

УДК 669.295:615.46

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

©2002 г. А.А. Ильин, С.В. Скворцова, А.М. Мамонов, В.Н. Карпов

*«МАТИ» — Российский государственный технологический университет
им. К.Э. Циолковского, Москва**E-mail: bmtci@operamail.com; AAIlyin@rambler.ru**Поступила в редакцию 10 февраля 2002 г.*

Изложены принципы комплексного подхода к решению материаловедческих, технологических, конструкторских и медико-биологических проблем при проектировании, производстве и применении имплантатов. Подробно рассмотрены материаловедческие аспекты выбора металлических материалов для эндопротезов тазобедренного сустава. Показаны преимущества титановых сплавов для изготовления ответственных узлов эндопротезов по химическим, биологическим и механическим свойствам. Приведены примеры использования новых технологий изготовления и обработки компонентов эндопротезов из титановых сплавов для кардинального повышения их износостойкости в парах трения с неметаллическими материалами и сопротивления усталости. Обоснован выбор отечественных титановых сплавов для имплантатов, в частности сплава BT20, как перспективной альтернативы сплаву Ti-6Al-4V и другим зарубежным сплавам.

Вопрос об оптимальном выборе металлических материалов для изготовления компонентов имплантатов, в частности эндопротезов, до настоящего времени остается открытым и вызывает принципиальные дискуссии как среди медицинских работников, так среди разработчиков (технологов, материаловедов, конструкторов) и производителей.

Причина, по нашему мнению, заключается в отсутствии комплексного подхода к проблеме выбора материала. Достаточно часты случаи, когда по одному или нескольким свойствам, необходимым для конкретного имплантата, какой-либо рассматриваемый материал уступает «конкурентам», и от его применения отказываются, несмотря на значительные преимущества по другим качествам.

Сравнение важности для результата операции самих этих качеств, определяемых в основном физико-химической природой материала (например, коррозионной стойкости, токсичности, модуля упругости и др.), по-видимому, всегда будет дискуссионным моментом. Оценка же ряда свойств материала имплантата, определяемых в значительной мере технологией его изготовления и конструкцией (например, износостойкости, сопротивления усталости и др.), могут и должны посто-

янно корректироваться с учетом возможностей новых технологий обработки материалов.

В итоге выбор материалов имплантатов не может осуществляться оптимальным образом вне комплексного подхода к проблемам материаловедения, проектирования конструкции, технологии производства и применения без учета экономических и социальных аспектов производства и реализации продукции.

Результатом именно такого комплексного подхода является система биологически и механически совместимых имплантатов (БМСИ), разработанная в инженерно-медицинском центре «МАТИ-Медтех».

Система БМСИ — это новая идеологическая концепция, позволяющая проектировать, производить и применять биологически и механически совместимые имплантаты и основанная на сочетании принципов биологической совместимости имплантата и адекватности его механического поведения поведению здорового человеческого органа, для протезирования или укрепления которого предназначен данный имплантат. Система БМСИ предусматривает ряд взаимосвязанных принципов, в числе которых: выбор материала;

Титану и сплавам на его основе коррозионную стойкость придают образующиеся на поверхности оксиды. Причем пассивация поверхности легко происходит при комнатной температуре в нормальных и щелочных средах. После имплантации металлические конструкции находятся в агрессивной биологической среде, которая характеризуется присутствием ионов хлора и протеинов во внеклеточной жидкости. Величина рН такой среды оценивается как 7,4 [7].

Коррозионную стойкость металлов и сплавов иногда оценивают, сравнивая стационарный потенциал ($U_{ст}$) и потенциал пробоя ($U_{пр}$), при котором полностью теряется пассивность поверхностного слоя (табл. 1). Для нержавеющей стали оба потенциала одинаковы ($U_{ст} = U_{пр}$), что свидетельствует о склонности к питтинговой коррозии. Например, на удаленных из организма пластинах из нержавеющей стали, используемых при лечении переломов, в 90% случаев обнаруживается интенсивное питтингообразование [8].

Таблица 1

Значения стационарного потенциала ($U_{ст}$) и потенциала пробоя ($U_{пр}$) для основных имплантируемых металлов и сплавов (рН 7,4) [9]

Материал	$U_{ст}$, В	$U_{пр}$, В
Сталь 316L	0,30—0,50	0,40—0,48
Сплавы Co-Cr-Mo	0,50	0,87
Ti	0,37	9,00
Сплав Ti-6Al-4V	0,23	25,00

Для кобальтовых сплавов на основе системы Co-Cr-Mo стационарный потенциал ниже потенциала пробоя, т.е. разрушение оксидной пленки маловероятно, хотя и возможно в некоторых случаях. Для титана и наиболее широко используемого титанового сплава Ti-6Al-4V потенциал пробоя превышает стационарный в десятки раз (табл. 1), т.е. запас надежности титановых сплавов по коррозионной стойкости значительно выше, чем у сталей и кобальтовых сплавов.

