

СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Co-Cr ДЛЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ

П. Е. ЛУЩИК, канд. техн. наук, **И. В. РАФАЛЬСКИЙ**, канд. техн. наук, **В. Т. МИНЧЕНЯ**, канд. техн. наук, **А. Ю. КОРОЛЕВ** канд. техн. наук
РИУП «НТП БНТУ «Политехник»

Представлены результаты исследования сплавов на основе системы Co-Cr-W для получения биосовместимых изделий медицинского назначения. Показано, что сплавы системы Co-Cr-W перспективны для изготовления коронарных и сосудистых малоразмерных стентов со сложной геометрией и высокой радиальной жесткостью конструкции. Представлены результаты исследований процессов термической и электрохимической обработки Co-Cr-W сплавов с целью управления структурой поверхности и повышения свойств сплавов, предназначенных для изготовления хирургических имплантатов. Установлено, что формирующиеся при низкой концентрации углерода в Co-Cr сплаве и образующие точечные неровности микронных и субмикронных размеров на поверхности имплантата рассеянные микровключения интерметаллидов на основе Co-Cr-W с увеличением температуры отжига от 1000 °С после до 1150 °С частично растворяются в растворе на основе кобальта, при этом существенно уменьшаются размеры включений. Морфология включений интерметаллидов после отжига при 1150 °С характеризуется более округлым, близким к сферическому, типом.

Ключевые слова: сплавы системы Co-Cr, имплантаты, сосудистые стенты, биосовместимость, термическая обработка, электрохимическая обработка.

Co-Cr ALLOYS FOR BIOCOMPATIBLE MEDICAL PRODUCTS

P. E. LUSHCHIK, Ph. D. in Technical Sciences, **I. V. RAFALSKI**,
Ph. D. in Technical Sciences, **V. T. MINCHENYA**, Ph. D. in Technical Sciences, **A. Y. KOROLEV**, Ph. D. in Technical Sciences
Science and Technology Park of BNTU "Polytechnic"

The results of the study of alloys based on the Co-Cr-W system for obtaining biocompatible medical products are presented. It has been shown that alloys of the Co-Cr-W system are promising for the manufacture of coronary and vascu-

lar small-sized stents with complex geometry and high radial rigidity of the structure. The results of studies of the processes of thermal and electrochemical treatment of Co-Cr-W alloys are presented in order to control the surface structure and improve the properties of alloys intended for the manufacture of surgical implants. It has been established that scattered Co-Cr-W microinclusions of intermetallic compounds formed at a low carbon concentration in the Co-Cr alloy and forming point irregularities of micron and submicron sizes on the implant surface with an increase in the annealing temperature from 1000 °C after to 1150 °C partially dissolve in a cobalt-based solution, while the size of the inclusions is significantly reduced. The morphology of intermetallic inclusions after annealing at 1150 °C is characterized by a more rounded, close to spherical type.

Keywords: *alloys of the Co-Cr system, implants, vascular stents, biocompatibility, heat treatment, electrochemical treatment.*

Исследование и разработка эффективных методов получения и обработки сплавов на основе системы кобальт-хром, изучение основных закономерностей эволюции их структуры и механических свойств является в настоящее время одним из наиболее динамично развивающихся научных направлений. Актуальность этих исследований объясняется острой востребованностью сравнительно доступных, коррозионностойких и биосовместимых металлических материалов с высокими показателями механических свойств для изготовления ответственных изделий медицинского назначения, таких как имплантаты для коронарной и сосудистой хирургии [1].

В настоящее время для изготовления биоимплантатов широко используются различные металлические, полимерные, керамические и композиционные материалы, которые применяют в стоматологии, ортопедии, пластической и реконструктивной хирургии, офтальмологии, хирургии сердечно-сосудистой системы, нейрохирургии, иммунологии, гистопатологии, экспериментальной хирургии и ветеринарии [1–8]. Функционирование имплантатов осуществляется в различных биологических средах с разной физико-химической природой, и решение проблем их биохимического и механического взаимодействия с органическими тканями и костным материалом представляет собой сложную задачу междисциплинарных фундаментальных исследований на стыке металловедения и термической обработки материалов, физико-химических процессов и технологий

обработки поверхности сплавов, биологии и медицины. Надежность и долговечность биоимпланта определяется, прежде всего, показателями механических, трибологических, химических свойств и биологической совместимости материала. В случае частичной или полной потери работоспособности имплантата для восстановления функциональности системы обеспечения жизнедеятельности организма требуется повторное хирургическое вмешательство.

