



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-4-108-114>
УДК 541.183

Поступила 08.09.2022
Received 08.09.2022

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Co–Cr ДЛЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

П. Е. ЛУЩИК, И. В. РАФАЛЬСКИЙ, В. Т. МИНЧЕНЯ, Л. П. ДОЛГИЙ, А. В. ЗАБЛОЦКИЙ, А. Ю. КОРОЛЕВ,
Республиканское инновационное унитарное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ
«Политехник», г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: pavel@park.bntu.by

Представлены результаты исследований сплавов на основе системы Co–Cr для получения биосовместимых изделий медицинского назначения. Показано, что сплавы системы Co–Cr–W перспективны для изготовления коронарных и сосудистых малоразмерных стентов с высокой радиальной жесткостью конструкции. Обеспечение коррозионной стойкости материала является одним из общих требований, предъявляемых к имплантатам на основе системы Co–Cr. Основное влияние на коррозионную стойкость, биосовместимость и механические свойства коронарных и сосудистых имплантатов, подверженных повышенным циклическим нагрузкам, оказывают состояние и структура поверхности Co–Cr-сплава. Эффективными способами изменения структуры поверхности и повышения свойств Co–Cr-сплавов являются процессы термической обработки, в том числе в вакууме, механические и электрохимические методы поверхностной обработки.

Ключевые слова. Сплавы системы Co–Cr; имплантаты, сосудистые стенты, биосовместимость, термическая обработка, электрохимическая обработка.

Для цитирования. Лущик, П. Е. Структура и свойства сплавов на основе системы Co–Cr для биосовместимых изделий медицинского назначения / П. Е. Лущик, И. В. Рафальский, В. Т. Минченя, Л. П. Долгий, А. В. Заблоцкий, А. Ю. Королёв // Литийметаллургия. 2022. №4. С. 108–114. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-4-108-114>.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF Co–Cr ALLOYS FOR BIOCOMPATIBLE MEDICAL PRODUCTS

P. E. LUSHCHIK, I. V. RAFALSKI, V. T. MINCHENYA, L. P. DOLGI, A. V. ZABLITSKI, A. Yu. KOROLEV,
Science and Technology Park of BNTU “Polytechnic”, Minsk, Belarus, 24, Kolasa str.
E-mail: pavel@park.bntu.by

The results of studies of Co–Cr alloys for biocompatible medical products are presented. The article shows that alloys of Co–Cr–W system are promising for the manufacture of coronary and vascular small-sized stents with high radial rigidity of the structure. Ensuring the corrosion resistance of the material is one of the general requirements for implants of the Co–Cr alloys. The main influence on the corrosion resistance, biocompatibility and mechanical properties of coronary and vascular implants subjected to increased cyclic loads is exerted by the state and structure of the surface of the Co–Cr alloy. Effective ways to change the surface structure and improve the properties of Co–Cr alloys are heat treatment processes, including those in vacuum, mechanical and electrochemical methods of surface treatment.

Keywords. Alloys of the Co–Cr system, implants, vascular stents, biocompatibility, heat treatment, electrochemical treatment.

For citation. Lushchik P. E., Rafalski I. V., Minchenya V. T., Dolgi L. P., Zablitski A. V., Korolev A. Yu. Structure and properties of Co–Cr alloys for biocompatible medical products. *Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 4, pp. 108–114. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-4-108-114>.

Введение

Кобальт-хромовые сплавы являются в настоящее время широко используемыми биоматериалами для изготовления искусственных имплантатов, которые подвергаются повышенным циклическим нагрузкам (коронарные и периферические стенты, стенты для венозных шунтов, эндопротезы коленного сустава, зубные протезы и др.) благодаря их отличной коррозионной стойкости, механическим свойствам и биосовместимости [1, 2].

