

Применение титана и его сплавов в медицине

А. А. Ильин, С. В. Скворцова, А. М. Мамонов, В. Н. Карпов, О. А. Поляков

Эта статья посвящена одному из самых актуальных аспектов медицинского применения титана и сплавов на его основе — их использованию в качестве материала для изготовления имплантируемых на длительный срок конструкций различного функционального назначения. Имплантация, в частности эндопротезирование, является одним из самых эффективных и высокотехнологичных методов лечения травм и заболеваний опорно-двигательного аппарата и других систем человеческого организма. Однако вопрос об оптимальном выборе металлических материалов для изготовления 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.

Этот вопрос, на наш взгляд, не может найти удовлетворительного решения вне комплексного подхода к проблемам материаловедения, проектирования конструкции, технологии производства и применения, а также к экономическим и социальным аспектам производства и реализации продукции.

Это подтверждается хотя бы тем фактом, что целый ряд свойств материала, определяющих успешность его применения (например, износостойкость, сопротивление усталости, прочность и др.), зависит не только от его физико-химической природы, но и от технологии получения и обработки, условий функционирования в организме, особенностей взаимодействия со структурами организма и т. д. Поэтому критерии выбора материалов для имплантатов должны постоянно корректироваться с учетом преимуществ новых технологий обработки, новых конструкторских идей, результатов биомеханических и других исследований, опыта клинического использования существующих конструкций.

Результатом такого комплексного подхода стала система БМСИ, разработанная в инженерно-медицинском центре "МАТИ-Медтех" МАТИ — Российского государственного технологического университета им. К. Э. Циолковского. Система БМСИ представляет собой систему взаимосвязанных принципов проектирования, производства и применения биологически и механически совместимых имплантатов. Она основана на сочетании биологической совместимости материала с адекватностью механического поведения имплантата механическому поведению здорового элемента организма человека. Систему БМСИ составляют следующие принципы: выбор материала; разработка конструкции; разработка технологии производства изделия; применение комплекса испытаний материалов и изделий; оптимизация технологии применения изделий в медицинской практике.

Подробный анализ каждого из перечисленных принципов и их взаимосвязи является предметом отдельных обзоров и статей. В настоящей работе будет проведен анализ выбора материалов для имплантатов. Прежде всего будут рассмотрены материалы, применяемые для изготовления компонентов эндопротезов тазобедренного сустава. Биомеханика тазобедренного сустава делает его прекрасным объектом анализа, так как к материалам, применяемым для изготовления компонентов эндопротезов, предъявляются требования не только биологической и механической совместимости, но и высокого (десятки лет) ресурса работы в условиях знакопеременных циклических нагрузок и трения.

Основным требованием к материалу имплантата, сразу ограничивающим возможности выбора, является его биологическая совместимость или, по крайней мере, биологическая инертность. Последняя непосредственно связана с коррозионной стойкостью. По коррозионным свойствам наиболее пригодными для изготовления имплантатов являются материалы, по химическому составу сходные с биологическими тканями. В частности, для элементов скелета такими материалами могут являться гидроксипатит или углеродсодержащие материалы, способные взаимодействовать с костными структурами и замещать их [1]. К этой же группе относятся материалы на основе различных химических соединений металлов с неметаллами: оксиды, карбиды, нитриды, в том числе различные виды керамики [2]. Однако эти материалы имеют низкие конструкционные свойства, и поэтому имплантаты чаще всего изготавливаются из материалов на основе металлов и сплавов.

С другой стороны, металлы и сплавы наиболее подвержены коррозии. По характеру взаимодействия продуктов коррозии с биологическими тканями все металлы могут быть разделены на три группы: 1) Cr, Co, Ni, V — биологически несовместимые (токсичные); 2) Fe, Mo, Al — условно биосовместимые (через капсулу из соединительной ткани); 3) Ti, Zr, Nb, Ta, Pt — биосовместимые (инертные) [3].