В биологической среде, в которой материал находится после имплантации, никогда не создаются условия, при которых достигается $U_{пр}$. Электрохимические измерения *in vivo*, т.е. в живом организме, показали [10], что для нержавеющей сталей, титановых и

кобальтовых сплавов плотность коррозионного тока лежит в пределах нескольких нА/см². Иными словами, в условиях контакта с биологическими тканями эти материалы можно рассматривать, как коррозионно-стойкие биоматериалы, если нет каких-либо других дополнительных воздействий на поверхность имплантата.

Однако высокая коррозионная стойкость — необходимое, но недостаточное условие биосовместимости материала. Важными характеристиками являются также токсичность продуктов коррозии и их подвижность в организме человека. В нержавеющей стали и кобальтовых сплавах содержится достаточно большое количество (десятки процентов) таких элементов, как Co и Ni. Не связанные в стабильные оксиды атомы Co и Ni легко ионизируются и распространяются в биологической среде. Это не только приводит к повышению концентрации ионов металлов вблизи имплантата, но очень часто является причиной нарушения питания тканей на границе раздела с имплантатом и, как следствие, вызывает его нестабильность, а также сопровождается миграцией ионов металлов по всему организму [9].

Титан и его сплавы мало ионизируются в биологических средах, а продукты коррозии нетоксичны. По заключению международной комиссии ООН титан и его сплав Ti-6Al-4V еще в 1986 г. были признаны нетоксичными [4]. Сплав Ti-6Al-4V вообще является основным сплавом, на основе которого различные фирмы создают материалы для изготовления силовых компонентов эндопротезов. Однако в некоторых исследованиях [11—13] сообщалось о возможности накопления ионов ванадия в тканях органов человека, значительно отдаленных от имплантата. И хотя факты обнаружения повышенного содержания ионов ванадия в организме людей, которым был имплантирован элемент из сплава Ti-6Al-4V, не имели системного характера, а само превышение было незначительным по сравнению с допустимым, во многих странах в 80-е годы прошлого века велись исследования с целью замены ванадия менее токсичными легирующими элементами [11]. Так, появились сплавы Ti-6Al-7Nb в Швейцарии [12], Ti-5Al-2,5Fe в Германии [13]. В настоящее время наряду со сплавом Ti-6Al-4V они внесены в международный стандарт [6], определяющий круг спла-

Механические свойства* биологических тканей и материалов имплантатов, применяемых в ортопедии [6, 17, 18]

Материал	E , ГПа	σ_B , МПа	σ_{-1} , МПа
Кортикальная кость	15—20	115—130	а) $\sigma_{-1} = \sigma_B$ в организме б) 20—25 мертвая кость
Спонгиозная кость	0,4—1,0	4—6	а) $\sigma_{-1} = \sigma_B$ в организме б) 3—5 мертвая кость
Костный цемент	2—3	50—60	8—10
Ti-сплавы (деформированные)	100—110	800—1100	400—550
Co-сплавы (деформированные и литые)	200—230	670—1500	200—550
Различные марки нержавеющей стали	200	465—1050	250—415

* E — модуль упругости; σ_B — временное сопротивление (при растяжении); σ_{-1} — предел выносливости на базе 10^7 циклов.

Таким образом, способность к самопассивации титана и его сплавов в биологических средах, сделавшая их одними из самых перспективных для имплантации, не исключает серьезных проблем при их применении в конструкциях, работающих в условиях трения и фреттинг-коррозии. Отмеченных неприятностей можно избежать, во-первых, если использовать титановые сплавы в конструкциях, элементы которых не имеют значительных перемещений один относительно другого или относительно костных структур, а во-вторых, если создавать на базе титановых сплавов новые материалы, поверхностная структура которых обеспечивает высокие антиэрозионные и антикоррозионные свойства. Последнее достаточно просто решается применением современных технологий оксидирования [19] или азотирования¹ [20].

На фигуре показаны поляризационные кривые образцов из титановых сплавов со специальной градиентной микроструктурой, полученной по оригинальной технологии ионного азотирования. Как видно из экспериментальных результатов, создание специальной поверхностной микроструктуры существенно увеличивает антикоррозионную способность поверхности, делая ее практически инертной в биологических средах. Наряду

с этим резко повышается эрозионная устойчивость поверхности образцов из титановых сплавов, что позволяет избежать развития фреттинг-коррозии компонентов эндопротезов при их работе в парах трения с СВМПЭ (табл. 3) или костным цементом² [16, 19].