Используемые для хирургических имплантатов металлические материалы должны обеспечивать устойчивость к коррозии физиологическими жидкостями, обладать высокой прочностью

и пластичностью при максимально высоких физиологических нагрузках, и, наконец, они должны обладать высокой степенью биосовместимости в организме человека после их введения. Эти свойства могут быть достигнуты с помощью контролируемого процесса получения и последующей обработки имплантатов из сплавов на основе системы Co-Cr.

Основу кобальт-хромовых сплавов составляет кобальт (более 60 мас. %), обладающий высокими механическими характеристиками, а также хром (20–30 мас. %), вводимый наряду с другими легирующими элементами (Mo, W и др.) для придания сплаву твердости и повышения коррозионной стойкости [3]. На рис. 1 представлены диаграммы растяжения сплава системы Co-Cr (20 мас. %) в литом состоянии и после термической обработки при 750 °С в течение 60 мин с последующим охлаждением на воздухе (по данным работы [4]).

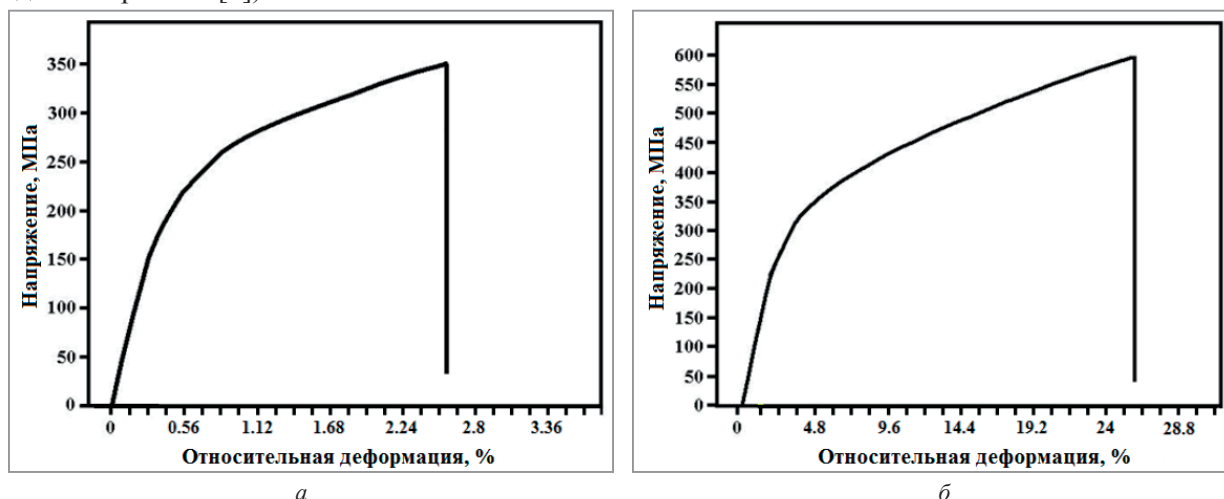


Рис. 1. Диаграммы растяжения сплава системы Co-Cr (20 мас. %) в литом состоянии (а) и после термической обработки (по данным работы [4]) (б)

Значения предела прочности при растяжении в кобальт-хромовых сплавах существенно увеличиваются с ростом значений относительной деформации, что позволяет при малых диаметрах и толщинах стента обеспечить требуемую радиальную жесткость конструкции хирургических имплантатов.

Наряду с высокими механическими свойствами и износостойкостью кобальт-хромовых сплавов важнейшей характеристикой изделий из них является шероховатость поверхности. Качество рабочей поверхности имеет важное значение для повышения их надежности и долговечности. Поверхность заготовок имплантатов из кобальт-хромовых сплавов, полученных ковкой, литьем, лазерной резкой, обычно подвергается предварительной обработке (термическая обработка, шлифование, дробеструйная обработка). Для финишной отделки поверхности медицинских изделий из кобальт-хромовых сплавов используются механические, электрохимические методы полирования или их сочетание. В ряде случаев сложная форма, малые размеры хирургических имплантатов, таких, как коронарные стенты, являются основными причинами невозможности обеспечения высокого качества поверхности с использованием механических способов обработки. В связи с этим наиболее качественное полирование изделий из кобальт-хромовых сплавов с достижением высокой однородности поверхности, удалением загрязнений, инородных включений, продуктов износа инструмента, образованных в результате предварительной обработки, достигается с применением электрохимического полирования [5, 6].

