

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

На правах рукописи

Коробкова Анастасия Анатольевна

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХУПРУГИХ СПЛАВОВ НА
ОСНОВЕ Ti-Zr ДЛЯ ВНУТРИКОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Кандидат технических наук, старший научный сотрудник
Жукова Юлия Сергеевна

Москва, 2020

Оглавление

Введение	3
Глава 1 Обзор литературы	9
1.1 Металлические материалы для изготовления имплантатов.....	9
1.2 Эффект памяти формы и сверхупругости	15
1.3 Сплавы на основе Ti-Zr и Ti-Nb	18
1.4 Пористые титановые сплавы	26
1.5 Коррозионная стойкость титановых сплавов	33
1.6 Методы повышения биосовместимости сплавов	39
Глава 2 Материалы и методы исследования.....	46
2.1 Выплавка сплавов на основе Ti-Zr.....	46
2.2 Получение пеноматериалов методом удаляемого порообразователя	48
2.3 Изучение структуры и функциональных свойств сплавов.....	54
Глава 3 Структура и функциональные свойства сплавов на основе Ti-Zr	58
3.1 Изучение структурного и фазового состава сверхупругих сплавов на основе Ti-Zr	58
3.2 Исследование функциональной долговечности сплавов на основе Ti-Zr	65
3.3 Исследование химического состава оксидной пленки методом электронной же-спектроскопии.....	71
3.4 Изучение электрохимических характеристик сплавов на основе Ti-Zr.....	79
3.5 Изучение механоциклического поведения сплавов на основе Ti-Zr в модельном биологическом растворе	88
Глава 4 Функциональные свойства пеноматериалов на основе Ti-Zr.....	95
4.1 Отработка методики механической резки пеноматериалов на основе сплавов Ti-Zr, полученного методом удаляемого порообразователя.....	95
4.2 Исследование возможности модификации внутренней поверхности пеноматериалов на основе Ti-Zr	103
Список использованной литературы	112
Приложение А.....	124

Введение

Титан и его сплавы широко используются для изготовления медицинских имплантатов ввиду сочетания высоких механических свойств, сравнительно малой плотности, хорошей био- и гемосовместимости, высокой коррозионной стойкости. Особенно перспективными для данного применения являются сплавы с эффектом сверхупругости, так как они обладают повышенной биомеханической совместимостью с костной тканью. Один из таких сплавов – никелид титана Ti-Ni (нитинол), из которого изготавливают стенты сосудов, ортодонтические дуги и др., однако он наполовину состоит из канцерогенного никеля. В настоящее время проводят активные разработки в области безникелевых сверхупругих сплавов, в частности, сплавов на основе системы Ti-Zr, в состав которых входят только биосовместимые компоненты. Варьируя содержание компонентов сплавов и режимы обработки, можно достичь высокого комплекса функциональных свойств: сверхупругое поведение при комнатной температуре за счет протекания обратимого мартенситного превращения β (ОЦК) \leftrightarrow α' (ромбич.), низкий модуль упругости и высокий кристаллографический ресурс обратимой деформации. Из литературных данных были определены три основных композиции сплавов Ti-Zr (Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb, Ti-18Zr-13Nb-1Ta (ат. %)), которые обладают одним из наибольших теоретических ресурсов обратимой деформации вблизи комнатной температуры, а потому и наиболее интересны с точки зрения проявления максимального эффекта сверхупругости при комнатной температуре. Кристаллографический ресурс обратимой деформации этой группы сплавов в два раза превышает ресурс «классического» сплава Ti-22Nb-6Zr и выводит эти сплавы в разряд наиболее перспективных безникелевых титановых сплавов с памятью формы медицинского назначения.

Характеристики металлического материала для имплантатов, особенности его механического и функционального поведения напрямую зависят от его структурного и фазового состояния. Наиболее эффективным инструментом для управления структурой и, соответственно, свойствами материала является термомеханическая обработка (ТМО). Ранее было показано, что низкотемпературная ТМО сплавов на основе Ti-Zr, включающая умеренную холодную деформацию и последеформационный отжиг при температуре 600 °С (30 мин) приводит к увеличению функциональной усталостной долговечности и снижению модуля упругости благодаря формированию полигонизованной субмикроструктурной структуры в β -фазе.

Основную часть своего жизненного цикла имплантат находится в организме человека в контакте с весьма агрессивными средами, например, кровью или слюной, поэтому важной задачей является исследование электрохимических характеристик

материала имплантата в модельных физиологических средах. Известно большое количество работ по исследованию электрохимического поведения нитинола, титана и сплава Ti-6Al-4V, широко применяемых в медицине, и ряда аналогов сплава - Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta-Zr-O и др., а также свойств пассивирующих оксидных пленок на этих материалах. Показано, что сплавы обладают способностью к самопассивации в слабо-окислительных растворах, а также способностью к быстрому восстановлению пассивной пленки на поверхности, подверженной механическим воздействиям.

Длительный мировой опыт применения имплантатов из титана и его сплавов позволил выявить ряд недостатков этих материалов, на устранение которых направлены ряд исследований и разработок. В частности, предпринимаются меры по повышению биомеханической и биохимической совместимости изделий.

Перспективным подходом к увеличению биомеханической совместимости является формирование пористой структуры имплантата, схожей со структурой губчатой (трабекулярной) костной ткани, что способствует прорастанию окружающих тканей и, таким образом, надежному закреплению в тканях. В этой связи наиболее интересным представляется использование технологии, позволяющей получить пористый материал (пеноматериал) из сверхупругого сплава системы Ti-Zr методом удаляемого порообразователя. Предварительные исследования показывают, что такой пеноматериал будет обладать улучшенной вживляемостью в окружающие ткани благодаря высокой сквозной проницаемости пор, при сохранении требуемых функциональных механических характеристик.

Параметры пористой структуры пеноматериала, а также морфологии его поверхности оказывают большое влияние на стойкость материала в организме человека, для этого необходимо создать технологии управления данными характеристиками. Также важной практической задачей является поиск возможностей управления формой пеноматериала методами механической обработки без замятия его поверхностного слоя.

Исходя из вышесказанного, была сформулирована **цель настоящей работы:** установить и обосновать оптимальные комбинации химического состава и режимов обработки сверхупругих материалов на основе Ti-Zr, обеспечивающие наилучшие биомеханические и биохимические характеристики для создания внутрикостных имплантатов.

Для достижения поставленной цели необходимо было выполнить следующие **задачи:**

– подготовить образцы из термомеханически обработанных сплавов и пеноматериалов к проведению различных испытаний;

- изучить микроструктуру и фазовый состав сплавов на основе Ti-Zr и оценить кристаллографический ресурс обратимой деформации;
- провести функциональные механические испытания сплавов на основе Ti-Zr;
- исследовать влияние раствора Хэнкса на химический состав и толщину оксидной плёнки сплавов на основе Ti-Zr;
- провести коррозионно-электрохимические исследования пеноматериалов и сплавов на основе Ti-Zr в модельном физиологическом растворе, имитирующий состав жидкой фракции костной ткани организма человека (раствор Хэнкса) при температуре 37 °С;
- провести испытания на функциональную усталостную долговечность сплавов на основе Ti-Zr в растворе Хэнкса;
- исследовать возможности управления параметрами внешней формы и внутренней структуры пеноматериалов на основе Ti-Zr.

Научная новизна работы

1. Установлена повышенная функциональная долговечность сплавов на основе Ti-Zr в ходе механического циклирования в растворе Хэнкса по сравнению с медицинским титаном, что связано с уменьшением вклада необратимой пластической деформации вследствие совершенствования сверхупругого поведения с увеличением числа циклов.
2. Установлена связь химического состава сверхупругих сплавов на основе Ti-Zr с их функциональной усталостной долговечностью в растворе Хэнкса и на воздухе: замена Nb на Ta в сплаве Ti-18Zr-14Nb, а также добавление к нему Nb повышает количество циклов до разрушения в режиме сверхупругого циклирования. Указанная связь долговечности с химическим составом объяснена различиями в совершенстве сверхупругого поведения, обусловленными различным положением температуры начала мартенситного превращения относительно температуры испытания разных сплавов.
3. Показано, что формирование полигонизованной дислокационной субмикроструктуры в результате термомеханической обработки сплавов на основе Ti-Zr приводит к повышению как биомеханической (функциональные механические свойства), так и биохимической (электрохимические показатели) совместимости.
4. Установлена зависимость изменения свойств пеноматериалов от параметров динамического химического протравливания раствором соляной кислоты. При этом пористость пеноматериала на основе сплава Ti-22Nb-6Zr увеличивается быстрее, чем

пористость пеноматериала на основе Ti-18Zr-14Nb, у которого обнаружено повышенное содержание в оксидной плёнке циркония, устойчивого к воздействию данной кислоты.

Практическая значимость

1. Сконструирован специальный испытательный стенд, позволяющий изучать коррозионно-электрохимическое, в том числе усталостное поведение новых сверхупругих биомедицинских сплавов при деформации образцов изгибом в модельном растворе («Устройство для изучения коррозионно-усталостного разрушения металлов и сплавов в ходе механических испытаний в жидком электролите» патент РФ № 2725108, 29.06.2020 г.).

2. Рекомендован сплав Ti-18Zr-15Nb после холодной прокатки со степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последеформационного отжига при температуре 600 °C (30 минут) для длительной эксплуатации в условиях знакопеременных нагрузок в биологических жидкостях.

3. Предложен способ механохимической обработки (резки) пеноматериалов на основе сплавов Ti-Zr с контролируемым временным заполнением пор модельным воском, позволяющий избежать нарушения пористой структуры поверхностного слоя и её загрязнения продуктами резки.

4. Предложен режим управления внутренней пористой структурой методом динамического химического протравливания пеноматериалов на основе сплава Ti-Zr. В качестве оптимального режима рекомендовано динамическое химическое протравливание пеноматериалов на основе сплава Ti-18Zr-14Nb раствором 3M HCl в течение 120 минут для изготовления спинальных кейджей и дентальных имплантатов.

Методология и методы исследования

Методом оптической, просвечивающей и сканирующей микроскопии изучена микроструктура сплавов. Фазовый анализ сплавов получен методом рентгеноспектрального анализа. Функциональные усталостные испытания проводились для оценки механических свойств. Методом электрохимического исследования оценивали биохимическую совместимость материалов. Для изучения свойств поверхности сплавов проводили исследования методом оже-спектроскопии. Пористость пеноматериалов оценивали методом гидростатического взвешивания.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Зависимости характеристик функциональной долговечности сплавов на основе Ti-Zr при усталостных испытаниях на воздухе и в модельном биологическом растворе от их химического состава, определяющего относительное положение температур деформации и мартенситного превращения, и кристаллографический ресурс обратимой деформации.

2. Положение о положительном влиянии ТМО на коррозионно-электрохимических исследований сплавов на основе Ti-Zr и зависимость электрохимических показателей от вида обработки.

3. Положение о более благоприятном сочетании биомеханической и биохимической совместимости новых сплавов на основе Ti-Zr, подвергнутых ТМО, по сравнению с медицинским титаном.

4. Результаты анализа влияния раствора Хэнкса на характеристики поверхностного слоя сплавов и пеноматериалов на основе Ti-Zr.

5. Закономерности изменения пористой структуры пеноматериалов на основе сплавов Ti-Zr при динамическом химическом протравливании.

Личный вклад автора

Основные результаты, изложенные в работе, а также литературный обзор по теме исследования проведен лично автором. Автор принимал непосредственное участие в обработке и анализе полученных результатов экспериментов, подготовке научных статей и участие в конференциях.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена комплексным подходом к решению поставленных задач с использованием современного научно-исследовательского оборудования. Работа соответствует современным научным представлениям.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих научно-технических конференциях: вторая международная конференция «Инжиниринг & Телекоммуникации – En&T-2015 (18-19 ноября 2015 г., Москва); XII и XIII Российская ежегодные конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (13-16 октября 2015 г. и 18-20 октября 2016 г., Москва); вторая международная научная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (20-23 сентября 2016 г., Санкт-Петербург), доклад отмечен грамотой; VIII Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур ПРОСТ 2016» (19-21 апреля 2016 г., Москва); научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (25-28 октября 2016 г., Москва), доклад отмечен грамотой; международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (22-26 мая 2017 г., Брест, Беларусь) доклад отмечен грамотой; VIII Международная школа «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи (03-08 сентября 2017 г., Тольятти); III

Международная конференция "Сплавы с эффектом памяти формы" (16-20 августа 2018 г., Челябинск).

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Металлические материалы для изготовления имплантатов

Использование металлов в качестве материалов для медицины имеет долгую историю. В то же время существует мнение, что металлы являются “неблагоприятными материалами” для изготовления медицинских изделий из-за упоминаний об экологических и человеческих ущербах, причинённых тяжёлыми металлами. С момента понимания безопасности металлов для медицинского применения, было проделано большое количество работ по улучшению коррозионной устойчивости и механической стойкости металлических материалов. Однако, из-за быстрого технологического развития керамики и полимеров за последние четыре десятилетия стало возможным применять эти материалы в медицинских изделиях. В частности, из-за их отличной биосовместимости, керамика и полимеры, показывают отличные свойства для использования их в качестве биоматериалов; на самом деле, многие устройства, изготовленные из металлов, были заменены на изделия из керамики и полимеров. Несмотря на это, более 70% имплантатов по-прежнему изготавливаются из металлов и сплавов. Данный объём остаётся неизменным из-за их высокой прочности и долговечности, поэтому в настоящее время современные металлические биоматериалы невозможно полностью заменить керамикой или полимерами в настоящее время. Кроме того, ожидается, что исследования по их использованию в регенеративной медицине не будут завершены по крайней мере ещё несколько десятилетий. Другими словами, металлы будут продолжать использоваться в качестве материалов для замены костной ткани в будущем [1].

Металлические материалы широко используются в различных областях медицины для изготовления имплантатов для замены костной ткани, а именно: стоматология, ортопедия, челюстно-лицевая хирургия и т.д. В первую очередь, необходимость в металлах возникла для создания ортопедических имплантатов, таких как: фиксаторы костей, искусственные суставы, внешние фиксаторы, в связи с их хорошими механическими характеристиками. В стоматологии металлы используются для изготовления ортодонтических дуг, и зубных имплантатов и т.п.

Материалы, имплантируемые в организм человека, периодически подвергаются нагрузкам, обусловленным весом и активностью. В частности, материалы в нижних конечностях периодически часто испытывают нагрузки, превышающие массу тела в несколько раз. Кроме того, нагружение тканей происходит большое количество раз. В этих условиях, такие свойства материала как твердость, пластичность, смачиваемость,

биоинертность, биоактивность, биоразлагаемость и так далее, должны соответствовать их назначению. Так как биоматериалы контактируют с живыми тканями, они должны быть абсолютно безопасными для человеческого организма. Более того, они должны подвергаться стерилизации [10-12], в связи с чем основным требованием к таким материалам выступает их биологическая совместимость с живым организмом. Так же важную роль играет подобие механических свойств материала с костной ткани, которая характеризуется гистерезисным механическим поведением, её характеристики сильно зависят от возраста, заболеваний, физической активности, пола и участка организма. Кость подвергается самым различным видам нагрузок: сжатие, растяжение, кручение или изгиб. Прочность на растяжение костной ткани составляет 150-170 МПа, разрушающей деформацией считается 1,25-24%, а модуль Юнга составляет 7-30 ГПа [2].