Однако с учетом других требований (высокий комплекс механических свойств, удовлетворительная технологичность и сравнительно невысокая стоимость) наиболее широкое применение для изготовления имплантатов нашел титан и его сплавы [4]. Обладая целым рядом необходимых для изготовления имплантатов физико-химических и механических свойств, титан и его сплавы имеют и ряд недостатков, которые не позволили им полностью вытеснить стали и сплавы на основе кобальта в качестве материалов для имплантатов [2]. В частности, титан и его сплавы плохо работают в парах трения. Поэтому их необдуманное применение для изготовления компонентов эндопротезов, работающих в парах трения "головка бедренного компонента — вкладыш из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ)" или "ножка бедренного компонента — цементная мантия", привело к целой серии повторных операций в клиниках Европы [5] и существенно понизило шансы титана и его сплавов стать основными материалами для изготовления имплантатов. В настоящее время стали и кобальтовые сплавы достаточно широко используются для изготовления имплантатов, несмотря на то что по биосовместимости они значительно уступают титану и его сплавам. Составы сталей и кобальтовых сплавов, разрешенных к имплантации, приведены в международных стандартах [6].

Биосовместимость материалов имплантатов оценивают по двум основным параметрам: коррозионной стойкости и токсичности. Коррозионную стойкость сталей и кобальтовых сплавов обеспечивает хром, образующий на поверхности пассивную оксидную пленку Cr_2O_3 . Для нержавеющей стали необходимо пониженное содержание углерода, так как он, соединяясь с хромом, выделяется в виде карбидов при термической обработке в интервале температур 450–900 °С, уменьшает общее содержание хрома в матрице и тем самым ухудшает коррозионные свойства. В кобальтовых сплавах, наоборот, выделение сложных карбидов на основе хрома

и молибдена приводит к увеличению износостойкости материала, при этом коррозионные свойства не ухудшаются. 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 pH такой среды оценивается как 7,4 [7].

Коррозионную стойкость металлов и сплавов иногда оценивают путем сравнения стационарного потенциала ($U_{ст}$) и потенциала 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].

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 (см. табл. 1), т.е. запас надежности титановых сплавов по коррозионной стойкости значительно выше, чем у сталей и кобальтовых сплавов.

Таблица 1

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

| Материал | ($U_{ст}$), В | ($U_{пр}$), В |
|-------------------------|-----------------|-----------------|
| Сталь 316L | 0,3 ÷ 0,5 | 0,4 ÷ 0,48 |
| Сплавы системы Co-Cr-Mo | 0,5 | 0,87 |
| Ti | 0,37 | 9 |
| Сплав Ti-6Al-4V | 0,23 | 25 |

В биологической среде, в которой материал находится после имплантации, никогда не наблюдаются условия, при которых достигается $U_{пр}$. Электрохимические измерения *in vivo*, т.е. в живом организме, проведенные в работе [10], показали, 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 ведут себя как коррозионно-стойкие биоматериалы, если нет каких-либо других дополнительных воздействий на поверхность имплантата.

Однако высокая коррозионная стойкость является необходимым, но недостаточным условием биосовместимости материала. Важной характеристикой является токсичность продуктов коррозии и их подвижность в организме человека. В нержавеющей сталях 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 может приводить не только к повышению концентрации ионов металлов вблизи имплантата, что очень часто является причиной нарушения питания тканей на границе раздела с имплантатом и, как следствие, вызывает его нестабильность, но и к распространению 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 году 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 носили системного характера, а само превышение было незначительным по сравнению с допустимым, во многих странах в 80-е годы прошлого века начались исследования возможности замены ванадия на менее токсичные легирующие элементы [11]. Так, в Швейцарии появился сплав Ti-6Al-7Nb [12], а в Германии — сплав Ti-5Al-2,5Fe [13]. В настоящее время эти сплавы, наряду со сплавом Ti-6Al-4V, внесены в международный стандарт [6], определяющий круг сплавов на основе титана, допущенных для изготовления имплантатов.