Выбор материала для изготовления имплантатов проводится в зависимости от назначения и функциональных требований с учетом комплексного влияния химического состава и структуры, состояния поверхности материала, его механических, трибологических, химических свойств и биологической совместимости [2]. Анализ публикаций, посвященных проблемам использования металлических материалов в медицинской практике, показывает, что сплавы на основе системы Co-Cr являются одними из наиболее перспективных для применения их при изготовлении элементов съемных протезов, высокопрочных тонких каркасных конструкций имплантатов, которые подвергаются повышенным циклическим нагрузкам (стенды коронарные и периферические, для венозных шунтов, эндопротезы коленного сустава, зубные протезы и др.) [3, 4].

Сплавы на основе системы Co-Cr имеют высокие значения механической прочности и пластичности, модуля упругости, износостойкости и коррозионной стойкости, превышающие показатели легированных сталей [2–6]. Помимо кобальта и хрома, эти сплавы, как правило, содержат легирующие добавки никеля, молибдена и других элементов. Несмотря на хорошие показатели механических свойств и коррозионную стойкость таких сплавов, считается, что при их взаимодействии с биологической средой живого организма в процессе коррозии выделяются токсичные соединения, что, в свою очередь, приводит к образованию раковых опухолей и другим негативным процессам в организме [7, 8]. Так, в работе [7] отмечается, что широко используемый для ортопедии сплав Co-29Cr-6Mo-1Ni (ASTM F75-92) содержит 1 мас.% Ni, а ионы Ni и Co приводят к аллергическим реакциям. Помимо этого, Ni является канцерогенным элементом и уменьшение его содержания в сплавах системы Co-Cr-Mo является одним из возможных направлений решения проблемы токсичности имплантатов из сплавов на основе кобальта.

Влияние основных и легирующих элементов кобальт-хромовых сплавов при коррозии имплантатов в организме человека представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние основных и легирующих элементов кобальт-хромовых сплавов на развитие негативных процессов в организме человека при коррозии имплантатов (по данным работ [7, 8])

Химический элемент	Проявляемый эффект
Кобальт	Анемия, препятствует усвоению железа в системе кровообращения, аллергические реакции
Хром	Язвы, поражение центральной нервной системы
Никель	Аллергические реакции, дерматиты, развитие опухолей
Ванадий	Общетоксичен
Алюминий	Эпилептические эффекты, болезнь Альцгеймера

Особенностью использования имплантатов на металлической основе является то, что даже при отсутствии злокачественных опухолей в непосредственной близости около самого биоимплантата существует вероятность их формирования в других частях организма вследствие массопереноса высвобожденных ионов сплава. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых и более безопасных составов металлических материалов для изготовления имплантатов, совершенствование методов их обработки, обеспечивающих более высокую коррозионную стойкость и биосовместимость по сравнению с существующими сплавами.

Повышение механических свойств и коррозионной стойкости Co-Cr сплавов можно обеспечить не только путем их дополнительного легирования, но также с помощью методов поверхностной обработки. Создание защитного слоя из TiN на поверхности изделий, используемых в стоматологии, по данным работы [9], позволяет повысить их коррозионную стойкость. Легирование Co-Cr сплавов некоторыми драгоценными металлами (золотом, платиной) также положительно влияет на коррозионную стойкость сплавов.

Существенное влияние на коррозионную стойкость и механические свойства Co-Cr сплавов оказывают процессы их термической обработки [10–12]. При отжиге сплава Co-Cr существенно увеличи-

ваются прочностные свойства с ростом значений относительной деформации, снижается твердость, повышается однородность структуры.