Биологическая среда оказывает сильное влияние на долговечность металлов. Концентрация хлорид-ионов в сыворотке крови и интерстициальной жидкости составляет 113 и 117 мН, соответственно. Жидкости организма содержат различное количество аминокислот и белков, влияющих на коррозию металлов [3-7], потому что они являются электролитами. Кроме того, концентрация растворенного кислорода в венозной крови составляет 1/4 от таковой в воздухе и в межклеточных пространствах составляет 1/80-1/4 от объема воздуха, что ускоряет коррозию металлических материалов. Изменения рН жидкостей организма незначительны и обычно остаются в диапазоне между 7,0 и 7,35 [8]. Для костной ткани рН, в которую имплантируется материал уменьшается примерно до 5,2, а затем восстанавливается до 7,4 в течение 2 недель [9]. Однако локальный рН может изменяться в зависимости от диссоциации белка в жидкости организма (обычно 5-7). Внутри ротовой полости рН может уменьшиться примерно до 2, если употреблять газированные напитки и другие продукты. Клеточные структуры и бактерии также могут повлиять на коррозию металлических материалов.

Материалы для медицины подразделяют на металлы, керамику и полимеры. Металлы обычно имеют кристаллическое строение и характеризуются металлической связью. Например, оксиды металлов, соли металлов и др., содержат металлические элементы, однако, поскольку эти соединения состоят из ионных или ковалентных связей, их свойства полностью отличаются от металлов. Следовательно, в области материаловедения четко выделяют две группы материалов керамика и металлы. Несмотря на то, что они относятся к категории неорганических соединений каждый материал имеет свои преимущества и недостатки и определенные области применения по своим свойствам. Металлы давно использовались для восстановления зубов и фиксации костей (около 2500 лет назад). Преимущества в качестве биоматериалов заключаются в следующем:

повышенная трещиностойкость из-за большой прочности и пластичности; хорошая обрабатываемость материалов; баланс между упругостью и жёсткостью; большая электропроводность [13].

Нержавеющая сталь представляет собой сплав на основе железа (более масс. 50 %), содержащий более 10,5 масс.% хрома. Нержавеющая сталь является устойчивой к коррозии в кислородсодержащей атмосфере, но в растворах хлоридов, схожими с жидкостями организма, подвергается питтинговой коррозии. Такие легирующие элементы, как никель, молибден, медь, титан, ниобий, азот и др., добавляют для улучшения коррозионной устойчивости, жаростойкости, прочности и пластичности. Микроструктура, прочность и коррозионная стойкость нержавеющей сталей зависит от концентрации Ni и Cr. Нержавеющие стали в основном классифицируются как ферритные (система Fe-Cr), мартенситные (системы Fe-Cr) и аустенитные (железо-хромоникелевые системы), в соответствии с их фазовым составом. Аустенитные нержавеющие стали обладают исключительной коррозионной стойкостью, но не обладают большой прочностью. Поэтому их упрочняют путем термической обработки и добавлением азота. Добавка молибдена улучшает их коррозионную устойчивость, стабилизируя образование пассивной пленки.

Нержавеющие стали, используемые для изготовления стержней для замены тазобедренного сустава и фиксации костей, были заменены сплавами Ti. Однако, нержавеющая сталь по-прежнему используется для внутренней фиксации костей, которые извлекаются после заживления, из-за своих превосходных свойств кручения. Некоторые стенты изготавливаются из аустенитной нержавеющей стали. Из нержавеющей стали также изготавливают оборудование и приборы, в частности, из нержавеющей стали 08X18H10 делают скальпели, щипцы, инструменты для стоматологов [14-15].

Сплавы на основе Co-Cr первоначально были разработаны для авиационных двигателей и других жаропрочных конструкций. Сплавы Co-Cr показывают превосходные механические свойства такие как прочность и твердость, литейные свойства, коррозионную стойкость и износостойкость. Их коррозионная устойчивость лучше, чем у нержавеющей стали и сплавов титана, но их пластичность и обрабатываемость ниже. Первоначально сплавы на основе Co-Cr использовали для литья, т.к. они тяжело обрабатываются, но за счет уменьшения содержания C обработка сплавов на основе Co-Cr-Mo улучшилась. Сплавы Co-Cr-Mo послековки, прочность и модуль упругости которых увеличивается при термомеханической обработке, используют в виде проволок и пластин. В ортопедии применяется литой сплав Co-Cr-Mo под названием «Vitallium» (ASTMF75) с основной ϵ -фазой используется для изготовления искусственного коленного сустава и эндопротеза тазобедренного сустава, в особенности головки. В сердечно-сосудистой хирургии

используется сплав Co-Ni-Cr-Mo для изготовления стентов прочность, упругость, и коррозионная устойчивость которого превосходны, большой модуль упругости и прочность на растяжение составляет более 1600 МПа. Сплав Co-Cr-Ni-Mo-Fe в качестве используется для системы искусственного кровообращения и зажима аневризмы сердца. В стоматологии сплав Co-Cr-Mo используют для частичного протезирования, изготовления коронок и мостов. В ISO-22674 есть требования на дентальные сплавы: растяжение на 2%, предел текучести 500 МПа, а модуль упругости 150 ГПа. Легирующие элементы как галлий, вольфрам, рутений др., добавляют к сплаву Co-Cr-Mo, чтобы улучшить обрабатываемость и литейные свойства, особенно молибден, выступающий в качестве упрочняющего элемента раствора, уменьшает коэффициент теплового расширения.

Поверхностная оксидная пленка сплавов на основе Co-Cr-Mo состоит из оксидов кобальта и хрома без молибдена, а пленка на другом сплаве Co-Cr-Mo, полированная механически в деионизированной воде, состоит из оксидов Co, Cr, и Mo с толщиной около 2-3 нм [16]. Эта поверхностная пленка содержит большое количество OH^- -оксидов, которая гидратирована или оксигидроксидирована. Co из сплава Co-Cr-Mo был растворен при погружении в раствор Хенкса и в клеточную среду, а также при инкубации в культуре клеток. После растворения поверхностный оксид состоял из оксида хрома (Cr^{3+}), который содержал оксид молибдена (Mo^{4+} , Mo^{5+} и Mo^{6+}). Также на поверхности образовался фосфат кальция. Таким образом, в сплавах Co-Cr-Mo, преимущественно высвобождаются ионы Co и на поверхности образуется фосфат кальция [17].

Сплавы золота и серебра используют для изготовления коронок, мостов и др. Стоматологические сплавы системы Au-Ag-Cu обладают высокой устойчивостью к коррозии, высокой пластичностью, хорошими литейными свойствами. Сплавы подразделяют на четыре группы, в соответствии с их содержанием Au и механическими свойствами. Сплав группы 1 содержит больше всего Au и используется для простых конструкций; сплав группы 2 использован для более сложных конструкций и коронок; сплав группы 3 используют для коронок и мостов; и сплав группы 4 используют для базиса зубного протеза и мостов, где преобладают большие нагрузки. Сплавы группы 3 и 4 упрочняют термической обработкой, а цинк добавляется в сплав в качестве раскислителя. Данный сплав не содержит меди и лишь небольшое количество Ag, потому что эти элементы окрашивают сплав после спекания. В случае мостов, соединяющих несколько зубов, литые детали сваривают между собой [18].

Большинство имплантатов из металлов остаются постоянно в организме человека. Обычный металл, используемый для стентов, не является биоразлагаемым и остаётся в сосуде практически постоянно. Но существует необходимость в биологическое разложение

материалов после их установки, которые используются для фиксации такие как пластины, винты и гвозди. В настоящее время сплавы магния, чистого железа, и сплавы цинка являются кандидатами для создания биорезорбируемых материалов.

Сплавы из циркония обычно используют для защиты труб для стержней ядерного топлива в ядерных реакторах из-за их низкого поглощения нейтронов. С другой стороны, Zr используется для легирования компонентов сплавов титана. Первое применение сплава на основе циркония (Zr-2,5 Nb) в медицине решило проблему износа искусственного сустава. Цирконий подвергают термическому оксидированию для повышения твердости и износостойкости.

Магнитно-резонансная томография (МРТ) используется в качестве важного диагностического инструмента. Тем не менее, изображения органов и тканей нарушаются вокруг металлического имплантата, потому что магнитная восприимчивость обычных металлических биоматериалов значительно больше, чем у окружающих живых тканей. Поэтому, металлы показывают низкую магнитную восприимчивость и антимагнитные материалы необходимы для медицинских изделий. Среди различных чистых металлов Zr обладает низкой магнитной восприимчивостью по сравнению со сплавами Ti, Co и Fe. Zr-Nb и сплавы Zr-Mo обладают низкой магнитной восприимчивостью, высокой прочностью и коррозионной стойкостью [19-21].

Nb и Ta широко используются в качестве элементов для изготовления сплавов титана. Пористый Ta используется в качестве пломбировочного материала для костных дефектов и контактирующих деталей с костью в искусственных суставах [22, 23]. Ta также используется для имплантатов черепа и для стентов. Ta легко окисляется и пассивируется. Оксид тантала Ta_2O_5 , как пассивная плёнка, очень стабилен и трудно корродирует в биологической среде. Эти металлы Nb и Ta также, как и цирконий, показывают низкие значения магнитной восприимчивости.

Титановые сплавы и титан были разработаны для аэрокосмических нужд, а также использовались для медицинских и зубных имплантатов из-за хорошей коррозионной устойчивости и большой удельной прочности. Их модуль Юнга вдвое меньше чем у нержавеющей стали и сплавов на основе Co-Cr, именно это свойство определяет их как наиболее предпочтительный материал для замены костной ткани. Материалы на основе титана образуют на своей поверхности устойчивые оксидные плёнки, в результате чего их коррозионная стойкость лучше, чем у нержавеющей стали и сплавов на основе Co-Cr. Ti и большая часть сплавов из Ti показывают высокую коррозионную устойчивость и безопасность для интеграции в человеческом теле; более того, они показывают хорошую совместимость с тканями, особенно с костными.

Ti весьма активный элемент с низким стандартным электродным потенциалом электрода - 1.63 V (в.с.э.) в реакции, $Ti \rightarrow Ti^{2+} + 2e^-$. Эта активность определяет основные химические свойства титана, как затрудненность в выплавке, высокая коррозионная устойчивость и безопасность для организма человека. Коррозионная устойчивость титана очень высокая, несмотря на его высокую активность, т.к. титан мгновенно реагирует с молекулами воды в водных растворах и влагой в воздухе, образуя очень тонкую оксидную пленку на поверхности. Эта оксидная пленка немедленно восстанавливается даже при её нарушении (царапание), а значит реакция титана с внешней средой тормозится. Этот фактор непосредственно способствует его устойчивости к коррозии.

Чистый титан состоит из ГПУ кристаллов (α -фаза) при комнатной температуре, но состоит кристаллов ОЦК (β -фаза) при 882°C. Ti легко растворяет кислород (O), C, и N и практически содержит их примеси. Титан, содержащий эти примеси, называют CP Ti. CP Ti классифицируется на четыре группы, согласно его содержанию примесей и механическим свойствам. Чем выше номер группы, тем больше он содержит примесей, выше прочность на растяжение и предел текучести и тем ниже относительное удлинение. CP Ti используется для челюстно-лицевой хирургии, стерильная проволока, зубные имплантаты и протезы.

Поверхностная оксидная пленка на Ti состоит в основном из аморфного или низкокristаллического и нестехиометрического диоксида титана TiO_2 и не взаимодействует с хлорид-ионами. Так как значительная часть окисленного титана остается в виде ионов Ti^{2+} и Ti^{3+} в поверхностной пленке, процесс окисления может быть полностью завершен только на самой верхней части поверхностной пленки. Экспозиция титана и его сплавов в растворе Хэнкса и других [24, 25] вызывает образование фосфата кальция на их поверхности. Можно предположить, что костная ткань быстрее образуется на титане, имплантированном в плотную ткань из-за оксидной пленки [26-27].

Сплавы Ni-Ti, состоящие из равных атомных количеств Ni и Ti (49-51 моль % Ni), показывают уникальные механические свойства, такие как память формы и сверхупругость. С помощью эффекта памяти формы, первоначальную форму можно вернуть после деформации путем нагрева; с помощью сверхупругости, при приложении пластической деформации можно вернуть к первоначальную форму после снятия нагрузки. Из-за этих уникальных свойств сплав Ni-Ti используется для изготовления стентов, ортодонтических дуг и эндодонтических инструментов.

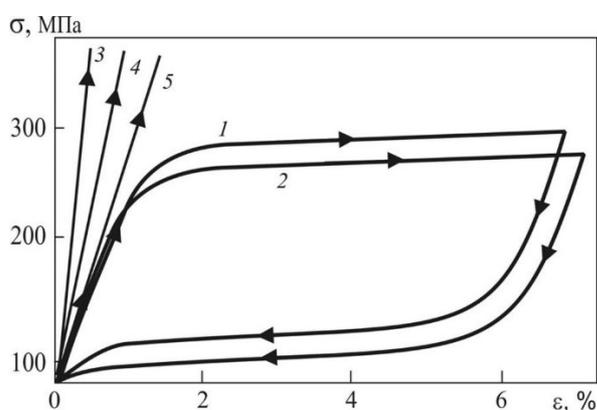
Биохимическая совместимость у сплава Ni-Ti ниже, чем у Ti, но сравнима с нержавеющей сталью и сплавами Co-Cr, потому что сплав Ni-Ti покрыт поверхностной оксидной пленкой, состоящей в основном из оксида титана и гидроксида никеля. Тем не

менее, сплав Ni-Ti содержит около 50 мол. % Ni и его применение в медицине ограничено с точки зрения безопасности. В случае стентов из сплава Ni-Ti иногда образуется питтинговая коррозия в организме человека. Кроме того, механизм усталостного поведения сплава Ni-Ti до сих пор недостаточно изучен для использования в качестве стентов и эндодонтических инструментов.

1.2 Эффект памяти формы и сверхупругости

Искусственные материалы для замены костной ткани имеют огромное значение и трудно представить область медицины, в которой бы они не применялись. Проблемы с использованием данных материалов до сих пор существуют и для их понимания мы всегда сравниваем искусственные материалы с различными тканями организма.

Закон запаздывания, открытый Гюнтером В.Э. [28] описывает гистерезисный характер изменения таких параметров как напряжение и деформация для живых тканей организма. На рисунке 1.1 представлена типичная зависимость живых тканей организма и различных медицинских материалов, отображающая что не все материалы обладают схожим поведением с биологическими тканями [29].



1 – биологическая ткань (коллаген, хрящ, кость и т.д.); 2 – сплав ТН-10; 3 – нержавеющая сталь; 4 – тантал; 5 – титан

Рисунок 1.1 – Деформационные зависимости $\sigma(\epsilon)$ в условиях нагрузки и разгрузки биологических тканей и различных медицинских материалов (качественные зависимости)

Таким образом, гистерезисное поведение костной ткани должно совпадать с механическим поведением искусственного материала, поэтому большой интерес исследователей и практических врачей-специалистов вызывают металлы и сплавы, обладающие так называемым «эффектом памяти формы» способностью восстанавливать свою исходную форму при нагреве через интервал мартенситных превращений после

предварительного деформирования в низкотемпературной мартенситной фазе [28]. Этот эффект основывается на изменении твердого состояния в кристаллической структуре сплава. Исходная кристаллическая фаза существует при высокой температуре, а мартенситная фаза существует при низких температурах. При изменении кристаллической структуры между двух температур атомы перемещаются хорошо контролируемым образом. Когда сплав нагревается выше температуры фазового превращения для исходной фазы, атомы возвращаются в свои первоначальные положения.

В основе описываемых свойств материала лежит так называемое «мартенситное превращение» (название происходит от фамилии немецкого учёного-металлурга, впервые описавший его – Адольфа Мартенса) – превращение кристаллической решетки посредством деформации сдвига на основе кооперативного движения атомов [30]. При образовании линзообразных или пластинчатых областей в исходной фазе атомы движутся не по отдельности, а как единый комплекс, деформация осуществляется как бы «ряд за рядом», в результате чего происходит перестройка решетки исходной фазы в решетку мартенсита.