Исторически сложилось, что в России существовал свой подход к разработке титановых сплавов. И хотя он вписывался в рамки общей мировой тенденции разработки конструктивных титановых сплавов, конкретные марки сплавов, созданные в России, отличаются от зарубежных аналогов [15]. Так случилось и со сплавом BT6 (Ti-6Al-4V), в котором максимальное содержание ванадия достигает 5,3%, в то время как в зарубежном аналоге оно составляет 4,5%. Тем не менее в России сплав BT6 допущен для изготовления имплантатов, хотя это и создает определенные трудности российским производителям с поставками готовой продукции на зарубежный рынок. В то же время собственный подход к созданию титановых сплавов привел к тому, что в России уже более 40 лет промышленность производит широкую номенклатуру полуфабрикатов из сплава BT20 (Ti-6Al-1V-1Mo-2Zr).

В отличие от сплава BT6, содержание токсичного ванадия понижено до 1–1,8% по массе, а необходимый уровень прочности достигается введением 1% мас. (0,5% ат.) менее токсичного молибдена и 2% мас. нетоксичного циркония. Ниже будет показано, что по механическим свойствам и технологичности сплав BT20 даже превосходит сплав BT6. Здесь же отметим, что исследования, проведенные потенциостатическим методом в физиологическом растворе, показали более высокую коррозионную стойкость сплава BT20 по сравнению со сплавом BT6 (рис. 1).

Пленка оксидов титана, образующаяся на поверхности титановых сплавов в биологической среде, препятствует выходу ионов реагирующих компонентов из имплантата и обеспечивает хорошую биосовместимость [11–14]. Такая ситуация наблюдается длительное время, если не нарушается механическая устойчивость окисной пленки. Однако в организме человека некоторые компоненты имплантатов, особенно эндопротезов, работают в условиях трения, приводящего к износу или фреттинг-коррозии. В частности, в шарнирном соединении искусственного тазобедренного сустава металлическая головка бедренного компонента работает в паре трения с вертлужным компонентом из СВМПЭ. Ножки бедренных компонентов находятся в подвижном контакте либо с мантией из костного цемента на основе полиметилметакрилата (цементная фиксация), либо с кортикальной костью (бесцементная фиксация). Биомеханика тазобедренного сустава и существенное различие модулей упругости (табл. 2) этих материалов обуславливают наличие скольжения компонентов на границах раздела [16]. Относительное перемещение за один цикл нагружения невелико (например, при ходьбе — от десятков-сотен микрометров в системе компонент/цемент или компонент/кость до нескольких миллиметров в шарнирной паре сустава). Но поскольку эти перемещения повторяются многократно, то становится

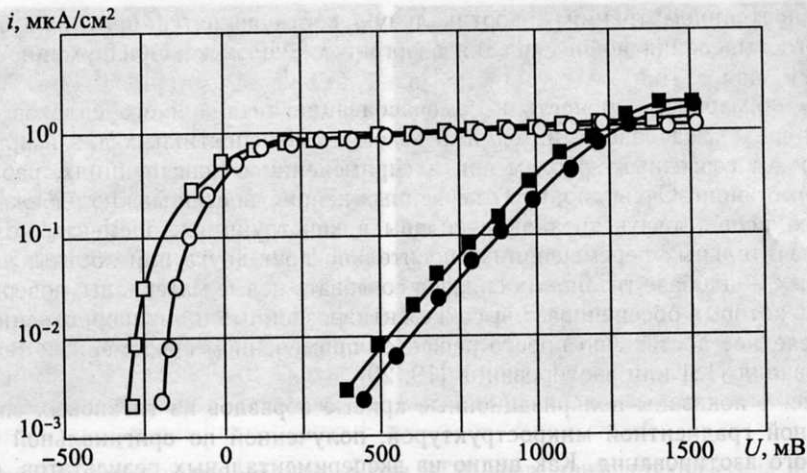


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые образцов из различных титановых сплавов в среде физиологического раствора (рН = 7,4):

□, ■ — сплав ВТ6; ○, ● — сплав ВТ20; светлые значки — механически полированные образцы ($R_a = 0,02 \div 0,05$ мкм), темные значки — после ионного азотирования

