

## **Применение сплавов системы Co-Cr для производства изделий медицинского назначения**

Лущик П.Е., Рафальский И.В., Нисс В.С.  
Белорусский национальный технический университет

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 этого научного направления объясняется острой востребованностью сравнительно доступных, коррозионностойких и биосовместимых металлических материалов с высокими показателями механических свойств (прочности и пластичности) для изготовления ответственных изделий медицинского назначения, прежде всего сосудистых имплантатов для коронарной и сосудистой хирургии.

Для изготовления биоимплантатов широко применяют различные классы материалов, такие как металлы и сплавы, полимеры, керамические и композиционные материалы, которые широко применяют в стоматологии, ортопедии, пластической и реконструктивной хирургии, офтальмологии, хирургии сердечно-сосудистой системы, нейрохирургии, иммунологии, гистопатологии, экспериментальной хирургии и ветеринарии.

Сплавы на основе кобальта, легированные хромом, никелем и другими элементами, являются в настоящее время одними из наиболее востребованных современных материалов для изготовления биосовместимых изделий медицинского назначения. При этом выбор материала для изготовления биоимплантатов 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 [1].

Анализ источников информации, посвященных вопросам изучения металлических материалов медицинского назначения, показывает, что сплавы на основе системы Co-Cr имеют высокие значения механической прочности, модуля упругости, износостойкости и коррозионной стойкости, превышающие показатели нержавеющей стали [1-11]. Благодаря уникальному сочетанию высоких механических свойств и высокой коррозионной стойкости, которые комплексно обеспечивают кобальт и хром, эти сплавы широко применяют для изготовления элементов съемных протезов, высокопрочных тонких каркасных конструкций имплантатов. Тем не менее, одной из основных проблем применения Co-Cr сплавов является их коррозия в биологической среде (биокоррозия), при этом происходит высвобождение ионов металлов, образующих сплав, с последующей их миграцией к различным органам, которая вызывает различные неблагоприятные эффекты в организме [2, 3]. Таким образом, обеспечение коррозионной стойкости материала является одним из основных и общих требований, предъявляемых к имплантатам на основе системы Co-Cr.

Повышение коррозионной стойкости Co-Cr сплавов можно обеспечить путем их дополнительного легирования или с помощью методов поверхностной обработки. В работе [4] сообщается, что азотирование и создание защитного слоя TiN на поверхности изделий, используемых в стоматологии, позволил получить положительные результаты и повысить их коррозионную стойкость. Легирование Co-Cr сплавов драгоценными металлами (золотом, платиной) положительно влияет на их коррозионную стойкость, тогда как добавление палладия вызывает ее ухудшение. Кроме указанных способов, существенное влияние на коррозионную стойкость и механические свойства Co-Cr сплавов оказывают процессы их термической обработки [5]. Отжиг сплава Co-Cr гомогенизирует структуру и снижает твердость, что может снизить его устойчивость к коррозии.

Одними из наиболее широко используемых составов Co-Cr сплавов для изготовления изделий медицинского назначения являются сплавы, легированные молибденом. В работе [6] указывается, что сплавы на основе системы Co-Cr-Mo широко используются в ортопедии и стоматологии из-за своей высокой биосовместимости и коррозионной стойкости благодаря образованию хромита в поверхностном слое имплантата. Термическая обработка оказывает существенное влияние на микроструктуру и механические свойства сплава системы Co-Cr-Mo (ASTM F-75): пластинчатые карбиды  $M_{23}C_6$  принимают более округлую форму и частично растворяются в растворе во время термообработки (в процентном выражении с 9 до 1,76 % по объему) при увеличении времени термической обработки с 0 до 6 часов, соответственно [6]. Детально исследовано влияние термической обработки на фазовые соотношения, микроструктуру и твердость сплавов Co-Cr, легированных молибденом в работе [7]. Механизм упрочнения сплавов Co-Cr, легированных молибденом, основан на упрочнении твердого раствора матрицы Co и дисперсионного упрочнения за счет образования карбидов  $M_{23}C_6$ . Согласно бинарной фазовой диаграмме Co-Cr, хром имеет высокую растворимость в твердом кобальте, эти элементы образуют твердые растворы с высоким содержанием Co: фаза  $\gamma$ -Co с кристаллической структурой FCC и фаза  $\epsilon$ -Co с кристаллической структурой HCP. Фаза  $\epsilon$ -Co тверже, чем фаза  $\gamma$ -Co, и улучшает механические свойства. Сообщается, что присутствие W в составе сплава стабилизирует фазу  $\epsilon$ -Co в матрице.

Для имплантатов коронарной и сосудистой хирургии (стентов) важно обеспечить не только высокую прочность, но и пластичность сплава. Для изготовления стентов могут использоваться различные коррозионностойкие материалы: нержавеющая сталь (типа 316L), сплавы на основе титана, тантала, платиноиридиевые сплавы, различные виды полимеров. Для коронарных стентов, из-за их миниатюрности, наиболее подходящими являются сплавы на основе кобальта и хрома в виду их высокой прочности и пластичности, что позволяет уменьшать толщину стоек стента до 0,1 мм. Это значительно снижает частоту послеоперационных рестенозов [8].