Первым кто столкнулся с эффектом памяти формы в металлах был Арне Оландер, который на тот момент работал со сплавом золото-кадмий. Согласно Либерману [31], Оландер впервые упомянул про “резино-подобное” поведение на встрече Шведского металлографического общества, которая проходила 27 мая 1932 года. Упоминание Оландера можно установить, как первое наблюдение феномена псевдоэластичности. Как говорил сам Оландер: “Бета сплав, с составом кадмия меньше чем 50 %, был эластичен, и достигнутое максимальное удлинение составило 47,5 %. Прутки толщиной 1 мм этого сплава были настолько эластичны, что напоминали “резину”. Последующие исследования этого сплава были проведены шведскими учёными Бенедиксом, Бистромом и Альмином в поздних 30-х и во время 40-х, но, к сожалению, в тот момент данный эффект не был полностью изучен. [32]

Позже эффект памяти формы был обнаружен советскими учёными Г.В. Курдюмовым и Л.Г. Хандросом в алюминиевой бронзе и было названо ими как эффект Курдюмова. Суть этого явления была изложена в тексте открытия "Установлено неизвестное ранее явление термоупругого равновесия при фазовых превращениях мартенситного типа, заключающееся в образовании упругих кристаллов мартенсита, границы которых в интервале температур превращения при изменении температуры и (или) поля напряжений перемещаются в сторону мартенситной или исходной фазы с одновременным обратимым изменением геометрической формы образующихся областей твердого тела". После этого

открытия в 1950-х годах стало известно об материалах, испытывающих обратимые макроскопические изменения в сплавах системы Au-Cd.

Позже Уильям Бюлер и Фредерик Ванг в 1962 году открыли свойства сплава титана и никеля, в котором процентное содержание титана было 45 %, а никеля 55 %. Сплав был назван Нитинол (англ. Nitinol Nickel-Titanium Naval Ordnance Laboratory), который сейчас обладает широкой областью применения из-за эффекта памяти формы.

Этот эффект типичен для сплавов, обладающих термоупругим мартенситным превращением, малой величиной температурного интервала (разность температуры образования мартенсита из аустенитной фазы при охлаждении и температурой превращения мартенсита в аустенит при нагреве), полностью двойникованными кристаллами мартенсита и наличием атомного упорядочения в исходной высокотемпературной фазе. В таких условиях образуются когерентные с матрицей двойниковые мартенситные кристаллы при деформации с преимущественно кристаллографической ориентировкой, а при обратном превращении мартенситные кристаллы, образовавшиеся при деформации, исчезают и обратимое движение межфазных границ при обратном превращении приводит к восстановлению первоначальной формы. Сплавы, которые обладают эффектом памяти формы являются системы на основе Cu-Al-Ni, Ni-Ti, Ag-Cd, Ni-Co, Ti-Nb; Fe-Ni; Cu-Al. Данные сплавы используются в различных областях жизнедеятельности человека и нашли самое широкое практическое значение.

Различают одностороннюю и двустороннюю (обратимую) память формы. Их основное различие заключается в том, что при одностороннем эффекте памяти формы сплав запоминает только одну, так называемую горячую форму исходной фазы. Но металлы, обладающие эффектом памяти формы, можно обработать так, чтобы они восстанавливали форму в обоих состояниях: горячем и холодном. В таких сплавах с двусторонним эффектом памяти формы мартенситная фаза восстанавливается охлаждением ниже температуры начала образования мартенсита из-за внутренних напряжений, которые появляются вследствие различных воздействий, которые называют «тренировкой». [33] Области существования микронапряжений должны быть устойчивыми при циклических изменениях температуры, которые связаны с наличием дефектов структуры. Эти дефекты представляют собой другие частицы и зародыши новой фазы, возникающие при специальной термомеханической обработке, возникающие при предварительном деформировании [34-37].

На рисунке 1.2 показана диаграмма деформации сверхупругого материала и обычного сплава. Сверхупругие материалы могут полностью восстанавливать деформации, достигающие 7-8 %.

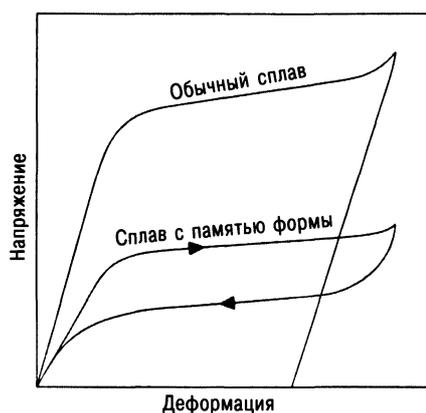


Рисунок 1.2 – Диаграмма деформаций, показывающая поведение обычных и сверхупругих сплавов

Если температура испытания выше температуры конца обратного мартенситного превращения зависимость «деформация-напряжение» имеет вид замкнутой петли (рис. 1.2). Такая нелинейная упругость (с петлёй гистерезиса), при которой происходит полный возврат неупругой деформации, получила название сверхупругости. Впервые данный эффект был обнаружен на сплавах системы Au-Cd [38].

Сверхупругость и односторонний эффект памяти представляют собой, по существу, одно и то же явление. Отличие состоит лишь в причинах обратного мартенситного превращения. В случае сверхупругости обратное мартенситное превращение происходит непосредственно после снятия нагрузки, при эффекте памяти формы для реализации обратного превращения необходим нагрев. Для систематизации проявлений памяти формы удобно использовать классификацию, в которой разделяются две группы явлений. В зависимости от того, какой параметр является главным для обратимого возврата деформации, проводится подразделение на термомеханический и механотермический возврат. К термомеханическому возврату относятся те процессы, в которых определяющим параметром восстановления формы является температура, а напряжение играет второстепенную роль; к механотермическому возврату - процессы, в которых определяющим параметром восстановления формы является напряжение. По этой классификации односторонний эффект памяти формы относится к термомеханическому возврату, а сверхупругость к механотермическому [39].

1.3 Сплавы на основе Ti-Zr и Ti-Nb

Стимулом для развития производства титановых сплавов в 1948 г. послужила аэрокосмическая промышленность, у которой появилась резкая потребность в замене

материала для авиа- и ракетостроения на более прочный и легкий сплав, работающий в условиях повышенных температур. Кроме того, титановые сплавы показали превосходную коррозионную стойкость, особенно в агрессивных средах, что способствовало расширению сфер применимости данного сплава: судостроение, химическая промышленность, фармацевтическое производство и т.д. Применение титана и титановых сплавов в медицине началось примерно в 1950-х годах, благодаря хорошей биосовместимости, коррозионной стойкости и относительно низким модулем Юнга.

Фазовые диаграммы титановых сплавов часто сложны, а некоторые все еще не завершены. Однако псевдобинарные системы обогатенные титаном позволяют классифицировать их на три типа, как показано на рисунке 1.3. Элементы, которые преимущественно растворяются в α -фазе, расширяют область α -фазы, тем самым повышая температуру $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения. Этими элементами являются: алюминий, кислород, азот, углерод, и галлий, известные как α -стабилизирующие элементы. Алюминий и кислород - два самых важных α -стабилизатора. Олово и кремний не сильно повлияли на стабильность α или β фазы при низких уровнях концентраций и часто классифицируются как нейтральные легирующие элементы. Что касается циркония, то он также считался нейтральным. Однако бинарная фазовая диаграмма Ti-Zr, полученная с использованием созданной базы данных Pandat™ CompuTherm, предполагает, что цирконий следует рассматривать как β -стабилизатор, поскольку температура β -превращения уменьшается с увеличением циркония. Исследования подтвердили, что цирконий является β -стабилизатором в сплавах на основе Ti-Nb.

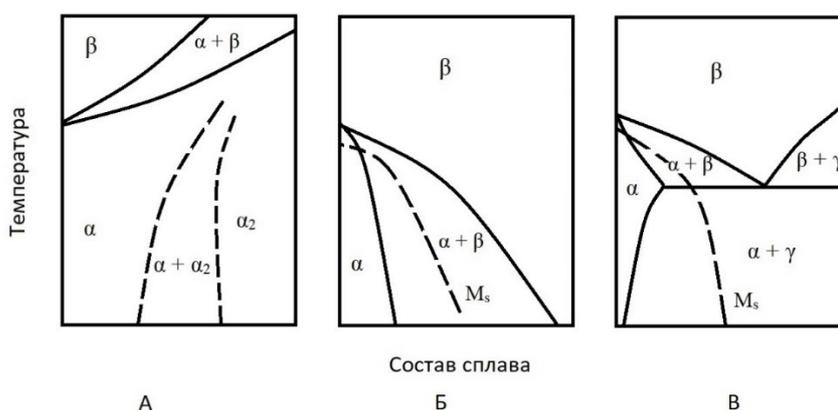


Рисунок 1.3 – Основные типы фазовых диаграмм для титановых сплавов. Пунктирные линии "границы" фазы в подпункте (А) относятся конкретно к системе "Ti-Al"

Пунктирные линии на диаграммах (Б) и (В) на рисунке 1.3 показывают температуру начала мартенситного превращения (M_s). Легирующие элементы для различных типов

фазовых диаграмм (А) Al, O, N, C, Ga; (Б) Mo, W, V, Ta, Nb; (В) Cu, Mn, Cr, Fe, Ni, Co, Si, H, Pd.

Элементы, подавляющие $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращение и стабилизирующие β -фазу, можно разделить на две группы: те, которые образуют бинарные сплавы β -изоморфного типа (рисунок 1.3 (Б)), и те, которые благоприятствуют образованию эвтектоидного сплава ($\beta \rightarrow \alpha + \gamma$, рисунок 1.3 (В)). К последней группе относятся хром, железо, медь, никель, марганец, кобальт, водород и палладий, обладающие низкой или незначительной растворимостью в α -фазе. Следует отметить, однако, что эвтектоидные реакции в некоторых титановых сплавах (например, Ti-Fe, Ti-Mn) практически не происходят, и на практике эвтектоидные реакции не наблюдаются даже при медленном охлаждении печи. Эти сплавы ведут себя так, как будто они соответствуют β -изоморфной фазе на диаграмме (рисунок 1.3 (Б)). Железо является мощным β -стабилизатором, но и его дополнение, как правило, ограничивается 2,0 %, что связано также с ликвацией в процессе затвердевания слитка. Добавление более 6 % хрома также вызывает подобные проблемы.

Сверхупругий сплав с высоким содержанием никеля TiNi наиболее часто используется в качестве имплантатов, ортодонтических дуг, стоматологических и хирургических инструментах. Его применение не уменьшается несмотря на то, что были установлены серьезные опасности для здоровья человека [40]. Основным потенциальным риском, связанным с использованием сплава TiNi, является токсичный никель. Ионы металлов, такие как Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} или Cr^{2+} — это гаптены с высоким иммуногенным потенциалом. Ион никеля классифицируется как канцерогенный, генотоксический, мутагенный, аллергенный, который обладает высокой степенью цитотоксичности [41], а чем выше содержание никеля в сплаве, тем выше риск отрицательной реакции организма. Контактный дерматит, вызванный ионами металлов, поражает в среднем от 10% до 15% населения Земли [42]. Существенное содержание никеля в сплаве TiNi может привести к проблемам со здоровьем на практике. Важное эпидемиологическое исследование, проведенное в 1989 г. показало, что частота распространения гиперчувствительности к Ni достигает 4% общего населения Европы [43]. Относительно высокая степень аллергических реакций на ионы никеля также наблюдалась у пациентов, использующих сверхупругие ортодонтические дуги [44]. Количество высвобождаемых ионов Ni зависит от множества факторов, одним из которых является поверхностное состояние материала. Поверхностные дефекты и неровности могут заметно увеличить восприимчивость имплантата к локализованной коррозии и ускоренное высвобождение ионов Ni [45]. Также никель считается наиболее распространенным контактным аллергеном [46, 47]. Аллергический контактный дерматит обычно вызывается гиперчувствительностью замедленного типа [48].

Сочетание важных преимуществ сверхупругости и опасность для здоровья TiNi требует проектирования и разработки биосовместимых сверхупругих сплавов без Ni.

Переходные металлы, Zr, Nb и Ta, являются перспективными, так как они чрезвычайно биосовместимые, обладают низкой ионной цитотоксичностью *in vitro*, хорошей биосовместимостью *in vivo* и у них отсутствуют признаки мутагенности или канцерогенности. Также данные металлы обладают превосходной устойчивостью к коррозии и остеосовместимостью равным или превышающим значение для Ti [49-51].

В настоящее время проводятся активные разработки в области безникелевых сверхупругих сплавов, в частности, сплавов на основе системы Ti-Zr, в состав которых входят только биосовместимые компоненты. Варьируя содержание компонентов сплавов и режимы обработки, можно достигать высокого комплекса функциональных свойств: сверхупругое поведение при комнатной температуре за счет протекания обратимого мартенситного превращения β (ОЦК) \leftrightarrow α' (ромбич.), низкий модуль упругости и высокий кристаллографический ресурс обратной деформации.

Многие сплавы на основе Ti-Nb обладают сверхупругостью при комнатной температуре. Однако обратимая деформация за счет сверхупругости в большинстве сплавов на основе Ti-Nb ограничена в диапазоне 3 – 4 %, что связано с малой деформацией трансформации в композициях, демонстрирующих сверхупругость. Сообщается, что система Ti-Zr является перспективным кандидатом для сверхупругих сплавов с большой обратимой деформацией восстановления [52-56]. Температура $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения уменьшается с увеличением содержания Zr и показывает минимальное значение, когда значение Zr составляет 50 ат.% в бинарных сплавах Ti-Zr. Также температура мартенситного превращения уменьшается с увеличением концентрации Zr. Поэтому сверхупругость в сплавах с меньшим содержанием β -стабилизирующих легирующих элементов, такими как Nb и Mo, приводит к большей деформации. Эффект памяти формы и сверхупругость подтверждены в сплавах Ti-Zr-Nb-Sn. [52]. Замечено, что с уменьшением содержания Nb и с увеличением содержанием Sn для поддержания температуры мартенситного превращения проявляется эффект сверхупругости при комнатной температуре. Сплав Ti-18Zr-15Nb обладает сверхупругостью со степенью обратной деформации 2,9 %. По мере увеличения содержания олова, значение степени обратной деформации увеличивается практически до 5,0 %, а затем незначительно снижается. Увеличение сверхупругой деформации за счет увеличения содержания Sn обусловлено сочетанием эффекта большой обратной деформации и подходящей текстуры рекристаллизации. Было подтверждено, что сплавы Ti-18Zr-15Nb и сплавы с добавлением олова обладают большими деформациями превращения, более чем в два раза большими,

чем у бинарного сверхупругого сплава Ti-27Nb. Авторами исследования [52] установлено, что сверхупругость сплава Ti-18Zr-11Nb-3Sn очень стабильна при циклической нагрузке-разгрузке до 500 циклов. Также отмечено, что сплав Ti-18Zr-11Nb-3Sn обладает чрезвычайно узким гистерезисом напряжений около 20 МПа. В сплаве Ti-24Zr-10Nb-2Sn обнаружена обратимая деформация около 7 %, что сопоставимо со значением, полученным в сплавах на основе Ti-Ni [53]. Эффект памяти формы и сверхупругость также подтверждены в сплавах Ti-Zr-Mo-Sn [54]. В (Ti-Zr)-1.5Mo-2Sn сплавах с эффектом памяти формы, также как и в сплавах (Ti-Zr)-1,5Mo-3Sn и (Ti-Zr)-2Mo-2Sn обнаружен эффект сверхупругости. Сверхупругие свойства сильно зависели от температуры отжига. Как показано в статье [54], максимальная восстанавливаемая деформация сплава (Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn увеличивается с увеличением температуры отжига. Наибольшая упругая деформация 7,0 % была получена для образца с термической обработкой при 800 °С.