Таблица 2

Механические свойства биологических тканей и материалов имплантатов, применяемых в ортопедии [6, 21, 22]

| Материал | Модуль упругости E , ГПа | Предел прочности при растяжении σ_b , МПа | Предел выносливости на базе 10^7 циклов σ_{-1} , МПа |
|-------------------------------------|----------------------------|--|---|
| Кортикальная кость | 15–20 | 115–130 | $\sigma_{-1} = \sigma_b$ в организме 20–25 мертвая кость |
| Спонгиозная кость | 0,4–1,0 | 4–6 | $\sigma_{-1} = \sigma_b$ в организме 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 |

понятным, что процессы износа и фреттинг-коррозии поверхности компонентов имплантатов из титановых сплавов, связанные с потерей механической связи оксидной пленки с поверхностью, становятся основными причинами большинства неудач, связанных с применением имплантатов из титановых сплавов. В частности, этим обусловлен износ обоих компонентов в системе головка (ВТ6) — вкладыш (СВМПЭ) шарнирного соединения искусственного сустава [17] или интенсивное разрушение поверхности титановой ножки бедренного компонента при цементной фиксации [5]. По-видимому, нарушение целостности оксидной пленки на поверхности имплантата

при его постоянном трении о кортикальную кость является причиной более интенсивного выделения ионов ванадия в организме человека, обнаруженного в ряде работ [12].

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. Очевидно, что отмеченных неприятностей можно избежать, если, во-первых, использовать титановые сплавы в конструкциях, элементы которых не имеют значительных перемещений относительно друг друга или костных структур, а во-вторых, — на базе титановых сплавов создавать новые материалы, поверхностная структура которых обеспечивает высокие антиэрозионные и антикоррозионные свойства. Последнее достаточно просто решается применением современных технологий оксидирования [18] или азотирования [19, 20].

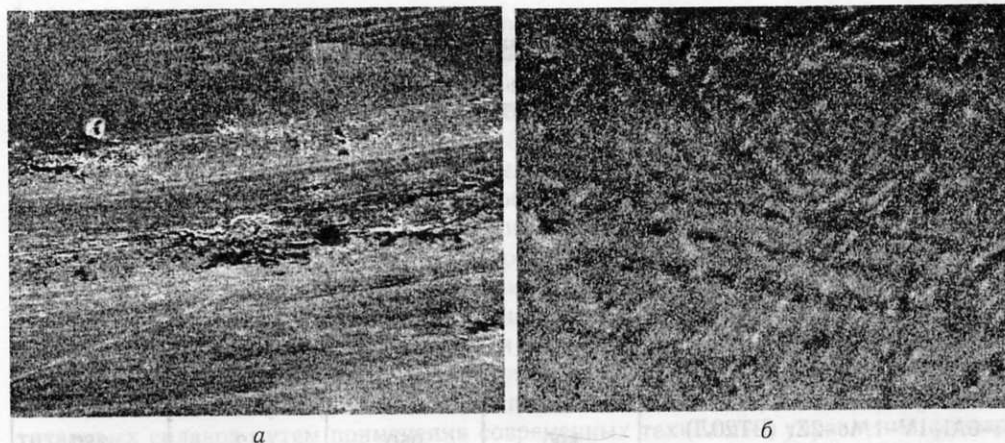
На рис. 1 показаны поляризационные кривые образцов из титановых сплавов со специальной градиентной микроструктурой, полученной по оригинальной технологии ионного азотирования. Как видно из экспериментальных результатов, создание специальной поверхностной микроструктуры существенно увеличивает антикоррозионную способность поверхности, делая ее практически инертной в биологических средах. Наряду с этим резко повышается эрозионная устойчивость поверхности компонентов эндопротезов из титановых сплавов, что позволяет избежать развития фреттинг-коррозии при работе в парах трения со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом [19] или костным цементом [17, 18].