Методики изготовления и обработки Co-Cr-сплавов

Изготовление заготовок имплантатов осуществляли из сложнoleгированного сплава системы Co-Cr (Cr – 20,9 мас. %; W – 14,8; Ni – 10,5; Mn – 1,2; Fe – 0,63; Si – 0,24; C – 0,07; Co – остальное).

В качестве основного технологического оборудования для получения заготовок сосудистых имплантатов (стентов) из Co-Cr-сплавов применяли многофункциональную лазерную систему StarCut Tube Femto FX с электронным управлением для высокоточной резки тонкостенных трубчатых металлических материалов (рис. 2).

Термическую обработку Co-Cr-сплавов, применяемых для изготовления имплантатов, осуществляли с использованием вакуумных печей (рис. 3), обеспечивающих нагрев в заданном режиме материалов в вакууме до 10^{-5} бар.



Рис. 2. Установка высокоточной лазерной резки (а) и образцы стентов (б) из Co-Cr-сплавов после лазерной резки



Рис. 3. Вакуумные печи для термической обработки Co-Cr-сплавов:
а – индукционная вакуумная печь; б – камерная печь для отжига заготовок

Методика термической обработки заготовок из Co-Cr-сплавов, применяемых для изготовления сосудистых имплантатов, была разработана в соответствии с требованиями обеспечения параметров раскрытия стентов в широких диапазонах значений радиальной силы, давления и модуля упругости в зависимости от уникальных особенностей организма. Определение влияния параметров термической обработки на функциональные свойства изделий из Co-Cr-сплавов, применяемых для изготовления сосудистых имплантатов, осуществляли с использованием установки RX550/650 Machine Solutions, Inc. (рис. 4, а), которая обеспечивает возможность измерения и записи показателей радиальной жесткости и прочности, направленной наружу силы при расширении, а также реактивной силы во время сжатия радиально расширяющихся дренажных устройств.

Заготовки сосудистых имплантатов после отжига подвергали предварительной промывке в ультразвуковой ванне и химической очистке в кислотном растворе с последующей электрохимической обработкой при следующих параметрах: напряжение – 12В; плотность тока – 1,5–1,8 мА/мм² (рис. 4, б).

Окончательная очистка образцов сосудистых имплантатов включала промывку в дистиллированной воде с последующей обработкой в растворе соды (3–5 с) для удаления остатков кислотного раствора с поверхности заготовок после электрохимической обработки с последующей финишной обработкой в дистиллированной воде в УЗ-ванне.

Результаты и их обсуждение

На рис. 5 приведены зависимости радиальной силы от диаметра сжатия тестовых образцов стентов из Co-Cr-сплавов (длина – 35 мм, диаметр трубки – 2 мм, толщина стенки – 0,13 мм) до и после термообработки при температуре 1050 и 1150 °С (раскрытие стентов происходило на системе доставки Simeks 8x40 при давлении 10 бар).