Для каждого сплава существует своя оптимальная температура отжига. По светлопольным фотографиям полученным методом ПЭМ для сплавов Ti-22Nb-4Zr-2Ta и Ti-20Nb-4Zr-2Ta-0,6N отожженных при температурах от 500 до 800 °С в течение 1 ч и прокаткой на 98,5% [55] было установлено, что образец Ti-22Nb-4Zr-2Ta отожженный при 773К, показывает тонкую субзеренную структуру с довольно высокой плотностью дислокаций в субзернах. Наличие α -фазы было подтверждено на дифракционной картине образца. Развитая субструктура с низкой плотностью дислокаций в субзернах была обнаружена в образце Ti-22Nb-4Zr-2Ta, отожженном при 873 К и α -фаза наблюдалась в основном на границах зерен β -фазы. Размер зерна постепенно увеличивается с увеличением температуры отжига. В сплаве Ti-22Nb-4Zr-2Ta, отожженном при 700 и 800 °С, наблюдалась только β -фаза, что указывает на то, что температура β -превращения Ti-22Nb-4Zr-2Ta находится между 600 и 700 °С. Аналогично образцу Ti-22Nb-4Zr-2Ta, восстановление и рекристаллизация протекала по мере повышения температуры отжига в сплаве Ti-20Nb-4Zr-2Ta-0,6N. Однако ясно, что восстановление и рекристаллизация были относительно замедлены в образце Ti-20Nb-4Zr-2Ta-0,6N по сравнению с Ti-22Nb-4Zr-2Ta. Образец Ti-20Nb-4Zr-2Ta-0,6N, отожженный при 773К демонстрировал сильно деформированную структуру, в то время как образец Ti-20Nb-4Zr-2Ta, отожженный при той же температуре, показал субзеренную структуру. Образцы, отожженные при 873К, демонстрировали различную микроструктуру: в обоих случаях наблюдалась значительно более высокая плотность дислокаций и меньший размер зерен в образце Ti-20Nb-4Zr-2Ta-0,6N. При сравнении кривых деформация-напряжение, полученных в отожженных образцах при температурах от 773 до 1173К для сплавов Ti-22Nb-4Zr-2Ta и Ti-20Nb-4Zr-2Ta-0.6 N : в обоих сплавах образцы отожжены при 773К проявлялся высокий предел

текучности, но никакого сверхупругого восстановления не наблюдалось. Это связано с тонкой субзеренной структурой и высокой плотностью дислокаций в образцах, отожженных при низкой температуре 773К. Другие образцы, отожженные при более высоких температурах, демонстрировали хорошие сверхупругие свойства. В случае сплава Ti-20Nb-4Zr-2Ta-0.6N начальное напряжение, для начала мартенситного превращения, уменьшается с увеличением температуры отжига, что согласуется с другими сплавами, такие как Ti-22Nb-6Zr. Уменьшение напряжения для реализации мартенситного превращения связано с повышением температуры мартенситного превращения, что обусловлено изменением микроструктуры. Не только снижение плотности дислокаций, но также увеличение размера зерна вызывает увеличение температуры начала мартенситного превращения, приводящая к снижению начального напряжения для начала мартенситного превращения. С другой стороны, в сплаве Ti-20Nb-4Zr-2Ta-0.6 N начальное напряжение для мартенситной трансформации не изменилось с температурой отжига. Начальное напряжение уменьшилось с повышением температуры отжига до минимального значения при 973К; затем повышается за счет дальнейшего повышения температуры отжига. Уменьшение начального напряжения при повышении температуры отжига с 773 до 973К объясняется изменением микроструктуры, таким как уменьшение дислокационной плотности катионов и ход восстановления. Для сплава Ti-22Nb-4Zr-2Ta критическое напряжение уменьшается с увеличением температуры отжига монотонно за счет восстановления и перекристаллизации, как уже упоминалось выше. Уменьшение критического напряжения для пластической деформации приводит к уменьшению напряжения в сверхупругом состоянии.

За последнее десятилетие были приложены значительные усилия не только для разработки новых биомедицинских сплавов с памятью формы и сверхупругих сплавов, но и для понимания механизма мартенситного превращения сплавов на основе титана. В частности, сплавы на основе Ti-Nb вызвали большой исследовательский интерес. Влияние легирующих элементов на температуру мартенситного превращения и упругой деформации были изучены для сплавов на основе Ti-Nb и получены многие системы сплавов. Тем не менее, большинство сплавов на основе Ti-Nb проявляют относительно небольшую сверхупругую деформацию 3-4%, что связано с малой степенью истинной деформации. Таким образом, увеличение степени деформации превращения является серьезной проблемой. Zr является эффективным легирующим элементом для улучшения свойств сверхупругости, поскольку Zr оказывает слабое влияние на деформацию превращения, хотя и снижает температуру мартенситного превращения. Добавление Mo имеет аналогичный эффект на деформацию превращения. Однако уменьшение количества

Nb вызывает увеличение атермической ω -фазы, что приводит к увеличению критического напряжения мартенситного превращения. Добавление Sn и Al эффективно подавляет образование атермической ω -фазы и улучшает сверхупругие свойства. Сплавы Ti-Zr-Nb-Sn демонстрируют большую сверхупругую деформацию 5% благодаря сочетанию влияния легирующих элементов Zr и Sn. Сплавы на основе Ti-Ta являются перспективными системами сплавов с высокотемпературной памятью формы. Однако стабильности сплавов на основе Ti-Ta недостаточно. Повышение термической стабильности является ключевым вопросом для практического применения их в качестве высокотемпературных сплавов с памятью формы.

Сплавы на основе Ti-Ta привлекают внимание как высокотемпературные сплавы с эффектом памяти формы. В сплавах систем Ti-Ta и Ti-Nb [56] было показано, что Ta более слабый β -стабилизатор по сравнению с Nb. Температура мартенситного превращения уменьшается примерно на 30 К на 1 ат.% Ta для сплавов на основе Ti-Ta, в то время как для сплавов системы Ti-Nb уменьшается на 40 К на 1 ат.% Nb. Сплавы, содержащие менее 35 ат.% Ta для сплавов системы Ti-Ta и 23 ат.% Nb для сплавов системы Ti-проявляют эффект высокотемпературной памяти формы. Стабильность эффекта памяти формы важна для обеспечения практического применения. Термическая стабильность эффекта памяти формы может быть оценена термическими циклическими испытаниями с постоянной деформацией. Для сплава Ti-22Nb, термически циклированный между 173 и 513 К с постоянной деформацией 50 МПа [56] был подтверждён эффект памяти формы в первом термическом цикле температура начала мартенситного превращения 420 К и окончание выделения аустенита 475 К, а во втором термическом цикле в сплаве Ti-22Nb не проявлял эффекта памяти формы. Исчезновение эффекта памяти формы связано со старением при термическом циклировании.

Сплав Ti-32Ta показал высокотемпературное влияние памяти формы на первом цикле; A_s и A_t были измерены и составили 440 и 490 К, соответственно. В отличие от результатов сплава Ti-22Nb, эффект памяти формы наблюдался в течение последовательных циклов, хотя температуры трансформации снижались с увеличением числа циклов, что указывает на то, что эффект памяти формы сплавов Ti-Ta более стабилен по сравнению с сплавами Ti-Nb с аналогичными температурами трансформации. Также отмечается, что снижение температуры превращения стало более значительным за счет увеличения максимальной температуры в диапазоне термоциклирования до 573 К. Также было подтверждено, что снижение температур трансформации происходит за счет образования ω -фазы в процессе термоциклирования.

С целью повышения термической устойчивости сплавов системы Ti-Ta исследовано влияние тройного легирующего элемента на мартенситное превращение, свойства памяти формы и микроструктуру. Показано влияние легирующего элемента на A_s сплавов Ti-30Ta-X ($X = V, Cr, Fe, Zr, Hf, Mo, Sn, Al$) [57]. A_s уменьшается почти линейно для всех легирующих элементов. Было высказано предположение, что число валентных электронов и атомный размер легирующего элемента являются основными факторами, уменьшающими M_s сплавов Ti-Ta-X: легирующие элементы с большим числом валентных электронов и малым атомным размером, сильно уменьшают M_s . Легирующие элементы также влияют на старение и термическую стабильность. Для всех сплавов M_s уменьшается после старения на 573 К для 60 мин [57]. После старения A_s для бинарного сплава Ti-30Ta уменьшилось больше чем на 100 К сравнимый с исходным, из-за образования ω -фазы. Добавление V, Cr, Fe, Hf, и Mo не подавили влияние старения на A_s в виду того, что они не подавили образование ω -фазы во время старения. С другой стороны, добавление Al и Sn эффективно улучшает термическую стабильность; их добавки подавляют образование ω -фазы в сплавах Ti-Ta, аналогично сплавам Ti-Nb и Ti-Mo. Значительно исследовано влияние состава на температуру мартенситных превращений, кристаллическую структуру и термическую стабильность в сплавах Ti-Ta-Sn и Ti-Ta-Al [58-60]. Показана зависимость состава на M_s в сплавах Ti-Ta-Sn. Al, M_s уменьшается около 100 К на 1 ат.% Sn и около 25 К на 1 ат.% Ta в сплавах Ti-(16-27)Ta-(1,5-5,5)Sn [58]. Это означает, что добавление Sn уменьшает M_s в четыре раза сильнее, чем Ta в сплавах Ti-Ta-Al. Отмечается, что количество содержания Sn, необходимо для подавления образования ω -фазы, увеличивалось с уменьшением содержания Ta. Для сплавов Ti-16Ta-4,5Sn, Ti-16Ta-5Sn, Ti-20Ta-3,5Sn, Ti-23Ta-3Sn и Ti-27Ta-2,5Sn M_s выше 373 К после старения. В статье было отмечено, что все сплавы Ti-32Ta, Ti-27Ta-1,5Sn, и Ti-20Ta-3,5Sn имеют одинаковую температуру начала мартенситного превращения (430-450 К) на первом цикле; однако снижение M_s при термоциклировании показывает зависимость от состава сплава. Так как количество циклов увеличивается, температура начала мартенситного превращения Ti-32Ta and Ti-27Ta-1,5Sn постоянно уменьшается, в то время как для Ti-20Ta-3,5Sn температура не менялась вплоть до 20-го цикла. Добавление Sn в сплавы Ti-Ta очень эффективно не только для повышения устойчивости эффекта памяти формы, но и для увеличения числа циклов.

Существует значительный интерес к омега фазовому превращению ($\beta \rightarrow \omega$) и характеру возникновения ω -фазы. ω -фаза, образованная бездиффузионным механизмом, обычно называют атермической, и она имеет тот же состав, что и β -фаза. Термически активированное превращение предполагает изменение состава и называется термической

ω -фазой. Кристаллические структуры обеих атермической и термической ω -фазы по существу идентичны, хотя их составы различаются. Известно, что атермическая ω -фаза подавляет $\beta \rightarrow \alpha'$ превращение и оказывает сильное влияние на эффект памяти формы.

Было показано, что термическая ω -фаза, образующаяся при старении, вызывает аномальную температурную зависимость сверхупругого поведения для сплава Ti-27Nb. При испытаниях на растяжение в качестве отожженного образца и образца на основе сплава Ti-27Nb [61] после старения при 773К, критическое напряжение для начала стресс-индуцированного мартенситного превращения уменьшается с уменьшением температуры испытания. С другой стороны, в образцах, выдержанных при 573 и 623К, критическое напряжение для начала стресс-индуцированного мартенситного превращения уменьшается постепенно с понижением температуры, достигая минимального значения, а затем увеличивается с дальнейшим понижением температуры.

В ходе теоретического анализа данных [59-62] были определены несколько основных композиций сплавов Ti-Nb-Zr, которые обладают наибольшим теоретическим ресурсом обратимой деформации вблизи комнатной температуры, а потому и наиболее интересны с точки зрения проявления максимального эффекта сверхупругости при комнатной температуре.

Среди них сплав Ti-18Zr-14Nb был определен как наиболее перспективный из исследованных тройных композиций с точки зрения комбинации функциональных свойств. Тем не менее, анализ экспериментальных результатов проведенного исследования показывает, что потенциал функциональных свойств, заложенный в сплавах системы Ti-Zr-Nb, в отношении совершенствования сверхупругого поведения может быть использован более полно. Действительно, удаление температуры M_n (+5 °C) сплава Ti-18Zr-14Nb от температуры испытания (+25 °C) небольшое, вследствие чего в первых циклах нагрузки-разгрузки сверхупругое поведение несовершенно (велика остаточная деформация в цикле и накопленная). Для повышения совершенства сверхупругого поведения следует понизить температуру M_n сплава. Это можно осуществить модифицированием его состава путем увеличения содержания ниобия в пределах 1% [59]. При этом следует иметь в виду, что точность «попадания в состав» по основным компонентам составляет $\pm 0.5\%$. То есть задача получения заданной температуры M_s может быть решена не целенаправленным изменением шихтовки, а путем последовательной выплавки разных слитков с одинаковой шихтовкой в пределах 14-15%.

1.4 Пористые титановые сплавы

Весьма перспективным представляется подход к созданию высокобиосовместимых металлических материалов, заключающийся в использовании пористых материалов. Пористая структура титановых имплантатов способствует прорастанию окружающих тканей в имплантат, его «вживлению» и, таким образом, надежному закреплению в тканях. Весьма важно, что модуль упругости пористых сплавов регулируется и может быть уменьшен до величины, соизмеримой с модулем упругости даже наиболее мягкой костной ткани. В таком случае живая костная ткань будет способна вращать вовнутрь имплантата, что обеспечивает надежную фиксацию в области имплантации и хорошую передачу усилий из живой костной ткани ([63, 64] на примере титановых пористых имплантатов). Согласно литературным данным [65, 66], оптимальный размер для наилучшего вращания костной ткани соответствует 100 – 600 мкм. Существует множество технологий получения металлических пеноматериалов, такие как: спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, прямое спекание лазером и т.д. Некоторые недавние исследования позволяют оценить возможности каждой из представленных технологий с точки зрения контроля размера пор, их формы и распределения и даже возможности создания пеноматериала с контролируемым градиентом пористости [67, 68]. В этой связи наиболее интересным представляется использование новой технологии, обеспечивающей получение пористого пеноматериала, выбрав в качестве основы пеноматериала титановые сплавы с памятью формы. Такой пеноматериал, в состав которого входят только биосовместимые металлические компоненты, будет обладать особо высокой вживляемостью в окружающие ткани благодаря высокой сквозной проницаемости пор, наряду с требуемым низким модулем упругости, сверхупругим поведением и более высокими предельными механическими характеристиками, чем у костных тканей.

Наиболее часто используемые технологии производства пористых металлических материалов для создания медицинских материалов рассмотрены далее:

– прямое спекание лазером (от англ. direct laser metal sintering (DLMS)). Как следует из названия данного метода, он основан на спекании металлической пудры напрямую лазерным лучом. В DLMS, пеноматериал спекается слой за слоем на исходной подложке. Этот метод дает прекрасные возможности контроля размера пор и их распределения и позволяет получать готовые образцы больших размеров с минимальными допусками [69].

– электронно-лучевая плавка (ЭЛП). Также позволяет получать различные трехмерные образцы с контролируемой пористой структурой [70]. Данная технология очень близка к прямому спеканию лазером. Разница заключается в том, что в ЭЛП используется пучок электронов вместо лазерного луча, и минимальные допуски в случае ЭЛП больше, чем в случае прямого спекания лазерным лучом.

– самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Эта технология основывается на самораспространяющихся экзотермических химических реакциях, которые сопровождаются образованием газообразных веществ. Самораспространение в этом процессе очень близко к горению. Во время СВС газы образуют пузыри, которые формируют поры по окончании реакции. СВС позволяет получать пеноматериалы с практически полностью закрытой пористостью и размером пор 0,1 – 300 мкм [71-73].

– лазерный переплав основан на расплавлении поверхностного слоя и выжигания или испарения одного из компонентов сплава. Эта технология позволяет создавать пористый поверхностный слой с наноразмерными порами на уже готовых изделиях [74].

– спекание микроволнами. Эта технология основана на микроволновом нагреве порошковой заготовки изнутри и рассеянии тепла через поверхность образца, что приводит к образованию пористой структуры вокруг сплошной сердцевины. Толщина пористого слоя может варьироваться в пределах 100 – 200 мкм и размер пор в пределах 30 – 100 мкм [75].

– спекание переменным электрическим током представляет собой быстрый процесс спекания, во время которого частицы порошка спекаются под действием электрических разрядов, генерируемых внешним переменным напряжением. Спекание проводится в графитном тигле, что делает возможным создание изделий произвольной формы. Однако, контроль градиента пористости в этом методе затруднителен [76].

– компактирование электрическим разрядом. Эта технология похожа на спекание переменным электрическим током, но в ее основе лежит спекание за счет кратковременного разряда между конденсаторной пластиной и металлической пудрой. Что создает сплошную сердцевину и пористый поверхностный слой [77-79].

– компактирование порошка с последующим спеканием – один из наиболее распространенных методов в порошковой металлургии, преимущественно он состоит из двух частей: компактирование порошка и спекание. Условия компактирования и спекания определяют размер пор и распределение. С помощью данной технологии возможно получение изделий различной формы и размера и создавать закрытопористый материал с контролируемым градиентом пористости [80, 81].

– изотермическое вспенивание в твердом состоянии. В этом технологическом методе исходный материал компактируется со сжатым инертным газом, который формирует пузырьки во время горячего изостатического прессования. После прессования последеформационный отжиг убирает газ и создает структуру с преимущественно закрытыми порами размерами 20 – 200 мкм и 20 – 40% пористости [82].

– суспензионный метод основан на погружении полимерной пористой основы в водную суспензию металлической пудры и связующего элемента с последующим

спеканием. В ходе первого этапа метода пористая основа наполняется суспензией металлической пудры и высушивается; на втором этапе полимерная основа расплавляется и удаляется; на третьем этапе процесса проводится спекание металлической матрицы. Технология позволяет контролировать размер пор, также их распределение [83].

– метод занимаания объема (спекание с удаляемым порообразователем) представляет собой процесс спекания металлической пудры с двумя полимерными компонентами: спейсер и связующее вещество. Частицы спейсера занимают место будущих пор и, расплавляясь, выводятся из матрицы в первой части процесса. Связующее вещество необходимо для удержания металлической пудры вместе в начале процесса спекания. Благодаря подбору размера частиц спейсера и их количества возможен контроль размера пор и их распределения в очень широком интервале [84, 85]. Более того эта технология позволяет создавать изделия с контролируемым градиентом пористости [86].

– метод вспенивания – частный вид метода занимаания объема [87]. Разница заключается в том, что вместо спейсера используется пенообразователь. Пенообразователь испаряется на первом этапе спекания, и газ, образующийся во время вспенивания, формирует поры в спеченном материале.

Все вышеперечисленные технологии имеют свои достоинства и ограничения, как показано в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные технологии получения пеноматериала и их сравнение

Технология	Открытая пористая структура	Размер пор в интервале 100-600 мкм	Возможность контроля градиента пористости
Прямое спекание лазером	Возможно	Возможно	Возможно
Электронно-лучевая плавка	Возможно	Возможно	Возможно
СВС	Невозможно	Проблематично	Невозможно
Лазерный переплав	Возможно	Невозможно	Невозможно
Индукционный нагрев	Возможно	Невозможно	Проблематично
Электроимпульсное спекание	Возможно	Возможно	Проблематично
Спекание при электрическом разряде	Возможно	Возможно	Невозможно
Изотермическое вспенивание в твердом состоянии	Невозможно	Проблематично	Проблематично
Шликерное формование с последующим отжигом	Возможно	Возможно	Возможно
Метод занимаания объема	Возможно	Возможно	Возможно
Спекание с удаляемым пенообразователем	Возможно	Возможно	Невозможно

Прямое спекание лазером и электронно-лучевая плавка имеют один существенный недостаток – высокую стоимость оборудования и, соответственно, высокую себестоимость получаемого материала. Основной недостаток СВС – практически полностью закрытая пористость. Лазерный переплав и спекание микроволнами могут быть использованы только для создания пористого слоя на поверхности изделия. Контролировать пористость при спекании электрическим током достаточно сложно и практически невозможно при компактировании электрическим разрядом. Компактирование с последующим спеканием не позволяет производить материалы с открытой пористостью. Суспензионный метод требует длительной и дорогой фазы подготовки образцов для спекания, такой как производство полимерной пористой основы. Метод вспенивания требует сложной отработки и настройки технологии. Поэтому наиболее оптимальной технологией для использования является метод занимающего объема, рассмотренный далее более детально.

Данный метод выбран как наиболее адекватная технология изготовления пеноматериала в данной работе. Порядок операций может быть разделен на четыре этапа (рисунок 1.4).

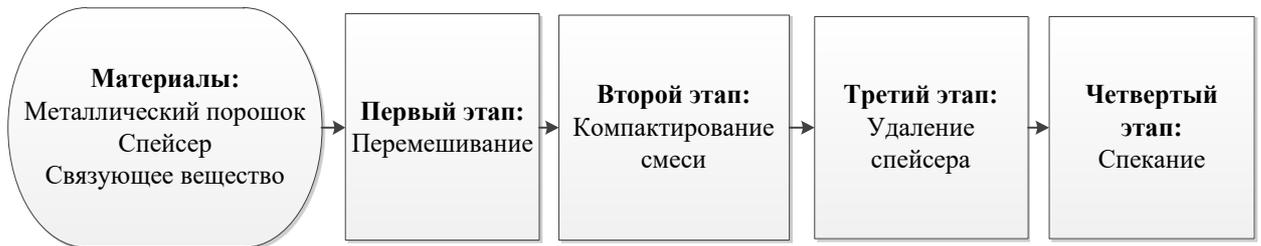


Рисунок 1.4 – Метод занимающего объема: порядок операций

В ходе первого этапа очень важно тщательно перемешать все компоненты, в противном случае ликвация может повлиять на однородность конечного материала. Количество пор, их размер и форма напрямую зависят от размера частиц пудры спейсера и их количества. Он должен быть расплавлен и удален из заготовки при промежуточных температурах или растворен в жидкости. Поэтому очень важно выбрать правильную пудру в качестве спейсера. Связующее вещество склеивает частицы металлической пудры и пудры спейсера между собой, что позволяет заготовке сохранять целостность во время всей термообработки. Связующее вещество также играет роль смазки при компактировании пудры и используется в малых количествах: около 2–4 % от объема всех исходных материалов.

Компактирование смеси исходных материалов проводится для склеивания связующим веществом частиц пудры между собой и придания формы заготовке. Часто используемое давление варьируется в пределах 100 – 200 МПа [88, 89].

Тип спейсера определяет условия его удаления во время третьего этапа. Например, заготовка с частицами мочевины в качестве спейсера выдерживается на воздухе при 200 °С в течение 2 часов для выжигания спейсера. С другой стороны, гидрокарбонат аммония $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ удаляется или при 95 °С в течение 12 часов [87] или при 175 °С в течение 2 часов [88]. NaCl, NaF и сахароза растворяются при 80°С в дистиллированной воде, тогда как ПММА разлагается в атмосфере аргона при температурах около 500 °С [89].

Заключительным этапом производства пеноматериала является спекание. На этом этапе частицы металлической пудры спекаются и формируют пористый пеноматериал, благодаря диффузии через их границы при высоких температурах. Для титанового пеноматериала, спекание наиболее часто проводится при температурах в интервале 950 – 1400°С в течение 1 – 10 часов в атмосфере аргона или вакууме [87].

Пеноматериалы на основе Ti обладают уникальным сочетанием свойств, необходимых для ортопедических и стоматологических приложений, включая прочность, жесткость, долговечность и биосовместимость. Для того чтобы увеличить врастание кости в пористый материал поры должны соответствовать размеру костных клеток, таких как костных трабекул и остеонов, которые должны иметь размер в десятки микрометров толщиной, иначе врастание кости не происходит [90].

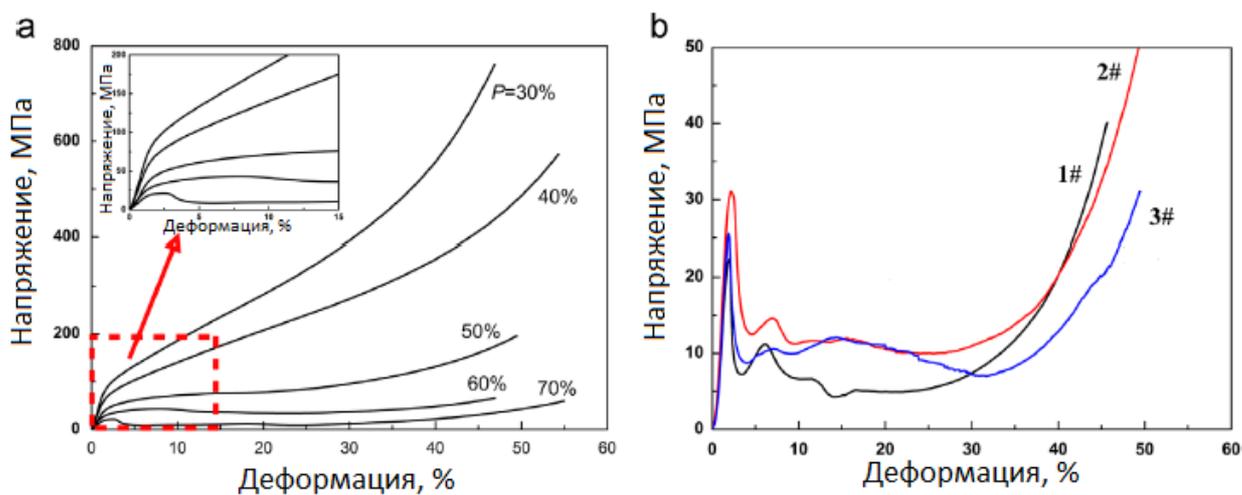
Согласно Braem [91] пористость от 28 до 50 % со сферическими порами размером от 100 до 500 мкм является приемлемой для врастания костной ткани. Пористость от 50 до 75 % с размером сферических пор от 200 до 500 мкм является также благоприятной с точки зрения биомеханической совместимости, так как способна понизить модуль упругости титана, который в несколько десятков раз превышает значения модуля Юнга для костной ткани [92].

Возможно создание пористой структуры Ti от 50 до 90 % пористости, что является действительным диапазоном данной характеристики для различных разновидностей костной ткани человека [93]. Fuping [94] сообщает о создании пористой структуры Ti с пористостью от 30 до 70 % и наличием квадратных пор с помощью вакуумной диффузионной сваркой титановых сеток. Согласно проведенным испытаниям, квадратные поры обеспечивают наилучшее врастание костной ткани в имплантат в сравнении со сферической пористостью.

Компрессионные кривые напряжение-деформация пористого титана, полученного методом вакуумной диффузионной сварки титановых сеток, показаны на рисунке 1.5.

Особенности деформационных кривых пористого титана связаны с пористостью. Поскольку пористость выше 50 %, кривые напряжение-деформация демонстрируют четыре области деформации: начальная линейно-упругая область, область с резким уменьшением напряжения после момента пика, область плато и конечная область уплотнения. Тем не менее, когда пористость меньше, чем 50 %, кривые напряжение-деформация состоят из трех участков деформации: начальная линейно-упругая область, область с медленным увеличением напряжения и конечная область уплотнения.

Различие в особенности кривых растяжения с различной пористостью указывает на то, что возможно изменение механизма деформации, когда пористость возрастает от 30 до 70 %. Рисунок 1.5 (б) показывает кривые сжатия при напряженно-деформированном состоянии пористого титана. Размер пор не имеет никакого влияния в области кривой напряженно-деформированного сжатия, за исключением значения предела текучести и модуля Юнга.



(а) пористый титан с различной пористостью 30-70%; (б) пористый титан с 70% пористостью, изготовленный из трех типов образцов

Рисунок 1.5 – Кривые напряжение-деформация пористого титана, сжатые в направлении, не лежащем в плоскости [95]

Взаимосвязь между модулем Юнга и пределом текучести для пористого титана показана на рисунке 1.6. Очевидно, что модуль упругости и предел текучести уменьшаются с увеличением пористости. Модуль Юнга и предел текучести находятся в диапазоне от 1,5 до 7,0 ГПа и от 10 до 110 МПа для пористого титана с пористостью от 30 до 70 %. Диапазон механических свойств для губчатой костной ткани человека из дистального отдела бедренной кости также показан (фиолетовая область) на рисунке 1.6.

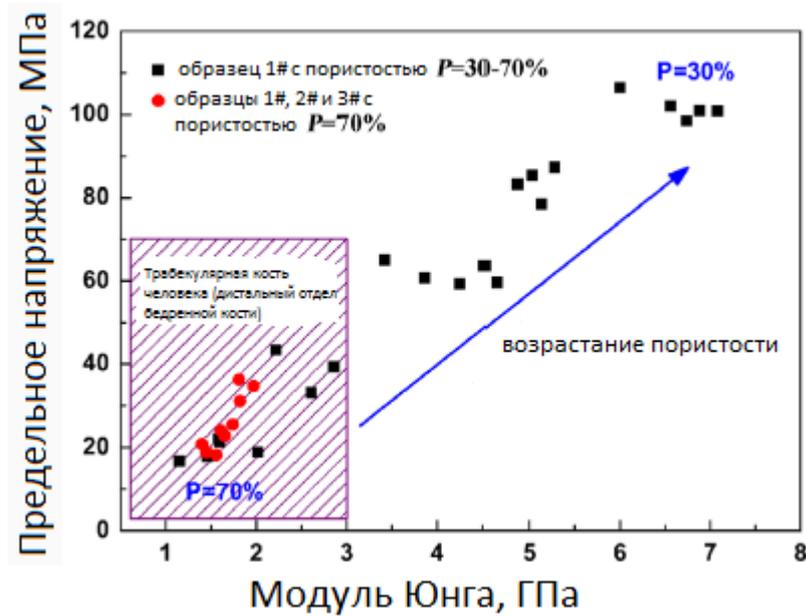


Рисунок 1.6 – Модуль Юнга и выходы линий для пористого титана, сжатого в направлении, не лежащем в плоскости. Диапазон механических свойств для губчатой костной ткани человека из дистального отдела бедренной кости также представлен в виде фиолетовой области [95]

Модуль Юнга и предел текучести губчатой костной ткани человека из дистальной части бедренной кости находятся в диапазоне от 0,01 до 3 ГПа и от 2 до 70 МПа, соответственно, и различны в зависимости от значения возраста кости и экспериментального условия. Было показано, что пористые биоматериалы для костных имплантатов должны иметь модуль Юнга, соответствующий естественной костной ткани для уменьшения эффекта экранирования. Кроме того, предел текучести пористого биоматериала должен быть близок к естественной кости.

Таким образом, проанализировав существующие технологии получения пеноматериалов, а также особенности структуры и механических свойств получаемых пористых материалов, применение метода удаляемого порообразователя является наиболее подходящей технологией для экономичного и быстрого производства пористых материалов для внутрикостных имплантатов.