По данным работы [11] после термической обработки сплава системы Co-Cr-Mo (старение при 815 °С в течение 4 ч, растворение при 1120 °С в течение 1 ч) пластинчатые карбиды $M_{23}C_6$ принимали более округлую форму и частично растворялись в растворе кобальта. В процентном выражении изменение содержания карбидов повысилось с 9 до 1,76 % по объему при увеличении времени термической обработки до 6 ч. Однако, как показали результаты механических испытаний, длительное время термообработки на стадии растворения значительно снижает механические свойства, то есть предел прочности уменьшился с 745 до 611 МПа для 1 и 6 ч времени термической обработки, соответственно. Отмечено, что этот материал удовлетворяет требованиям биосовместимости, однако его механические свойства существенно зависят от химического состава и параметров процесса обработки, что приводит к противоречивым данным и несоответствию между результатами работ различных исследователей. Показано, что микроструктура сплава в литом состоянии состоит из дендритной матрицы раствора α -кобальта и вторичных карбидов типа $M_{23}C_6$, разделенных межзеренными границами, имеющими блочно-пластинчатую морфологию. Указанные карбиды, их размеры, характер распределения и морфология определяют механизмы формирования механической прочности сплава.

Результаты исследований влияния термической обработки на фазовые соотношения, микроструктуру и твердость сплавов Co-Cr, легированных молибденом, представлены в работе [12]. Сплавы Co-Cr-Mo, также известные как сплавы ASTM F75 (Co-28Cr-6Mo), состоят из (% , мас.) 58–69 % Co, 26–30 % Cr, 5–7 % Mo и других элементов. Приводятся данные о том, что в этой системе Co обеспечивает высокий модуль упругости, Cr – биосовместимость и коррозионную стойкость, образуя защитный слой оксида хрома (Cr_2O_3) на поверхности хирургического имплантата, в то время как Mo способствует повышению механических свойств. Механизм упрочнения сплавов Co-Cr, легированных молибденом, основан на упрочнении твердого раствора матрицы Co и дисперсионного упрочнения за счет образования карбидов $M_{23}C_6$. В соответствии с фазовой диаграммой Co-Cr хром имеет высокую растворимость в твердом ко-

бальте, эти элементы образуют твердые растворы с высоким содержанием Co (фаза γ -Co с кристаллической структурой FCC и фаза ε -Co с кристаллической структурой HCP). Фаза ε -Co тверже, чем фаза γ -Co, и улучшает механические свойства. Сообщается, что присутствие вольфрама в составе сплава стабилизирует фазу ε -Co в матрице.

Опыт использования сплава системы Co-Cr, легированных вольфрамом, показал, что при малых размерах и сложной геометрии коронарных стентов, возможно обеспечить их требуемую радиальную жесткость конструкции хирургических имплантатов [13].

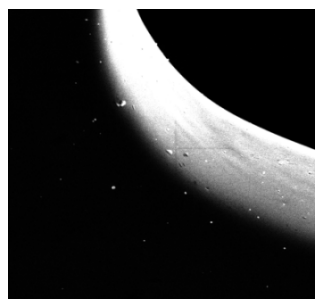
В настоящей работе изготовление заготовок сосудистых имплантатов (стентов) осуществляли с использованием системы лазерной обработки StarCut Tube Femto FX (ROFIN-BAASEL Lasertech GmbH & Co. KG, Германия) из тонкостенных трубок из сложнолегированного сплава системы Co-Cr (% мас.): Cr – 20,9; W – 14,8; Ni – 10,5; Mn – 1,2; Fe – 0,63; Si – 0,24; C – 0,07; Co – остальное) с наружным диаметром 1,8 и 2,8 мм, толщиной стенки 0,1 и 0,145 мм. Термическую обработку (отжиг) заготовок стентов осуществляли в вакуумной печи (давление до 10 бар) при температуре 1050 °C и 1150 °C.

При изготовлении коронарных и сосудистых имплантатов, подверженных повышенным циклическим нагрузкам, одной из важнейших характеристик является состояние их поверхностей. Сложная форма и малые размеры хирургических стентов являются основными проблемами обеспечения высокого качества поверхности с использованием механических способов обработки. Поэтому для поверхностной обработки стентов использовались электрохимические методы.

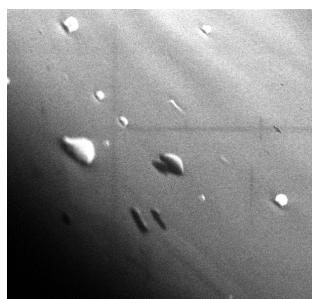
Заготовки сосудистых имплантатов после отжига подвергались предварительной промывке в ультразвуковой ванне и химической очистке (в растворе азотной 95,6 % и плавиковой кислот 4,4 %) с последующей электрохимической обработкой (ЭХО) в растворе соляной (4 %, мас.), серной кислот (8 %, мас.), этиленгликоля (88 %, мас.) при следующих параметрах: напряжение 12 В; плотность тока 1,5–1,8 мА/мм²; время единичного цикла обработки 8 с; количество циклов обработки 30–50. 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 ЭХО с последующей финишной обработкой в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне.