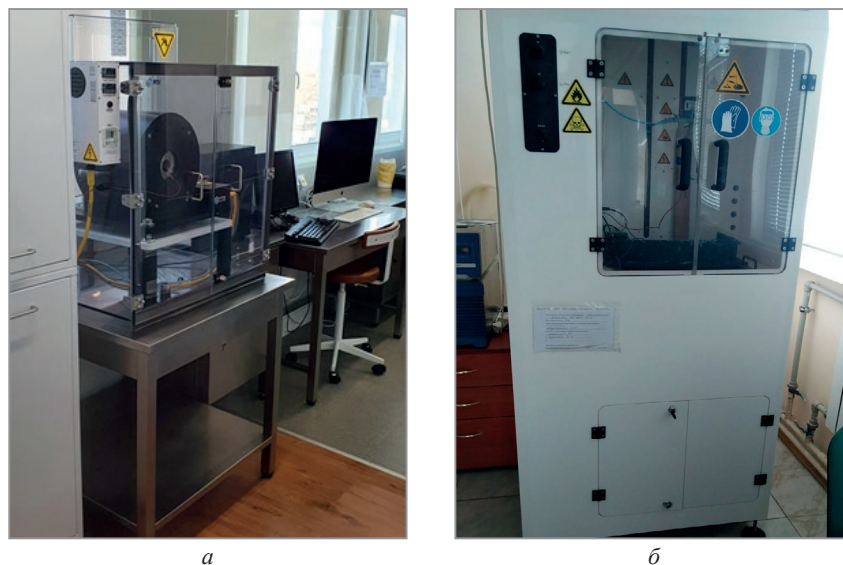
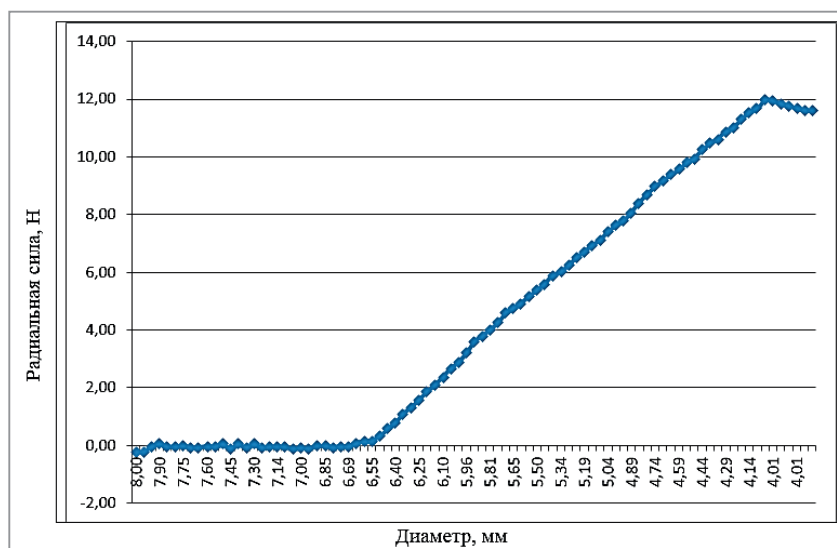
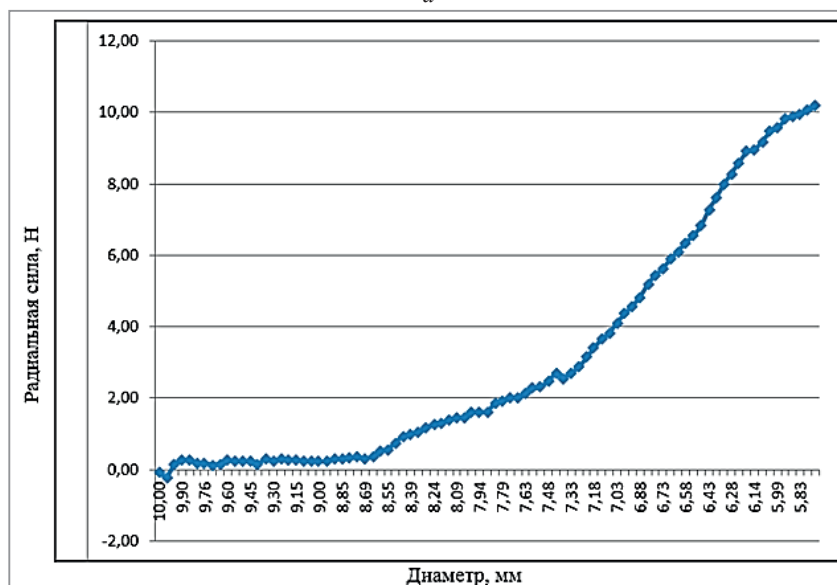