Наряду с биологической совместимостью материал имплантата должен обеспечивать и наибольшую механическую совместимость. Последнее обычно достигается конструктивными особенностями имплантатов и применением материалов с модулем упругости, максимально близким к модулю упругости костных структур и костного цемента. Однако известно, что с уменьшением модуля упругости понижаются и прочностные характеристики материалов, в том числе и усталостная прочность. Поэтому для имплантатов, работающих в условиях знакопеременных нагрузок, усталостная прочность должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить безотказную работу имплантата в течение длительного времени (иногда в течение десятков лет). Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе материала имплантата, тем более что в отличие от материалов имплантатов биологические ткани имеют свойство восстанавливать свою структуру в процессе жизнедеятельности, поэтому их предел выносливости приблизительно ра-

¹ Смотри также статью А.А. Ильина, С.Я. Белофена, С.В. Скворцовой и др. «Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов» настоящего номера.

² См. сноску 1.

Механические свойства титановых сплавов

Сплав (марка, состояние)	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	σ_{-1} , МПа
Ti-6Al-4V (BT6) (деформированный, плита)	850	950	10	500
Ti-6Al-4V (BT6Л) (литье+ВГО)	740	790	6	280
Ti-6Al-4V (BT6Л) (литье+ВГО+ТВО)	960	1030	12	480
Ti-6Al-1V-1Mo-2Zr (BT20) (деформированный, плита)	900	1100	6	420
Ti-6Al-1V-1Mo-2Zr (BT20Л) (литье+ВГО)	860	910	10	320
Ti-6Al-1V-1Mo-2Zr (BT20Л) (литье+ВГО+ТО)	890	950	12	380
Ti-6Al-1V-1Mo-2Zr (BT20Л) (литье+ВГО+ТВО)	950	1020	12	520
Ti-5Al (BT5) (деформированный, плита)	750	820	14	400
Ti-5Al (BT5) (литье+ВГО)	735	720	6,2	270
Ti-5Al (BT5) (литье+ВГО+ТВО)	800	860	10	350

Примечание. ВГО – высокотемпературная газостатическая обработка; ТВО – термоводородная обработка; ТО – термическая обработка.

торый имеет не только лучшую, чем у сплава BT6 (Ti-6Al-4V), биосовместимость, но и достаточно высокий комплекс механических свойств (табл. 4). Кроме того, российский сплав BT5 (Ti-5Al), который не содержит токсичных легирующих компонентов, в деформированном состоянии может обеспечить необходимый для некоторых изделий уровень кратковременной и усталостной прочности (табл. 4). Проблема прочности вообще снимается, если полуфабрикаты или готовые изделия подвергнуть ТВО [24]. Дисперсная микроструктура, формирующаяся в результате применения ТВО, позволяет обеспечить необходимый для силовых компонентов эндопротезов уровень кратковременной и усталостной прочности даже фасонных отливок как из сплава BT6Л (Ti-6Al-4V), так и BT20Л и BT5Л.

Таким образом, проведенный анализ показал, что на основе большой группы титановых сплавов путем применения современных технологий управления фазовым составом и микроструктурой можно получить ма-

териалы с высоким уровнем прочностных свойств, высокой стойкостью к коррозии и эрозии при работе в биологических средах и при знакопеременных нагрузках. Это открывает новые перспективы применения материалов на основе титана для изготовления медицинских имплантатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вильямс Д.Ф., Роуф Р. Имплантаты в хирургии: Пер. с англ. М.: Медицина, 1978. 552 с.
2. Poss P., Brick G.M., Wright R.J. Prostheses: materials, design and strategies for implant fixation // Orthop. knowledge updates 3. 1990. P.185—200.
3. Ventzke V., Torster F. Biologisch verträgliche Werkstoffe in der Medizintechnik und Endochirurgie — Liteeraturrecherche // GKSS — Forschungszentrum Geesthacht GmbH. Geestacht, 1997. 49 с.
4. Титан: совместное издание программы ООН по окружающей среде: Пер. с англ. М.: Медицина, 1986.
5. Nillert H.G., Broback L.G. Crevice corrosion of cemented titanium alloy stems in total hip replacements // Clin. Orthop. Relat. Res. 1996. № 333. P. 51—75.
6. International standard. ISO. 5832.
7. Zhuo Cai, Hiroshi Nakajima. In vitro corrosion resistance of titanium made using different fabrication methods // Biomaterials. 1999. V. 20. P.183—190.