Это показали, в частности, испытания головок тазобедренного сустава, изготовленных из сплава ВТ20 с субмикроструктурной структурой (размер частиц α -фазы составляет 0,5–0,7 мкм) и имеющих высокую чистоту поверхности ($R_a = 0,02$ мкм). Часть головок подвергалась ионно-вакуумному азотированию при температуре 500 °С в течение 45 мин, испытания были проведены по методике, изложенной в [23].

В процессе испытания головок с исходным состоянием поверхности наблюдалось повышение температуры в зоне контакта до 75 °С и увеличение коэффициента трения с 0,03 до 0,13. После окончания эксперимента на поверхности металла были видны отчетливые следы износа (рис. 2, а). Испытания образцов, прошедших ионно-вакуумное азотирование, показали, что температура в зоне контакта не превышала 30 °С, коэффициент трения оставался постоянным и составлял 0,03, а после испытаний на поверхности материала отсутствовали следы износа (рис. 2, б).

Наряду с биологической совместимостью, материал имплантата должен обеспечивать и наилучшую 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. Требования к комплексу механических свойств материалов имплантатов зависят от их назначения. Например, для материала ножек бедренных компонентов эндопротезов тазобедренного сустава в настоящее время приняты следующие требования: $\sigma_b \geq 800$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 500$ МПа, $\delta \geq 8\%$ и $\sigma_{-1} \geq 400$ МПа. Этим требованиям удовлетворяют нержавеющие стали, литые и деформированные кобальтовые сплавы, деформированные ($\alpha + \beta$)-сплавы на основе титана (см. табл. 2).

Исторически сложилось так, что нержавеющие стали самое длительное время применяются для изготовления эндопротезов. Вначале это была нержавеющая сталь 316L в отожженном состоянии. Но после случаев усталостного разрушения ножек



а

б

Рис. 2. Структура поверхности образцов сплава ВТ20 после триботехнических испытаний в паре со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом:

а — исходное состояние, б — после ионно-вакуумного азотирования

в процессе эксплуатации [24] для их изготовления стали применять холоднодеформированные полуфабрикаты.

Кроме того, проводились работы по оптимизации химического состава сталей, в результате которых были созданы стали на базе системы Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-N-Nb-Si с ограниченным содержанием примесей ($C \leq 0,05\%$, $P \leq 0,017\%$, $S \leq 0,005\%$ мас.) [6, 25]. Это позволило улучшить прочностные свойства ($\sigma_b \geq 1000$ МПа) и повысить коррозионную стойкость. Однако в настоящее время из-за низкой биосовместимости стали применяются только для изготовления ножек эндопротезов цементной фиксации и имплантатов, срок пребывания которых в организме ограничен несколькими месяцами (например, пластин и винтов для остеосинтеза).

Литейные кобальтовые сплавы начали широко применяться для изготовления имплантатов примерно 60 лет назад [1]. Однако из-за низких усталостных свойств применение сплавов с литой структурой ограничено, и в настоящее время используются деформированные сплавы системы Co-Cr-Mo-Ni, имеющие высокий уровень прочностных свойств (верхний предел значений в табл. 2). Несмотря на определенные проблемы с биосовместимостью, кобальтовые сплавы широко применяются за рубежом, особенно для изготовления силовых компонентов эндопротезов и компонентов, работающих в парах трения [2].

Титановые сплавы используются в качестве материалов для имплантатов уже около 50 лет. Одним из первых нашел применение сплав Ti-6Al-4V, который и в настоящее время является за рубежом основным титановым сплавом, из которого изготавливают имплантаты для бесцементной фиксации [2]. По своим механическим свойствам деформированные полуфабрикаты из этого сплава соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для изготовления силовых элементов. Относительно новые зарубежные сплавы Ti-6Al-7Nb и Ti-5Al-2,5Fe также удовлетворяют предъявляемым требованиям (см. табл. 2), однако в литом состоянии все эти сплавы имеют пониженные характеристики усталостной прочности и, соответственно, имеют ограниченное применение.