В работе [9] сообщается, что пластичность Co-Cr сплавов можно улучшить легированием никелем. Однако при этом же указывается, что следует избегать легирования сплавов Co-Cr никелем, поскольку Ni является фактором риска аллергии на металл в организме человека (табл. 1). Разработка сплавов Co-Cr без легирующих добавок никеля, обладающих высокой прочностью и высокой пластичностью, является актуальной задачей и предметом исследований.

Накоплен положительный опыт использования сплава системы Co-Cr-W для получения образцов коронарных стентов [8]. В качестве исходной заготовки для получения стентов применялись тонкостенные трубки с толщиной стенки от 0,11 мм до 0,16 мм и наружным диаметром от 1,4 мм до 2,8 мм из кобальт-хромового сплава по стандартам ASTM F 90 и ISO 5832-5. Сплавы системы Co-Cr-W обладают высокими механическими свойствами, что позволяет при малых диаметрах и толщинах стента обеспечить радиальную жесткость конструкции. В ряде случаев для исследований применялся сплав в холоднотянутом состоянии после предварительного отжига в вакууме при 1050 °C.

При изготовлении коронарных и сосудистых имплантатов, подверженных повышенным циклическим нагрузкам, одной из важнейших характеристик является состояние их поверхностей. Традиционные процессы финишной отделки поверхности имплантатов из кобальт-хромовых сплавов основаны на механических и электрохимических методах [9-10]. В работе [9] указывается, что сложная форма, малое сечение, размеры и низкая жесткость коронарных стентов являются основными причинами невозможности обеспечения высокого качества поверхности с использованием механических способов обработки. Поэтому поверхностной обработки стентов применяются электрохимические методы с различными электрическими режимами: с использованием постоянного тока и импульсов микросекундной длительности. Применение импульсного тока позволяет добиться существенного повышения эффективности процесса ЭХП, когда за счет локализации анодного растворения скорость сглаживания микронеровностей обрабатываемой поверхности, отнесенная к общему съему металла, значительно возрастает.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Niinomi, M. *Advances in Metallic Biomaterials: Processing and Applications* / M. Niinomi, T. Narushima, M. Nakai. – Springer, 2015. – 281 p. {Ортопедия и стоматология: Co-Cr-Mo, Ti сплавы, керамика}
2. Manivasagam, G. *Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review* / G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam // *Recent Patents on Corrosion Science*. – 2010. – No. 2. – PP. 40–54.
3. Urban, R.M. *Migration of corrosion products from modular hip prostheses. Particle microanalysis and histopathological findings* / R.M. Urban, J.J. Jacobs, J.L. Gilbert, J.O. Galante // *Journal Bone Joint Surgery*. – 1994. – Vol. 76-A, No. 9. – PP.1345–1359.
4. Reimann, L. *Electrochemical and spontaneous passivation of the cocr alloy as corrosion protection* / L. Reimann // *Applied Engineering Letters*. – 2017. – Vol. 2, No. 1. – pp. 43–47.
5. Dave, V. *Simulated Porcelain Firing of Co-Cr Alloy* / V. Dave, R. Kotian, P. Madhyastha [et al.] // *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*. – 2019. – Vol. 16, No. 4. – PP. 36-42.
6. Bedolla-Gil, Y. *Influence of heat treatments on mechanical properties of a biocompatibility alloy ASTM F75* / Y. Bedolla-Gil, A. Juarez-Hernandez, A. Perez-Unzueta [et al.] // *Revista Mexicana de Fisica*. – 2009. – Vol. 55, No. 1. – PP. 1–5.
7. 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. – PP. 146–153.
8. Нисс, В. С. *Разработка технологии получения коронарных стентов лазерной резкой и электрохимической полировкой* / В. С. Нисс, В. В. Гавриленко // *Современные технологии для заготовительного производства [Электронный ресурс]: сборник научных работ Республиканской научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных работников, докторантов и аспирантов МТФ БНТУ (проводится в рамках 74-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных работников, докторантов и аспирантов БНТУ), 14 апреля 2021 г.* / сост. А. П. Бежок. – Минск: БНТУ, 2021. – С. 71-74.
9. Yoda, K. *Effects of chromium and nitrogen content on the microstructures and mechanical properties of as-cast Co–Cr–Mo alloys for dental applications* / K. Yoda, Suyalatu, A. Takaichi [et al.] // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – No. 8. – PP. 2856–2862.
10. Алексеев, Ю.Г. *Электрохимическое полирование матричных стентов из стали 316LVM с использованием микросекундных импульсов* / Ю.Г. Алексеев, А.Ю. Королёв, В.С. Нисс [и др.] // *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук*. – 2021. – Т. 66, № 2. – С. 161–168.