Рис. 4. Оборудование для определения механических свойств (а) и полирования поверхности (б) имплантатов, изготовленных из Co-Cr-сплавов



а



б

Рис. 5. Зависимость радиальной силы от диаметра сжатия сосудистых Co-Cr-стентов: а – без термической обработки; б – после отжига при 1150 °C

Как видно из рисунка, термическая обработка стентов из Co-Cr-сплавов приводит к существенному изменению радиальной жесткости конструкции стентов, с более пологим наклоном кривой деформации. Указанные особенности Co-Cr-сплавов позволяют регулировать размеры (изменять толщину стенки и диаметр) стента без ухудшения его радиальной устойчивости. Следует отметить, что в современной практике коронарорасширения доля артерий диаметром менее 2,7 мм составляет 30–40%, поэтому в кардиологии давно наметился спрос на стенты с более тонкими элементами ячеек [7]. В связи с этим имплантаты из Co-Cr-сплавов с более тонкими элементами представляют собой более гибкие структуры, что облегчает доставку стента в суженные сосуды.

Анализ морфологии и особенности формирования микрорельефа поверхности образцов сосудистых Co-Cr-имплантатов после термической и электрохимической обработки были изучены с помощью изображений, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа.

Результаты сканирующей электронной микроскопии представлены на рис. 6, 7. Установлено, что на поверхности Co-Cr-имплантатов (рис. 6), подвергнутых различным режимам термической (от 1050 до 1150 °C в вакууме) и электрохимической обработки, формируется микрорельеф с характерным ромбовидным рисунком зеренной структуры мозаичного типа (рис. 7), с различной кристаллографической ориентацией зерен твердых растворов на основе кобальта, включающими рассеянные микровключения интерметаллидов на основе Co-Cr-W (s-фазы), формирующимися при низкой концентрации углерода в сплаве и образующими точечные неровности микронных и субмикронных размеров на поверхности имплантата.

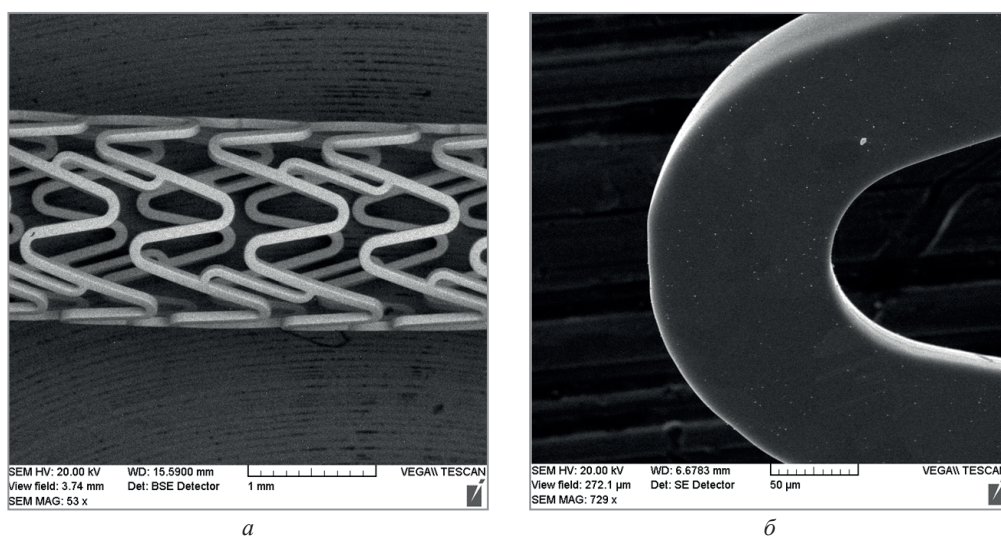


Рис. 6. Общий вид образца (а) и участок скругления (б) сосудистого Co-Cr-имплантата с наружным диаметром 1,8 мм и толщиной стенки 0,1 мм после термической и электрохимической обработки (SEM-изображение: а – от отраженных электронов; б – от вторичных электронов)