Механические свойства титановых сплавов

| Сплав | $\sigma_{0,2}$, 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 |
| BT5 (Ti-5Al) (деформированный, плита) | 750 | 820 | 14 | 400 |
| BT5 (Ti-5Al) (литье + ВГО) | 735 | 720 | 6,2 | 270 |
| BT5 (Ti-5Al) (литье + ВГО + ТВО) | 800 | 860 | 10 | 350 |

Примечание: ВГО — высокотемпературная газостатическая обработка; ТВО — термоводородная обработка; ТО — термическая обработка.

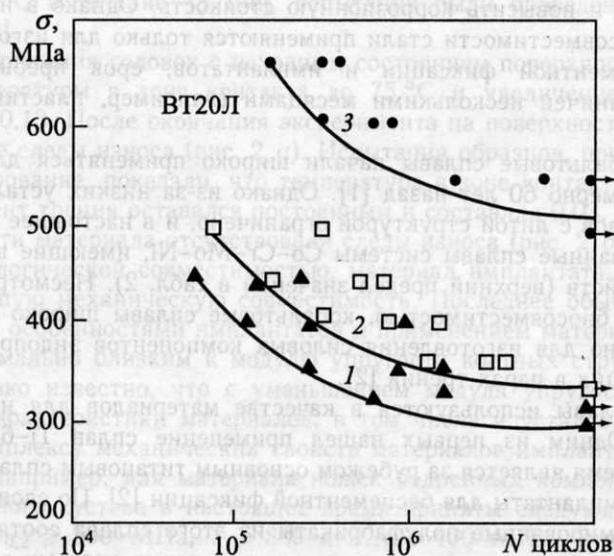


Рис. 3. Кривые усталости сплава BT20Л. Схема нагружения — изгиб с вращением, $f = 100$ Гц, $R = -1$, базовое число циклов $N = 10^7$: 1 — исходное литое состояние; 2 — ТО + ВГО; 3 — ТО + ВГО + ТВО (способ 1)

Как уже отмечалось выше, в России были созданы сплавы, не имеющие по химическому составу аналогов за рубежом, но допущенные в России для изготовления имплантатов. Это прежде всего сплав ВТ20, который имеет не только лучшую, чем у сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V), биосовместимость, но и достаточно высокий комплекс механических свойств (табл. 3). Кроме того, и российский сплав ВТ5 (Ti-5Al), который не содержит токсичных легирующих компонентов, в деформированном состоянии может обеспечить необходимый для некоторых изделий уровень кратковременной и усталостной прочности (см. табл. 3). Проблема прочности вообще снимается, если полуфабрикаты или готовые изделия подвергнуть термоводородной обработке (ТВО) [26, 27]. Дисперсная микроструктура, формирующаяся в результате применения ТВО, позволяет даже обеспечить необходимый для силовых компонентов эндопротезов уровень кратковременной и усталостной прочности фасонных отливок как из сплава ВТ6Л (Ti-6Al-4V), так и из сплавов ВТ20Л и ВТ5Л (рис. 3).

Таким образом, проведенный анализ показывает, что на основе большой группы титановых сплавов путем применения современных технологий управления фазовым составом и микроструктурой могут быть получены материалы с высоким уровнем прочностных свойств, с 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 / Перев. с англ. — М.: Медицина, 1978. — 552 с.
2. Poss P., Brick G. M., Wright R. J. Prostheses: Materials, design and strategies for implant fixation // Orthopaedic knowledge updates 1990. V. 3. P. 185-200.
3. Ventzke V., Torster F. Biologisch verträgliche Werkstoffe in der Medizintechnik und Endochirurgie—Literaturrecherche. — Geesrtacht: GKSS—Forschungszentrum Geesthacht GmbH., 1997. — 49 с.
4. Титан: совместное издание программы ООН по окружающей среде // Перев. с англ. — М.: Медицина, 1986.
5. Nillert H. G., Broback L. G. Crevice corrosion of cemented titanium alloy stems in total hip replacements // Clinical orthopaedics and related research. 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
8. Nillsen K. Corrosion of metallic implants // Proc. of the 10th Scandinavian corr. Congress. NKM 10. P. 413-420.
9. Gotman I. Characteristics of Metals Used in Implants // Journal of endourology. 1997. V. 11, № 6. P. 383-388.
10. Stenemann S. G. Titanium and titanium alloys for surgical implants // Proc. of 5th world conf. on titanium. 1984. V 2. P. 1373-1379.
11. Okazaki Y., Sshimura E. Corrosion Resistance, Mechanical properties, corrosion fatigue strength and biocompatibility of new Ti alloys without V for medical implants // Proc. of 9th world conf. on titanium. St. Petersburg. 1999. — P. 1135-1150.
12. Semlitsh M., Staub F., Weber H. Titanium-aluminum-niobium alloy, development for biocompatible, high strength surgical implants // Sonderdruck aus biomedizinische technik. 1985. № 30(12). P. 334-339.