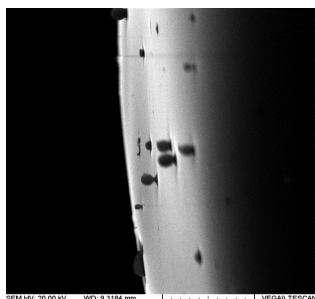
По результатам обработки процесса обработки Co-Cr имплантатов установлено, что формирующиеся при низкой концентрации углерода в Co-Cr сплаве и образующие точечные неровности микронных и субмикронных размеров на поверхности имплантата рассеянные микровключения интерметаллидов на основе Co-Cr-W (s-фаза) с увеличением температуры отжига от 1000 °C после до 1150 °C частично растворяются в растворе на основе кобальта, при этом существенно уменьшаются размеры включений. Морфология включений интерметаллидов после отжига при 1150 °C характеризуется более округлым, близким к сферическому, типом (рисунки 1, 2).



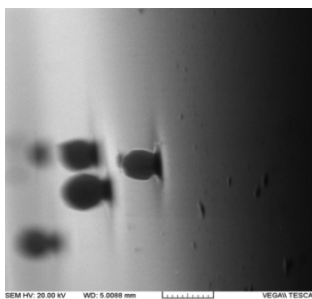
a



б



в



г

Рисунок 1 – Результаты сканирующей электронной микроскопии (от вторичных электронов) поверхности образца Co-Cr сосудистых имплантатов после термической обработки (отжига):

a, б – при 1000 °C; *в, г* – при 1050 °C

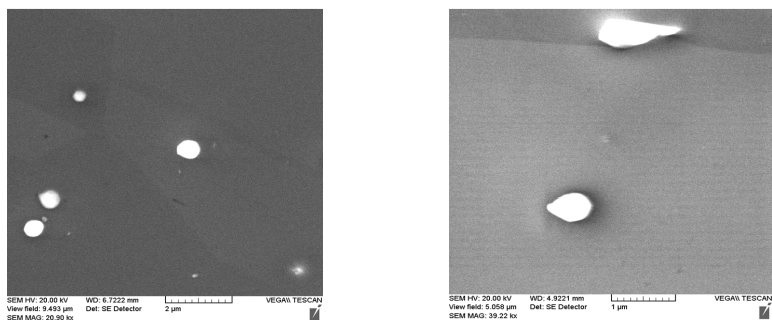


Рисунок 2 – Результаты сканирующей электронной микроскопии (от вторичных электронов) поверхности образца Co-Cr сосудистых имплантатов после термической обработки (отжига) (продолжение рисунка 1):
 д, е – при 1150 °С

Таким образом, процессы термической обработки Co-Cr-W сплавов в вакууме и электрохимические методы их поверхностной обработки являются эффективными способами изменения структуры поверхности и повышения свойств кобальт-хромовых сплавов, предназначенных для изготовления хирургических имплантатов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект T21УЗБГ-008 «Исследование механических свойств и биологической совместимости медицинских материалов на основе CoCr после термической и электрохимической обработки».

Список литературы

1. Niinomi, M. *Advances in Metallic Biomaterials: Processing and Applications* / M. Niinomi, T. Narushima, M. Nakai. – Springer, 2015. – 281 p.
2. **Материалы** медицинских стентов: обзор / И. И. Папиров [и др.]. – Харьков: Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», 2010. – 40 с.
3. **Cobalt-chromium** alloys in fixed prosthodontics in Sweden / M. Kassapidou [et al.] // *Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica*. – 2017. – Vol. 3, iss. 1. – P. 53–62.
4. **Высокие** технологии на службе отечественной медицины / В. Т. Минченя [и др.] // *Наука и инновации*. – 2018. – № 5. – С. 21–23.

5. 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.

6. Effect of rapid solidification and heat treatment on Co-20 wt. % Cr alloy for biomedical applications / A. L. Ramirez-Ledesma [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series* 582 (2015) 012009. doi:10.1088/1742-6596/582/1/012009. – 5 p.