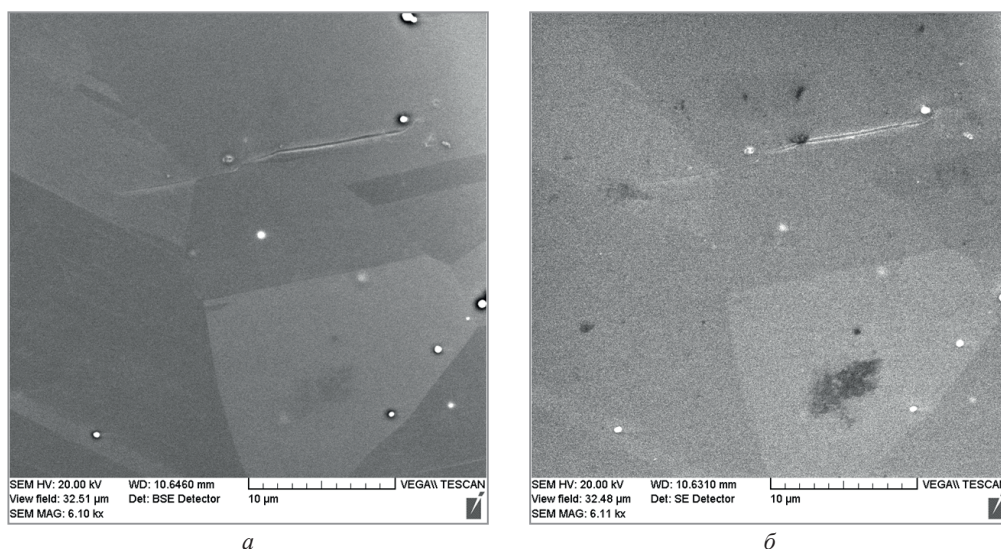


Рис. 7. Результаты сканирующей электронной микроскопии участка обработанной поверхности образца Co-Cr-имплантата после термической и электрохимической обработки (а – от отраженных электронов; б – от вторичных электронов)

Результаты исследований влияния различных режимов электрохимической обработки с использованием Co-Cr-стента с площадью поверхности 123 мм^2 показали, что при силе тока $0,2 \text{ А}$ съём материала за единственный цикл обработки составил около $0,95\%$, и при общем количестве циклов обработки, равном 40, съём материала составил около 37% . При этом установлено, что хорошее качество полировки поверхности достигается после $35\text{--}37\%$ съёма материала.

Результаты оптической микроскопии полученных образцов Co-Cr-сосудистых имплантов приведены на рис. 8, 9.

Установлено, что разработанные режимы термической и электрохимической обработки обеспечивают требуемое качество поверхности образцов. При этом оптимальным является процент съёма материала при электрохимической обработке (от 35 до 40 мас. \%). Для увеличения съёма больше 40 мас. \% требуется увеличение тока или увеличение времени (циклов) обработки, что приводит к появлению дефектов.