13. *Niinomi M., Kobayashi T.* Fatigue characteristics of Ti-5Al-2.5Fe for orthopedic Surgery in simulated body environment // Proceedings of the 8th world conference on titanium. Birmingham. UK. 1995. P. 1768-1775.
14. *Scinemann S. G., Perren S. M.* Titanium alloys as metallic biomaterials // Proc. of 5th world conf. on titanium. 1984. V. 2. P. 1327-1334.
15. *Колачев Б. А., Полькин И. С., Талалаев В. Д.* Титановые сплавы разных стран. Справочник. — М.: ВИЛС, 2000. — 316 с.
16. *Ильин А. А., Загородний Н. В., Мамонов А. М. и др.* Обоснование конструкции и исследование биомеханического поведения клиновидной ножки цементной фиксации эндопротезов тазобедренного сустава // Вестник травматологии и ортопедии им. Н. Н. Приорова. 2005. № 3. С. 3-10.
17. *Загородний Н. В., Ильин А. А., Карпов В. Н. и др.* Титановые сплавы в эндопротезировании тазобедренного сустава // Вестник травматологии и ортопедии им. Н. Н. Приорова. 2000. № 2. С. 73-76.
18. *Nasard R. S., Sedel L., Christel P.* Ten years survivorship of cemented ceramic-ceramic total hip prostheses // Clinical Orthopaedics. 1992. V. 282. P. 53-63.
19. *Ильин А. А., Скворцова С. В., Лукина Е. А. и др.* Низкотемпературное ионное азотирование имплантатов из титанового сплава ВТ20 в различных структурных состояниях // Металлы. 2005. № 2. С. 38-44.
20. *Ильин А. А., Бецофен С. Я., Скворцова С. В. и др.* Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов // Металлы. 2002. № 3. С. 6-15.
21. *Schuller H.M., Dalstra M., Huiskes R.* Total hip reconstruction in acetabular dysplasia // J. bone joint Surg [Br]. 1993. V. 75-B. P. 468-474.
22. *Ling R. S. M., Lee A. J. C.* Porosity Reduction in Acrylic Cement is Clinically Irrelevant // Clinical orthopaedics and related research. 1998. № 355. P. 249-253.
23. *Гаврюшенко Н. С.* Методика испытания качества узлов трения эндопротезов тазобедренного сустава человека // Материалы VI съезда травматологии и ортопедии. — Н.-Новгород. 1997. — С. 537-538.
24. *Fowler J. L., Gie G. A., Lee A. J. C., Ling R. S. M.* Experience with the Exeter total hip replacement since 1970 // Orthopaedic clinics of North America. 1988. V. 19, № 3. P. 477-489.
25. *Wroblewski B. M.* 15-21 year results of the Charnley low friction arthroplasty // Clin. Orthop. Clin. Res. 1986. P. 30-35.
26. *Ильин А. А., Мамонов А. М., Скворцова С. В.* Области и перспективы применения.
27. *Ильин А. А., Скворцова С. В., Мамонов А. М. и др.* Влияние термоводородной обработки на структуру и свойства отливок из титановых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 5. С. 10-13.