7. Manivasagam, G. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention. – A Review / G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam // *Recent Patents on Corrosion Science.* – 2010. – No. 2. – P. 40–54.

8. Migration of corrosion products from modular hip prostheses. Particle microanalysis and histopathological findings / R. M. Urban [et al.] // *Journal Bone Joint Surgery.* – 1994. – Vol. 76-A, No. 9. – P. 1345–1359.

9. Reimann, L. Electrochemical and spontaneous passivation of the cocr alloy as corrosion protection / L. Reimann // *Applied Engineering Letters.* – 2017. – Vol. 2, No. 1. – P. 43–47.

10. Simulated Porcelain Firing of Co-Cr Alloy / V. Dave [et al.] // *Iranian Journal of Materials Science & Engineering.* – 2019. – Vol. 16, No. 4. – P. 36–42.

11. Influence of heat treatments on mechanical properties of a biocompatibility alloy ASTM F75 / Y. Bedolla-Gil [et al.] // *Revista Mexicana de Fisica.* – 2009. – Vol. 55, No. 1. – P. 1–5.

12. Yildirim, M. Effect of aging time on phase transformation, microstructure and hardness of Co-Cr-Mo alloys / M. Yildirim, A. Keles // *Selcuk University Journal of Engineering Science and Technology.* – March, 2019. – P. 146–153.

13. Microstructure, mechanical property and metal release of As-SLM CoCrW alloy under different solution treatment conditions / Yanjin Lu [et al.] // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials.* – 2016. – Vol. 55. – P. 179–190.

References

1. Niinomi, M. *Advances in Metallic Biomaterials: Processing and Applications* / M. Niinomi, T. Narushima, M. Nakai. – Springer, 2015. – 281 p.

2. Materialy medicinskih stentov: obzor [Materials of medical stents: review] / I. I. Papirov [et al.]. – Harkov: Nacionalny Nauchny Centr «Harkovskiy fiziko-tehnicheskii institute» Publ., 2010. – 40 p.

3. Cobalt-chromium alloys in fixed prosthodontics in Sweden / M. Kassapidou [et al.] // *Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica*. – 2017. – Vol. 3, iss. 1. – P. 53–62.

4. Vysokie tehnologii na sluzhbe otechestvennoy mediciny [High technologies in the service of domestic medicine] / V. T. Minchenya [et al.] // *Nauka i innovacii = Science and innovation*. – 2018. – No. 5. – P. 21–23.

5. 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.

6. Effect of rapid solidification and heat treatment on Co-20 wt. % Cr alloy for biomedical applications / A. L. Ramirez-Ledesma [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series* 582 (2015) 012009. doi:10.1088/1742-6596/582/1/012009. – 5 p.

7. Manivasagam, G. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention. – A Review / G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam // *Recent Patents on Corrosion Science*. – 2010. – No. 2. – P. 40–54.

8. Migration of corrosion products from modular hip prostheses. Particle microanalysis and histopathological findings / R. M. Urban [et al.] // *Journal Bone Joint Surgery*. – 1994. – Vol. 76-A, No. 9. – P. 1345–1359.

9. Reimann, L. Electrochemical and spontaneous passivation of the cocr alloy as corrosion protection / L. Reimann // *Applied Engineering Letters*. – 2017. – Vol. 2, No. 1. – P. 43–47.

10. Simulated Porcelain Firing of Co-Cr Alloy / V. Dave [et al.] // *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*. – 2019. – Vol. 16, No. 4. – P. 36–42.

11. Influence of heat treatments on mechanical properties of a biocompatibility alloy ASTM F75 / Y. Bedolla-Gil [et al.] // *Revista Mexicana de Fisica*. – 2009. – Vol. 55, No. 1. – P. 1–5.

12. Yildirim, M. Effect of aging time on phase transformation, microstructure and hardness of Co-Cr-Mo alloys / M. Yildirim, A. Keles // *Selcuk University Journal of Engineering Science and Technology*. – March, 2019. – P. 146–153.

13. Microstructure, mechanical property and metal release of As-SLM CoCrW alloy under different solution treatment conditions / Yanjin Lu [et al.] // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2016. – Vol. 55. – P. 179–190.

Поступила 19.10.2022

Received 19.10.2022