1.5 Коррозионная стойкость титановых сплавов

Любой искусственный материал, в качестве имплантируемых материалов, таких как костные имплантаты должны обладать хорошей коррозионной стойкостью в организме человека и практически не вызывать аллергические реакции. Металлы и их сплавы широко

использованный как материал для дентальных имплантатов или других костных имплантатов. Несмотря на их превосходные механические свойства, металлические биоматериалы проявляют токсичность из-за коррозионных свойств при механических повреждениях при контакте в человеческом теле. Таким образом, главная проблема найти металлический материал, который обладает высокой коррозионной устойчивостью и хорошими механическими свойствами и состоит из только биосовместимых компонентов. Так или иначе, трудно подобрать один материал для того, чтобы обладать всеми необходимыми требованиями для биомедицинского применения.

Хорошо известно, что коррозия и растворение поверхностного слоя являются двумя процессами, которые отвечают за высвобождение дополнительных ионов из имплантатов в организм. Обширный выход ионов металла из материала имплантата в человеческое тело может привести к неблагоприятным биологическим реакциям, а также приводят к механической поломке устройства. Известно, что биосовместимость и восприимчивость металлов к различным видам коррозии и скорость, с которой эти процессы происходят тесно связаны с качеством пассивной пленки на поверхности металла [96].

На титане образуется достаточно устойчивая оксидная плёнка, которая появляется естественным образом на поверхности [97]. Как правило, пассивный слой на титане имеет толщину 2-5 нм [98-101]. Несмотря на хорошее сцепление поверхностного оксидного слоя с металлом и хорошей способностью восстанавливать пассивную плёнку после повреждения, ионы титана изредка наблюдались в ткани при протезировании [102]. Фактический состав оксидного слоя Ti состоит главным образом из стехиометрического TiO_2 (рутила) [105-104] и некоторыми другими оксидами, такими как Ti_2O_3 и TiO [106, 107]. Коррозионная устойчивость сплавов Ti может быть улучшена путем добавления некоторых элементов таких как Zr, Nb и Ta через стабилизацию поверхностных пленок в биологических жидкостях [108] и формирование сильных оксидов из ZrO_2 , Nb_2O_5 [109] и Ta_2O_5 [110]. Титановые сплавы с добавлением данных элементов обладали более совершенным коррозионным поведением, чем нержавеющая сталь AISI 316L и сплав CoNiCr после деформации [111]. С другой стороны, скорость пассивации для титана высокая, так как он принадлежит к высокой реактивной группе металлов, которая быстро формирует слой оксида в воздухе или в биологических жидкостях. Кроме того, скорость пассивации титана в биологических растворах оказалась медленной по сравнению с физиологическим раствором. В итоге, выявлено существенное различие биокоррозионного поведения титановых материалов, обусловленное различными свойствами поверхностного слоя.

Скорость коррозии зависит от оксидного слоя, pH, концентрации и состава электролита и возможности переноса кислородной вакансии через пленку [112]. Различные типы коррозии, которым подвергаются материалы, представлены на рисунке 1.7. На поверхности TiO_2/Ti отношение концентрации O к концентрации Ti меняется постепенно от оксидного слоя TiO_2 к более низким отношениям в объеме [113]. Pan et al. [114] предложил что двойной слой на поверхности сплавов титана состоит из внутреннего защитного слоя и внешнего пористого слоя, который менее стабильный.

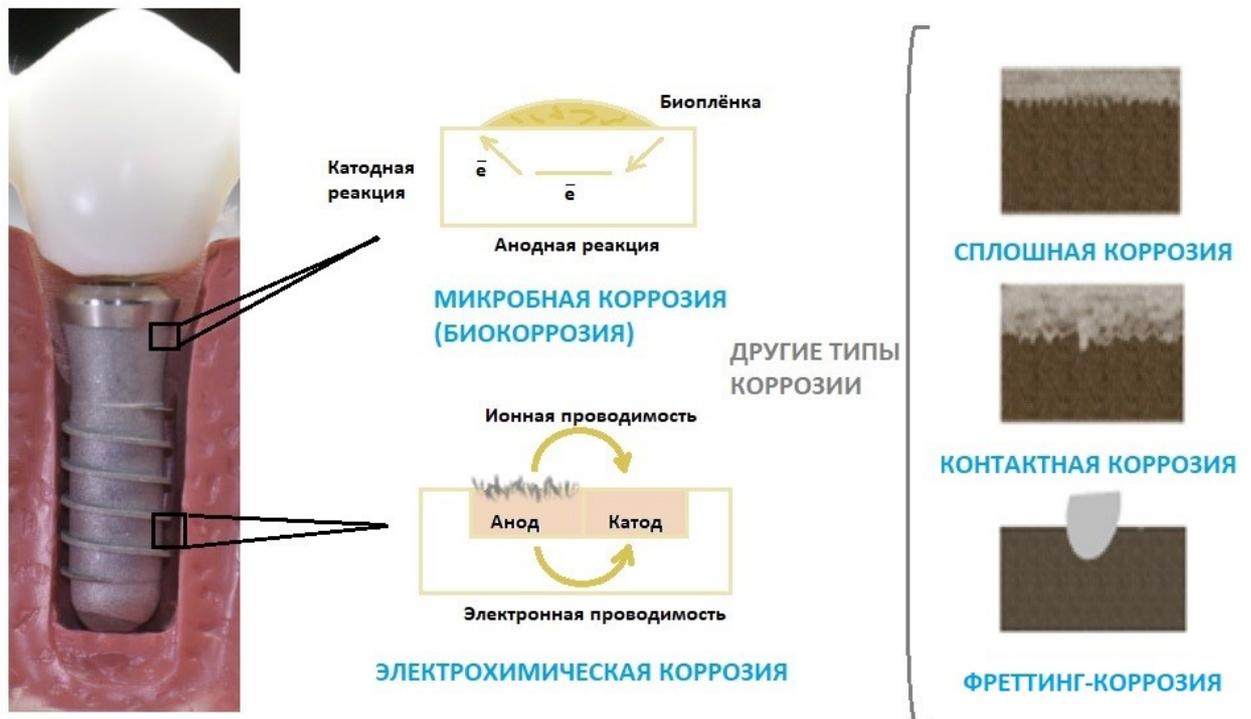


Рисунок 1.7 – Типы коррозии на поверхности имплантата

Фториды обычно присутствуют в зубных пастах для предотвращения развития кариеса. Однако, длительная экспозиция в фторидах высокой концентрации оказывает пагубное влияние на имплантат, так как оксидные пленки зубных имплантатов вступают в реакцию с растворами фтора и формирует молекулы титан-фторида как фторид титана или фтортитанат натрия. Параметры решеток этих соединений оказывают влияния на формирование многих структурных дефектов в оксидном слое и следовательно, в объеме материала и он становится более склонным к электрохимической коррозии.

Для определения предельной концентрации фторидов, которая нарушает защитный оксидный слой зубных имплантатов проводились различные исследования с различной концентрацией ионов фтора. Alves-Rezende и соавторы исследовали электрохимическое поведение коммерчески чистого Ti и Ti-10 % Mo [115]. Электролит состоял из 0,12 %

хлоргексидинедиглюконата, 0,03 % триклозана с добавлением 0,05 % фторидом натрия и 0,5 г/л хлоридом цетилпиридиния с 0,05 % фторида натрия. Однако данные концентрации оказали незначительное влияние на стабильность оксидного слоя.

D. Magesi и соавторы контролировали электрохимическое поведение поверхности модифицированных сплавов Zr-5Ti, Zr-25Ti, Zr-45Ti в растворе искусственной слюны, содержащий фторид натрия с концентрацией около 0,2, 0,5 и 1 мас. %, имитирующий концентрацию фторида в ополаскивателях для полости рта. Было показано, что термическая обработка сплавов Zr-Ti с охлаждением на воздухе при 500 °C в течение 2 ч резко минимизировала влияние фторидов на коррозионное поведение сплавов Zr-Ti вследствие образования стабилизированной пассивной плёнки, состоящей из оксидов TiO₂ и ZrO₂. Было установлено, что поверхностный слой обогащен оксидом TiO₂, который уменьшает растворение оксидной плёнки из-за наличия ионов фтора [116].

Аналогично фторидам другие соединения также оказывают влияние на процесс коррозии титановых сплавов. L P Favaraní и соавторы показали кинетику коррозии Ti-6Al-4V в различных растворах для ополаскивания полости рта состоит из 0,053 % хлорида цетилпиридиния и 3 % перекиси водорода, в растворе искусственной слюной. Было установлено, что пока 3 % H₂O₂ оказывает неблагоприятное воздействие на сплав Ti-6Al-4V, тогда как в других условиях материал обладал стабильным состоянием и показал низкую подверженность коррозии [117].

Фреттинг-коррозия кортикальной кости на стыке кость-имплантат была исследована с использованием титана Grade 2 и сплава ВТ6 в контакте с кортикальной костью. Глубина износа и коэффициент трения были выше в случае кость-ВТ6, чем кость-коммерчески чистый титан. Механизм износа кортикальной кости характеризовался абразивным износом и расслоением [118]. Следовательно, крайне важно повысить износостойкость материала или модифицировать поверхности титановых сплавов для уменьшения потенциала на границе кортикальной кости и имплантата. Было обнаружено, что литой сплав Ti-6Al-7Nb демонстрирует лучшую износостойкость, чем коммерчески чистый титан (Grade 2 и 3) из-за более высокой твердости и наличие двухфазной микроструктуры, состоящей из игольчатой α-фазы в предшествующем β зерне. Точно так же, С. Ohkubo провел *in-vitro* исследования для оценки износостойкости литого коммерчески чистого титана наряду с 3 и 5 масс. % меди и Ti-6Al-4V с 1 и 5 масс. % меди. В качестве элемента сравнения использовали немодифицированные сплавы Ti и Ti-6Al-4V. По сравнению с другими концентрациями меди, было обнаружено, что сплав с 4 мас. % Cu обладает высокой износостойкостью, благодаря эвтектике α-Ti/Ti₂Cu, которая способствовала улучшению устойчивости к пластической деформации и повышает износостойкость [119].

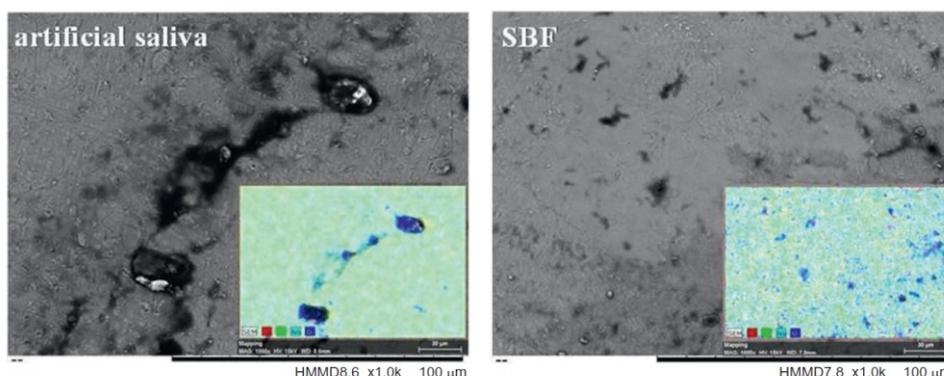
Помимо использования легирующих элементов для улучшения износостойких характеристик, покрытия также можно наносить на поверхность имплантата. Сплав Ti-6Al-4V был покрыт полиэфирэфиркетонем (PEEK) для улучшения механических свойств и повышения износостойкости. Образцы были получены путем горячего прессования винира PEEK на цилиндры Ti-6Al-4V. Испытания на износостойкость проводились при нагрузке 30 Н, частотой 1 Гц и длиной образца 3 мм в растворе искусственной слюны с использованием Al_2O_3 в качестве контролирующего вещества. Ожидаемый коэффициент трения и удельный износ был меньше, чем у необработанных образцов на основе сплава Ti-6Al-4V. Следовательно, это показывает, что PEEK/Ti-6Al-4V может быть использован в условиях жевательных нагрузок, улучшения биосовместимости и износостойкости [120].

Похожее исследование провели F. Yildiz и соав., они изучали характеристики трёх различных поверхностных модификаций, такие как азотирование в плазме, нанесение тонких пленок TiAlN при замкнутом неуравновешенном поле магнетронного напыления (CFUBMS) и покрытие Al_2O_3 с использованием плазмы для повышения износостойкости сплава Ti-6Al-4V. Испытания на износостойкость проводились с использованием трибометра в физиологическом растворе при 37 °C. Хотя, все поверхностные модификации улучшили характеристики износостойкости сплава Ti-6Al-4V, но покрытия на основе Al_2O_3 показало самую высокую износостойкость, в то время как самой низкой обладали азотированные образцы [121].

Чистый Ti начали использовать взамен нержавеющей стали 316L и сплавов на основе Co-Cr, который показал лучшие показатели биосовместимости, хорошую коррозионную стойкость, и низкую токсичность [122]. Несмотря на эти преимущества, чистый титан не обладает нужными механическими характеристиками для некоторых биомедицинских применений, таких как сложная замена костной ткани [123]. По этой причине чистый Ti был заменен на сплав Ti-6Al-4V. К сожалению, даже несмотря на то, что этот сплав устойчив к коррозии и обладает хорошими механическими свойствами, он состоит из элементов с высокой токсичностью для человеческого тела как алюминий и ванадий. Многие исследователи предлагают замену алюминия на ниобий и ванадия на цирконий, формируя систему сплава Ti-Nb-Zr. Эта система продемонстрировала, что обладает большей коррозионной стойкостью, чем сплав Ti-Al-4V, с любым количеством легирующих элементов. Сплав Ti-13Nb-13Zr обладает лучшей коррозионной стойкостью в растворе Хэнкса при 37 °C [124, 125]. Некоторые исследователи показали, что благодаря высокой стабильности оксида ниобия сплав Ti-13Nb-13Zr обладает высокой коррозионной стойкостью [126, 127]. И система сплава Ti-Nb-Zr имела лучшую коррозионную стойкость,

чем сплав Ti-6Al-4V во всех искусственных растворах, имитирующих жидкости в организме, для любых временных значений. В литературе сообщалось, что оксидный слой самостоятельно формируется на поверхности при погружении в агрессивную среду, когда плотность тока ниже, чем 100 мкА/см^2 [128]. Многочисленные исследования показывают, что все сплавы Ti-Nb-Zr обладают низкими плотностями тока, в связи с тем, что эти сплавы могут самопроизвольно пассивироваться, что приводит к хорошей коррозионной стойкости в любой жидкости человеческого организма.

В статье [129] коррозионное поведение сплава Ti-25Nb-10Zr оценивали как в искусственной слюне, так и в растворе имитирующей жидкости организма (SBF). Для этого были получены хронопотенциограммы сплавов, а также сняты поляризационные кривые. Как показали полученные результаты, на коррозионные свойства металлических материалов влияют условия испытаний. В этом случае, искусственная слюна, с более низким pH по сравнению с SBF, привела к небольшому уменьшению коррозионных свойств сплава Ti-25Nb-10Zr. При испытаниях в растворе SBF, были получены более низкие значения плотности тока коррозии и высокие значения сопротивления поляризации. Кроме того, как видно по микрофотографиям со сканирующего электронного микроскопа (рисунок 1.8), более равномерная оксидная пленка наблюдалась на поверхности образцов при экспозиции в растворе SBF, тогда как изолированные частицы были сформированы при экспозиции в растворе искусственной слюны. Основная причина коррозионной стойкости сплава в растворе SBF вероятно обеспечивается благодаря наличию KH_2PO_4 , который действует как ингибитор процесса коррозии. Данный сплав Ti-Nb-Zr показал высокую коррозионную устойчивость по сравнению с другими титановыми сплавами. Было показано, что данный материал больше подходит для внутрикостных имплантатов по сравнению с дентальными.