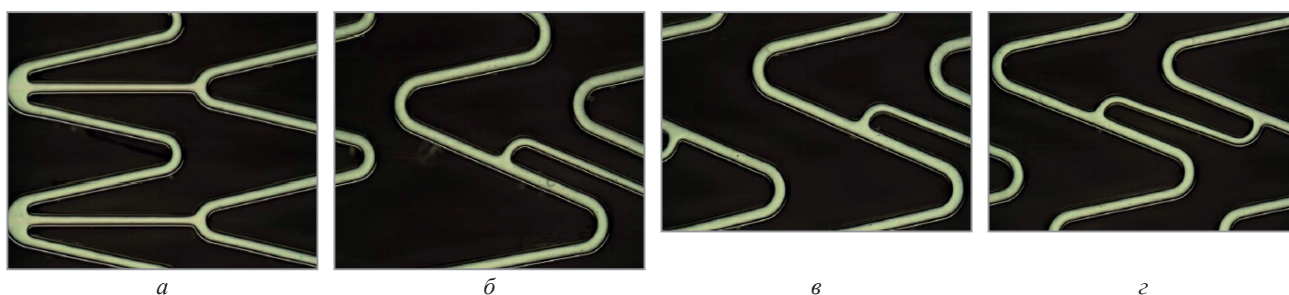


Рис. 8. Результаты оптической микроскопии образцов Co-Cr-сосудистых имплантов после термической (а, б – отжиг при 1050 °C ; в, з – отжиг при 1150 °C) и электрохимической обработки (съём материала с поверхности образцов $31,2 \text{ мас. \%}$)

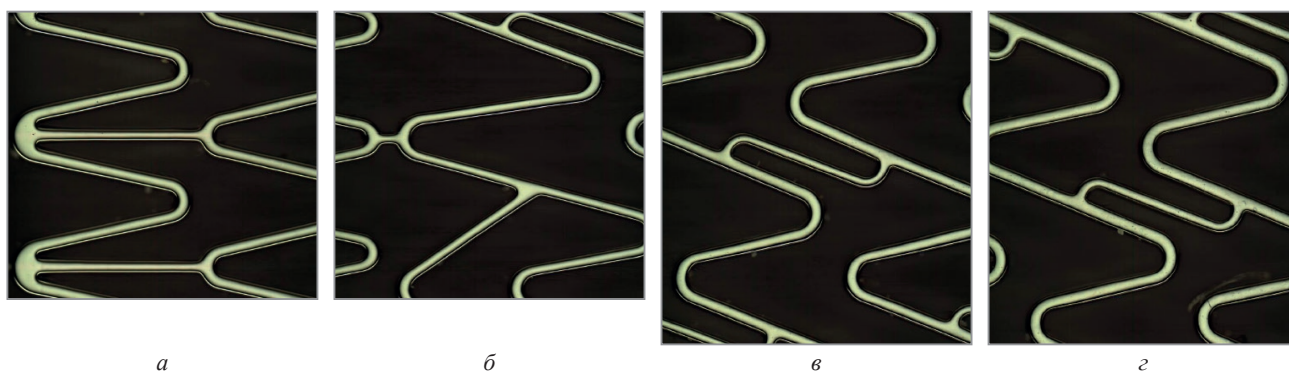


Рис. 9. Результаты оптической микроскопии образцов Co-Cr-сосудистых имплантов после термической (а, б – отжиг при 1050 °C ; в, з – отжиг при 1150 °C) и электрохимической обработки (съём материала с поверхности образцов $38,1 \text{ мас. \%}$)

Выводы

1. Установление основных закономерностей и факторов, определяющих процессы формирования и эволюции структуры поверхности металлических материалов на основе системы кобальт-хром, является актуальным направлением научных исследований, направленных на разработку эффективных технологий изготовления коррозионностойких сосудистых имплантов с высокими показателями биологической совместимости и механических свойств, путем применения комбинированных схем термической и электрохимической обработки материалов.

2. Применение сплавов системы Co-Cr-W перспективно для изготовления коронарных и сосудистых малоразмерных стентов с высокой радиальной жесткостью конструкции.

3. Обеспечение коррозионной стойкости, биосовместимости, высокой прочности и пластичности – одно из основных требований, предъявляемых к имплантатам из сплавов на основе системы Co-Cr.