(a)

(б)

(a) экспозиция в растворе искусственной слюны (б) экспозиция в растворе SBF

Рисунок 1.8 – Электронные изображения сплава Ti-25Nb-10Zr

1.6 Методы повышения биосовместимости сплавов

Понятию «биосовместимость» может быть дано множество определений, общая суть которых выражается одним определением «не наносить вреда человеческому телу». На практике это означает, что имплантат должен быть биосовместимым на границе с тканями человеческого тела. Это может быть реализовано тремя основными способами: (1) созданием специального защитного покрытия на поверхности имплантата, чаще всего полимерного; (2) созданием окисной пленки с более высокой биосовместимостью, чем основной металлический материал и (3) созданием имплантата из исходно биосовместимых компонентов. Последний вариант наиболее предпочтителен, потому что даже в случае повреждения поверхностной пленки или в случае большой площади поверхности имплантата (пористые материалы, имплантаты, имитирующие костную ткань с большой удельной долей поверхности), материал имплантата не причинит вреда человеческому телу. Так по критерию биосовместимости металлы и сплавы могут быть разделены на три основные группы: (1) токсичные, т.е. отравляющие ткани человеческого тела; (2) капсулирующиеся, вокруг имплантата из такого материала человеческий организм создает специальную «капсулу», препятствующую распространению ионов металлического материала, и (3) инертные, которые не наносят вреда человеческому организму и на которых возможен рост клеток тканей человеческого тела [130]. Некоторые сплавы обладают более высокой биосовместимостью, чем их отдельные компоненты, что может быть отнесено за счет защитных свойств оксидной пленки (коррозионностойкие стали).

Мероприятия после имплантации включают взаимодействие между биологической средой и искусственных поверхностей материалов, начала биологических реакций, а также конкретные пути реагирования, выбранные организмом. Поверхность материала играет чрезвычайно важную роль в реакции биологической среды в искусственных медицинских устройствах. В имплантатах из титана, нормальные шаги производства, как правило, приводят к окислению, загрязнению поверхностного слоя, который часто испытывает нагрузку и пластически деформируется, становится неравномерным и довольно слабо определенным. Такие "носители" поверхности явно не подходят для биомедицинского назначения, а некоторые должны быть подвержены поверхностной обработке. Еще одна важная причина для проведения модификации поверхности медицинских устройств титана является то, что часто требуются удельные поверхностные свойства, которые отличаются от таковых в объеме. Например, для реализации биологической интеграции, необходимо иметь хорошую формуемость кости. В устройствах, контактирующих с кровью, таких как искусственные клапаны сердца, совместимость крови имеет решающее значение. В других

устройствах, также требуется хорошее сопротивление к коррозии. Соответствующие методы модификации поверхности не только сохраняют отличные объемные свойства титана и его сплавов, такие как относительно низкий модуль, хорошая усталостная прочность, формуемость и обрабатываемость, а также улучшают конкретные свойства поверхности, необходимые в различных клинических назначениях. Исходя из требований, предъявляемых к имплантатам, в качестве методов обработки поверхности выбирают различные химические и физические методы.

Для удаления оксидной пленки и получения чистой поверхности часто используют обработку кислотами. Распространен раствор, включающий от 10 до 30 объемных долей % HNO_3 и от 1 до 3 объемных долей % HF в дистиллированной воде. В результате такой обработки на поверхности могут быть обнаружены включения водорода в приповерхностном слое. Водород мало влияет на изменение прочности титана, но увеличивает чувствительность его к надрезу. При насыщении титана водородом в структуре обнаруживаются выделения гидрида титана при этом резко уменьшается ударная вязкость. Поэтому при обработке сохраняют соотношение азотной кислоты к плавиковой равным 1:10, что позволяет свести образование водорода к минимуму. Сравнительный анализ способности следующих кислот: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_4 и HCl к удалению загрязнений с поверхности титана показал, что HCl позволяет растворить соли титана, без повреждения самой поверхности. Толщина оксидной пленки после обработки кислотами, обычно не превышает 10 нм. В основном в составе обнаружен диоксид титана, но также наблюдаются соединения с фтором и некоторыми другими элементами, как результат взаимодействия кислот с поверхностью [131]. Эти соединения могут оставаться на поверхности даже после проведения последующей термической обработки. Кроме того обработка кислотами часто применяется, как часть комплексной обработки поверхности с целью улучшения ее свойств. Сообщается об успешном применении двустадийной обработки поверхности соляной и серной кислотами и щелочным раствором, с целью повышения биоактивности [132, 133].

Гелевые покрытия способны повысить биоактивность титановых имплантатов, благодаря своей возможности способствовать образованию апатита в среде модельных биологических растворов [134]. Показано, что поверхность титана реагирует с H_2O_2 с образованием титан-пероксидных гелей [135, 136]. Аморфный слой геля может быть сформирован путем обработки титана в растворе H_2O_2 , содержащем 0,1 моль/л HCl . Результатом взаимодействия раствора H_2O_2 и титана является формирование аморфного гелевого покрытия, являющегося хорошей основой для образования апатитного покрытия. Чем меньше время обработки раствором, тем тоньше слой образующегося геля и выше его

пористость (порядок величины пор составляет сотни нанометров). Предполагается, что это покрытие состоит из двух слоев: тонкого (меньше 5 нм) и плотного внутреннего и внешнего пористого. При последующей термообработке в интервале температур от 400 до 500 °С на поверхности образуется анатаз с высокой биоактивностью. Повышение температуры термообработки приводит к образованию рутила с меньшей биоактивностью. Последующее повышение температуры обработки также не привело к улучшению биоактивности. Установлено, что апатит зарождается преимущественно в трещинах сформированного аморфного слоя. Однако после выдержки образцов в модельном биологическом растворе в течение двух дней, вся поверхность оказалась покрыта апатитом независимо от толщины слоя аморфного покрытия в той или иной части образца.

Метод обработки щелочами позволяет повысить биоактивность поверхности титановых сплавов. Обработка проводится следующим образом: образцы выдерживают в растворах, содержащих 5 - 10 моль/л NaOH или KOH в течение 24 часов с предварительной промывкой в дистиллированной воде и очисткой ультразвуком. Затем проводят сушку в печи при 40 °С в течение 24 часов. После проводят термообработку в интервале температур от 600 до 800 °С в течение 1 часа при низких давлениях (от 10^{-2} до 10^{-3} Па). В результате на поверхности образуется пористое покрытие, состоящее из титан-натриевого гидрогеля [137]. Термообработка при 800 °С в течение одного часа ведет к еще большему количеству этой фазы, также, как и к росту количества рутила и анатаза. После проведенной обработки образцы титана были выдержаны в модельном биологическом растворе в течение 4 недель. Было показано, что на поверхности образовался слой апатита подобного костному, что указывает на эффективность обработки поверхности титановых сплавов щелочами.

В ходе обработки щелочами слой диоксида титана претерпевает частичное растворение в результате взаимодействия с гидроксильными группами. Впоследствии проходит гидратация титана. Гидратированный диоксид титан продолжает взаимодействие с гидроксильными группами, что ведет к образованию отрицательно заряженного гидрата на поверхности образца. Результатом взаимодействия такого поверхностного слоя с щелочными ионами является образование на поверхности гелеобразного покрытия. В ходе термической обработки проходит дегидратация этого геля и формирование стабильного аморфного или кристаллического покрытия.

Была исследована способность покрытия, образующегося в ходе обработки щелочами, к остеоинтеграции. Показано, что проведенная обработка значительно повышает способность поверхности к остеоинтеграции за счет образующегося апатитного слоя [138].

Важно отметить необходимость комбинирования обработки щелочью и термообработки. Только комбинация этих двух видов обработки позволяет реализоваться связи имплантата непосредственно с костью [139].

Были проведены испытания, в ходе которых были установлены значения предела прочности трех групп образцов имплантатов из титана: прошедшая обработку щелочами и термообработку, прошедшая обработку только щелочами и контрольная группа. Образцы были имплантированы лабораторным мышам на 8 недель. Значение предела прочности для образцов, прошедших обработку щелочами и термообработку, в несколько раз превышало таковое для образцов из других групп.

После обработки наблюдается пористая форма на поверхности титана. Большое количество кристаллического титаната натрия, а также рутила и анатаза оседают после термической обработки при 600 °С в течение 1 ч. Затем обработанные образцы титана были вымочены в SBF в течение 4 недель, кость, как форма апатита, образуется на поверхности, что указывает на то, что щелочно-термическая обработка титановых сплавов обладает хорошей биологической активностью.

Титан, обработанный раствором NaOH при 60 °С в течение 24 ч имеет структуру сети на поверхности, представляющую собой аморфный титанат натрия гидрогель.

Данный щелочно-термический метод обработки часто применяется при создании имплантатов для тазобедренного и коленного суставов.

Золь-гель процесс может быть разделен на пять последовательных основных стадий: гидролиз и поликонденсация, затем образование геля, потом выдержка и сушка, и на последнем этапе уплотнение и кристаллизация.

Чаще всего в роли прекурсора используется алкоксид металла $M(OR)_n$, где M – это металл, а R – алкильная группа. Обычно алкоксид растворяется в спирте и гидролизуется при добавлении воды. В процессе гидролиза алкоксидная группа заменяется гидроксильной. Две частично гидролизованные молекулы могут провзаимодействовать в ходе реакции конденсации. И наоборот одна гидролизованная молекула может вступить в реакцию непосредственно с молекулой алкоксида.

В обоих случаях образуется молекула воды или спирта. При достаточно большом количестве соединений $M-O-M$, они ведут себя подобно коллоидному раствору или золи. Постепенно объединяясь, коллоидные частицы образует трехмерную сеть. Если одна частица достигнет макроскопических масштабов, то это повлияет на весь раствор в целом, превратив его в гель. Такой процесс называют процессом гелеобразования. Также гель может быть получен путем быстрого испарения растворителя. Структура и свойства геля могут быть изменены в ходе последующей обработки, например – старения. В ходе

старения гель сушится, что сопровождается заметной его усадкой. Процесс сушки необходимо подбирать весьма тщательно, во избежание нежелательных напряжений в геле. Как правило, после сушки гели остаются аморфными, однако кристаллизуются после отжига. Если целью получения геля является формирование непористой керамики, то необходимо получить высокие температуры достаточные для процесса спекания.

Золь-гель метод широко распространен в нанесении тонких (менее 10 нм) покрытий. Метод позволяет точно контролировать химический состав и микроструктуру покрытия, формировать однородные пленки. Также метод отличается простотой в оборудовании и дешевизной. К высокой степени однородности покрытий приводит возможность смешения исходных материалов на молекулярном уровне. Микроструктура покрытия обычно зависит от обработки, которой подвергались исходные вещества, а также от скорости конденсации и испарения.

В области медицины золь-гель метод получил распространение совсем недавно. Первые публикации на эту тему появились около 20 лет назад, и их количество заметно возросло в последнее время [140].

Гидроксиапатитные (ГА) покрытия, полученные золь-гель методом, как правило, имеют хорошую биосовместимость, но неудовлетворительную адгезионную способность. В то же время диоксид титана обладает высокой адгезионной способностью к подложке, но ограниченной биосовместимостью с костной тканью. Таким образом композиционный материал, состоящий из диоксида титана и ГА мог бы компенсировать недостатки присущие входящим в него компонентам [141]. Золь был приготовлен путем смешения изопропоксида титана, ацетилацетона, азотной кислоты, изопропилового спирта и дистиллированной воды. ГА золь был подготовлен путем добавления порошка ГА в безводный этанол. Полученное покрытие отличалось повышенной пористостью, развитой поверхностью и высокой однородностью. Адгезионная способность покрытия к титановой подложке составила около 40 МПа.

Также использование золь-гель метода в нанесении композиционного TiO_2 -ГА покрытия было представлено в работе Н.В. Kim [142]. Толщины диоксида титана и ГА составили примерно 200 и 800 нм, соответственно. Адгезионная способность композиционного покрытия была значительно выше таковой у только ГА покрытия и достигала максимума в 55 МПа при термической обработке при 500 °С. Эффективность подобного покрытия объясняется также тем, что диоксид титана обладает высоким химическим сродством как к подложке (титану), так и к ГА. Щелочные фосфатазы клеток показали большую активность на поверхности TiO_2 -ГА покрытия в сравнении с TiO_2 и Ti .

В работе Р.А. Ramires [143] была оценена биосовместимость TiO_2 -ГА покрытия. Было показано, что покрытие не является цитотоксичным, отмечается активность щелочных фосфатаз и формирование коллагена и остеокальцина. Такие хорошие результаты могут быть объяснены характеристиками химического состава и методом нанесения покрытия. Наличие гидроксильных групп на поверхности способствует образованию кальция и фосфора, что в свою очередь приводит к более интенсивному взаимодействию поверхности с остеообластами [144].

Долгое время метод нанесения кальций фосфатных покрытий не мог быть реализован из-за сложностей с выбором исходных веществ. Монофосфаты хорошо формируют стекла, однако, в случае покрытий медицинского назначения, требуется формирование геля. Гель мог бы быть сформирован в водном растворе полифосфатов. Но ввиду высокой реакционной способности фосфатных эфиров образовывать с водой фосфорную кислоту и большой их склонности к образованию кристаллической соли, они не могут быть использованы для образования геля.

U. Partenfeder предложил метод [145] формирования фторапатит/гидроксиапатитных (ФА/ГА) покрытий. В данном методе проводят гидролиз раствора $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ в ацетоне и смешение его с раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Установление соотношения кальция к фосфору равного 1,67 соответствует стехиометрии чистого ГА. Затем смесь окисляется пропусканием через нее воздуха. Комбинирование гидролиза и окисления приводит к полимеризации фосфорных прекурсоров. Часть нитрата кальция замещается $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$. Формирование кристаллической ГА фазы происходит в интервале температур от 350 до 400 °С. При покрытии этой смесью титановой поверхности образуется β -трикальциевый фосфат (β -ТСР), как продукт реакции гидроксиапатита и титановой подложки. Часть кальция из ГА реагирует с титаном, образуя титанат кальция, что приводит к нарушению стехиометрии ГА. ГА становится обеднен кальцием, что и приводит к образованию β -трёхкальциевого фосфата.

Также были использованы растворы моно- и диалкилфосфаты и нитрата кальция (гликозида кальция, ацетата кальция) [146, 147]. Кристаллический ГА был сформирован при 500 °С. Адгезионная способность полученного покрытия составила от 10 до 15 МПа. [148].

Для стимуляции процесса остеогенеза костной ткани часто используют покрытия на основе гидроксиапатита и фосфатов кальция. Для синтеза фосфатных покрытий кальция на поверхности имплантатов можно использовать несколько методов, таких как плазменное напыление, золь-гель или электроосаждение. Последний способ дает множество преимуществ, особенно низкие температуры, используемые для осаждения, и способность

контролировать толщину и химический состав синтезированных покрытий. Кроме того, электроосаждение является мощным процессом получения фосфатных покрытий кальция, в которых кальций (Ca^{2+}) может быть частично замещен другим двухвалентным катионом для повышения биологических свойств осажденного биокерамического материала [149]. Например, замещение марганцем (Mn^{2+}) подходит для регулирования дифференциации остеобластов, для контроля резорбции кости и для содействия клеточной адгезии и синтеза белков сотовой матрицы (коллаген) [150]. Цинк (Zn^{2+}) также является интересным заместителем, главным образом для содействия остеогенезу, но также для ингибирования пролиферации бактерий в организме человека и для обеспечения импробиваемости имплантатам противовоспалительные свойства [151]. Замещение стронцием (Sr^{2+}) стимулирует образование костей и ингибирует резорбцию кости, что приводит к увеличению плотности кости у пациентов [152].