4. Основное влияние на коррозионную стойкость, биосовместимость и механические свойства оказывают состояние и структура поверхности Co-Cr-сплава. Эффективными способами изменения структуры поверхности и повышения свойств Co-Cr-W-сплавов являются процессы термической обработки, в том числе в вакууме, и электрохимические методы поверхностной обработки.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект Т21УЗБГ-008 «Исследование механических свойств и биологической совместимости медицинских материалов на основе Co-Cr после термической и электрохимической обработки».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kassapidou, M.** Cobalt-chromium alloys in fixed prosthodontics in Sweden / M. Kassapidou, V.F. Stenport, L. Hjalmarsson [et al.] // *Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica*. 2017. Vol. 3. Iss. 1. P. 53–62.
2. **Минченя, В.** Высокие технологии на службе отечественной медицины / В. Минченя, Ю. Алексеев, И. Ольгомец [и др.] // *Наука и инновации*. 2018. № 5 (183). С. 21–23.
3. Surface properties and corrosion behavior of Co–Cr alloy fabricated with selective laser melting technique / Xianzhen Xin [et al.] // *Cell Biochem. Biophys.* 2013. Vol. 67. P. 983–990.
4. **Ramirez-Ledesma, A. L.** Effect of rapid solidification and heat treatment on Co-20 wt.% Cr alloy for biomedical applications / A. L. Ramirez-Ledesma, M. A. Aguilar-Mendez, R. A. Rodriguez-Diaz, J. A. Juarez-Islas // *Journal of Physics*. 2015. 5 p.
5. The effect of microstructure on the wear of cobalt-based alloys used in metal-on-metal hip implants / R. Varano [et al.] // *Proc. IME H. J. Eng. Med.* 2006. Vol. 220. Iss. 2. P. 145–159.
6. **Alvarez, E.** Surface Damage in Retrieved Total Knee Replacement Femoral Components / E. Alvarez. Clemson: Clemson Univ., 2012. 222 p.
7. **Папилов, И. И.** Материалы медицинских стентов: обзор / И. И. Папилов, В. А. Шкуропатенко, В. С. Шокуров [и др.]. Харьков: Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», 2010. 40 с.

REFERENCES

1. **Kassapidou M., Stenport V. F., Hjalmarsson L.** Cobalt-chromium alloys in fixed prosthodontics in Sweden. *Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica*, 2017, vol. 3, iss. 1, pp. 53–62.
2. **Minchenya V., Alekseev Y., Olgomec I.** Vysokie tehnologii na sluzhbe otechestvennoy mediciny [High technologies in the service of domestic medicine]. *Nauka i innovacii = Science and innovation*, 2018, no. 5 (183), pp. 21–23.
3. **Xianzhen Xin et. al.** Surface properties and corrosion behavior of Co–Cr alloy fabricated with selective laser melting technique. *Cell Biochem. Biophys*, 2013, vol. 67, pp. 983–990.
4. **Ramirez-Ledesma A. L., Aguilar-Mendez M. A., Rodriguez-Diaz R. A., Juarez-Islas J. A.** Effect of rapid solidification and heat treatment on Co-20 wt.% Cr alloy for biomedical applications. *Journal of Physics: Conference Series*, 2015. 5 p.
5. **Varano R. et. al.** The effect of microstructure on the wear of cobalt-based alloys used in metal-on-metal hip implants. *Proc. IME H. J. Eng. Med.*, 2006, vol. 220, iss. 2, pp. 145–159.
6. **Alvarez E.** *Surface Damage in Retrieved Total Knee Replacement Femoral Components*, Clemson, Clemson Univ. Publ., 2012, 222 p.
7. **Papirov I. I., Shkuratenko V. A., Shokurov V. S. et. al.** Materialy medicinskih stentov: obzor [Materials of medical stents: review]. *Harkov, Nacionalny Nauchny Centr "Harkovskiy fiziko-tehnicheskiy institut" = National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"* Publ., 2010, 40 p.