Другим перспективным и инновационным двухвалентным катионом является кобальт (Co^{2+}), описанный в нескольких исследованиях, касающихся кобальт-замещенных порошков фосфата кальция или сыпучих материалов [153]. В этих работах кобальт добавляют к материалу фосфата кальция для содействия неоваскуляризации и ангиогенезу новообразованных костных тканей. Процесс ангиогенеза представляет собой образование нового кровеносного сосуда, участвующего в подаче питательных веществ в костные клетки, а также при переносе макромолекул во время восстановления и регенерации кости. Для эффективного продвижения ангиогенеза и предотвращения какого-либо токсического воздействия ионов кобальта в организме обычно рекомендуется количество замещения 5 ат.% внутри решетки фосфата кальция. Насколько известно к моменту начала настоящей работы, ионы Co^{2+} никогда не использовались в качестве заместителя в покрытиях фосфата кальция, нанесенных на поверхность имплантатов из металлической кости.

Таким образом, в ходе анализа литературы показано, что сплавы на основе Ti-Zr для замены костной ткани обладают эффектом сверхупругости при комнатной температуре, которая обеспечит материалу наилучшие механические свойства, высокой коррозионной стойкостью за счёт формирования на поверхности сплавов защитной оксидной плёнки, а также все компоненты сплава биохимически совместимы с организмом человека.

Глава 2 Материалы и методы исследования

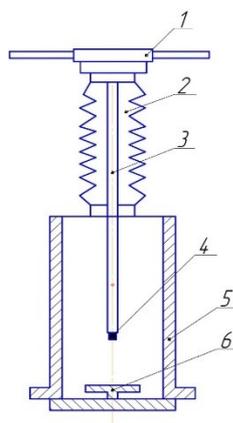
2.1 Выплавка сплавов на основе Ti-Zr

Для исследования функциональных свойств сплавов на основе Ti-Zr были выбраны следующие составы, представленные в таблице 2.1. Выплавку проводили методом вакуумно-дугового переплава сплавов следующего номинального состава. Схема печи представлена на рисунке 2.1.

Таблица 2.1 – Состав исследуемых сплавов

Сплав	Химический состав, (ат. %)			
	Ti	Zr	Nb	Ta
1	67	18	15	-
2	68	18	14	-
3	72	22	6	-
4	68	18	13	1

Шихтовые материалы для слитка загружаются в кристаллизатор, рабочую камеру герметично закрывают и затем вакуумируют. Плавка осуществляется в атмосфере аргона при повышенных давлениях, превышающих одну атмосферу. Перед каждой плавкой применяют двойную продувку аргоном рабочей камеры. При подаче напряжения на шток с вольфрамовым наконечником и при контакте с шихтовым материалом возникает ток короткого замыкания. В результате отрыва электрода от шихты возникает электрическая дуга, за счет которой происходит переплав.



1 – ручки для направления дуги; 2 – сильфонный компенсатор; 3 – шток, держащий электрод; 4 – вольфрамовый наконечник; 5 – рабочая камера печи; 6 – водоохлаждаемый медный кристаллизатор

Рисунок 2.1 – Схема печи ВДП

Существенное влияние на качество слитков оказывает переплав геттера, который поглощает большую часть примесей, присутствующих в рабочей камере. В работе в качестве геттера был использован йодидный титан. Изображение печи представлено на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Вакуумно-дуговая печь

На рисунке 2.3 представлено фото используемого кристаллизатора с шихтой и геттером.



Рисунок 2.3 – Изображение медного кристаллизатора с шихтой и геттером

На рисунке 2.4 приведено изображение полученного слитка.



Рисунок 2.4 – Фотография слитка

Шихтовые материалы, используемые в работе и их содержание примесей представлено в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Содержание примесей в шихтовых материалах

Материал	O, масс. %	N, масс. %	C, масс. %	H, масс. %
Иодидный титан	0,001	0,001	0,001	0,0001
Иодидный цирконий	0,005	0,005	0,008	0,0001
Технически чистый ниобий	0,0033	0,015	0,002	0,0002
Технически чистый тантал	0,0017	0,011	0,006	0,0004

2.2 Получение пеноматериалов методом удаляемого порообразователя

При получении пористых однородных и градиентных сплавов на основе Ti-Zr чрезвычайно важно использовать одинаковую последовательность действий, придерживаться определенной методики, позволяющей получать повторяющиеся и объективные результаты. Таким образом, были получены пористые однородные и градиентные образцы сплава на основе Ti-Zr.

Метод удаляемого порообразователя – один из способов создания пористых металлических материалов. Суть метода заключается в следующем: сыпучий материал-порообразователь равномерно смешивается с металлическим порошком, занимая некоторый объем в компакте после прессования. В качестве порообразователя используют растворимые соли (гидрокарбонат аммония) либо мономеризующиеся при повышенных температурах полимеры (полиметилметакрилат). В зависимости от выбора порообразователя, проводят последующие операции: вымывание либо пиролиз для солей и полимеров, соответственно. Окончательной операцией является процесс спекания, в результате которого частицы металла свариваются между собой и образуют прочные связи.

В качестве металлической основы выбраны порошки сплавов на основе Ti-Zr. Изначально для апробации методики и протекающих процессов при разработке методики использовали модельный состав сплава Ti-22Nb-6Zr, полученный ранее. В дальнейшем использовали порошок состава Ti-18Zr-14Nb. Изменяя параметры диспергирования, можно варьировать получаемый размер частиц порошка. Форма частиц порошка, используемого в данной методике, должна быть сферической, а размер – не более 50 мкм.

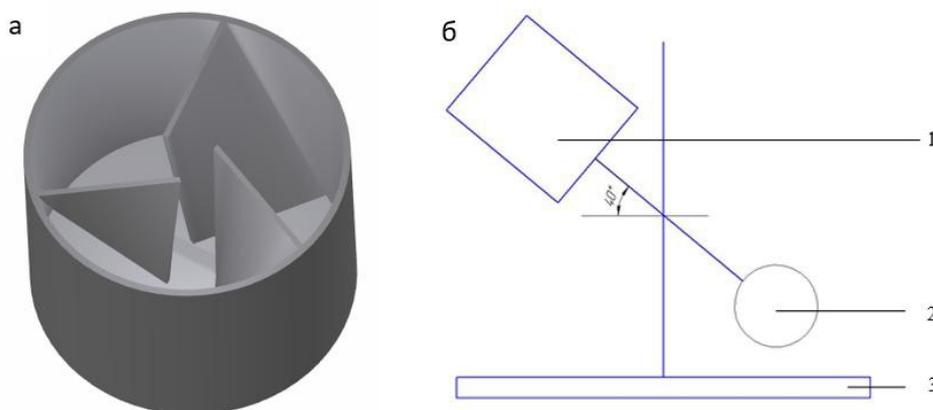
В качестве порообразователя был выбран порошок полимера полиметилметакрилата (ПММА). Согласно литературным данным, в процессе мономеризации (пиролиза) весь объем этого материала преобразуется в газообразную фазу. Форма частиц полимера для данной методики должна быть сферичной и не превышать 250 мкм. Коммерческий полимерный порошок *Solarcote (R) PB* подходит для получения пеноматериалов.

Требуемый размер фракций получали рассевом, с использованием сит с ячейкой 50 и 250 мкм для металлического и полимерного порошков, соответственно.

Перемешивание предварительно подготовленных порошков Ti-Zr и ПММА осуществляли в специальной камере. Из-за высокого различия плотностей металлического порошка и ПММА стандартные способы перемешивания приводили к расслоению смеси. Для устранения данной проблемы разработан способ перемешивания, состоящий из камеры с внутренними функциональными элементами, приводимой во вращение электродвигателем.

Была изготовлена специальная емкость для перемешивания порошков со встроенными внутренними вставками. Для изготовления использовали метод 3D печати из нити полилактида PLA с последующим покрытием эпоксидной смолой (3D принтер *Replicator* фирмы *MakerBot*). Данная емкость не содержит съемных элементов, в ней отсутствуют щели и отверстия, что благоприятно влияет на равномерное смешивание порошков. На рисунке 2.5 а изображена трехмерная модель камеры, у которой по внутренним стенкам под углом относительно дна расположены лопасти. Схема

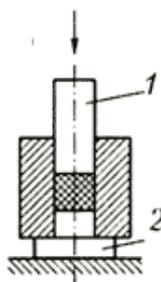
закрепления емкости показана на рисунке 2.5 б. Емкость расположена под углом 40 градусов к горизонтальной плоскости. За счет этого при вращении емкости внутренние лопасти захватывают смешиваемые порошки, обеспечивая равномерное смешивание. Размеры изготовленной камеры: высота 70 мм, диаметр 70 мм. Масса засыпаемой смеси не должна превышать 100 г.



(а) схема крепления камеры (1) и приводящего электродвигателя (2) в штативе (3) (б)

Рисунок 2.5 – Камера для перемешивания со внутренними лопастями

Прессование порошков Ti-Zr и ПММА осуществляли на пресс-машине с давлением 200 МПа. После прессования получаем полупродукт-материал, представляющий из себя полимерный порошок в металлической матрице. Схема одностороннего прессования показана на рисунке 2.6.



1 – верхний пуансон, 2 – нижний пуансон

Рисунок 2.6 – Схема прессования

Способ одностороннего прессования ограничивает размеры получаемых образцов, в частности высота запрессовки не может превышать диаметр. Это связано с распределением давления по высоте заготовки – оно неравномерно, из-за действия сил трения о стенки пресс-формы. Способ двухстороннего (или прессования с плавающей матрицей) позволяет получать запрессовки с соотношением высоты к диаметру до 2:1. На рисунке 2.7 изображена схема прессования с плавающей матрицей с использованием пружины.

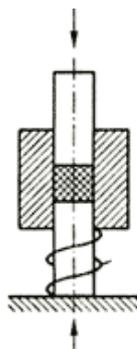


Рисунок 2.7 – Схема прессование с плавающей матрицей

В ходе работ были получены образцы диаметром 15 мм. При необходимости размеры могут быть увеличены. Благодаря данному способу прессования становится возможным получение образцов для механических испытаний.

Спрессованный образец помещается в вакуумную печь с величиной вакуума не более 1 Па. Экспериментально было получено, что при пиролизе важно контролировать скорость нагрева. Оптимальной для процесса пиролиза является скорость нагрева, не превышающая 2 °С/мин. Но при таком значении скорости нагрева процесс пиролиза слишком длительный. В связи с этим, для оптимизации процесса пиролиза, был подобран следующий режим: в рабочей камере вакуумной печи достигается температура 200 °С со скоростью 10 °С/мин при такой температуре полимер размягчается, но не переходит в газообразную форму, далее скорость нагрева снижается до 2 °С/мин, а камера нагревается до 450 °С. При данной температуре образец выдерживается в течение двух часов. И по окончании выдержки охлаждается в печи. Схема пиролиза указана на рисунке 2.8. В процессе пиролиза ПММА мономеризуется – переходит в газообразное состояние и покидает объем образца. Двухступенчатый режим нагрева позволяет понизить риск разрушения образца при выгорании полимера. В результате данной операции получается продукт, состоящий исключительно из металлического компонента.

Пиролиз, вакуум $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.

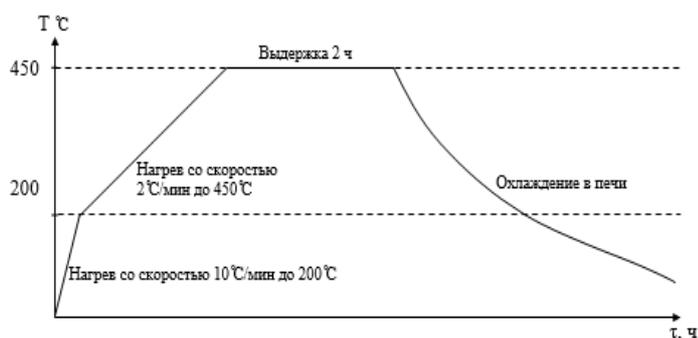


Рисунок 2.8 – Кривая двухступенчатого нагрева при проведении пиролиза

На рисунке 2.9 показаны образцы после пиролиза, полученные по режиму, без контроля скорости нагрева (скорость нагрева превышает $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).



Рисунок 2.9 – Образцы пеноматериалов после пиролиза без контроля скорости нагрева

Для упрочнения связей между частицами металла, и, как следствие, увеличения прочности всего образца, необходимо проводить спекание – термообработка, приводящая к свариванию частиц металла между собой, уплотнению образца. Согласно литературным данным, оптимальной температурой для проведения данной операции является температура, равная $0,78$ от $T_{пл}$, что для данной сплава составляет приблизительно $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. В связи с высокой активностью сплава при таких температурах для спекания необходимо использовать вакуумную печь. В результате данной процедуры получается прочный пористый образец. Температурный режим спекания указан на рисунке 2.10.



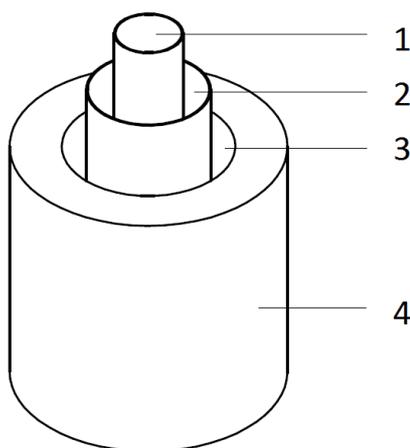
Рисунок 2.10 – Кривая нагрева при проведении спекания

Актуальной задачей при изготовлении пористых металлических материалов является получение образца с контролируемым по объему различным значением пористости – градиентной пористостью.

Для достижения градиентной пористости необходимо подготовить смеси порошков с различным содержанием ПММА (таблица 2.3). Для создания трехслойной пористости в пресс-форму, со вставленным нижним пуансоном, погружают полые цилиндры в количестве двух штук (с номерами 1 и 2) (рисунок 2.11). Эти цилиндры создают отделенные друг от друга зоны. В эти области засыпается порошок с различным содержанием порообразователя (30...50%). Перед прессованием цилиндры удаляются. Эта методика позволяет получать образцы с градиентной пористостью, пользуясь методикой получения образцов с однородной пористостью. В отличие от послойного прессования, такая методика позволяет создавать пористую структуру, идентичную пористости в костных тканях, где значение пористости возрастает от края (кортикальная костная ткань) к центру (трабекулярная костная ткань).

Таблица 2.3 – Массовые соотношения порошков для достижения требуемой пористости

Сплав	Задаваемая пористость, %	Масса ПММА, ($\varnothing < 250$ мкм), г	Масса металлического порошка, ($\varnothing < 50$ мкм), г
Ti-22Nb-6Zr	30	6,06	59
	40	9,12	59
	50	11,21	59
Ti-18Zr-14Nb	30	7,78	75
	40	11,77	75
	50	14,53	75



1, 2, 3 – зоны засыпки смеси порошков с различным содержанием порообразователя, 4 – матрица пресс-формы

Рисунок 2.11 – Разбиение области засыпки образца на три зоны

2.3 Изучение структуры и функциональных свойств сплавов

Исследование микроструктуры проводилось на световом оптическом микроскопе Versamet-2 Union с увеличением от 50 до 1000. Подготовка поверхности образцов к проведению эксперимента состояла в шлифовании на наждачной бумаге с размером зерна от P320 до P2000, далее следовала обработка на установке «Saphir 520» (АТМ), где образцы были отполированы при помощи сукна и полировальной суспензии оксида кремния с размером частиц до 9 нанометров в течение 10 мин, при нагрузке от 30 до 40 Н.

Изучение состава и однородности компонентов сплава в слитке проводилось с помощью сканирующего микроскопа JEOL 5600 с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (EDX).

Рентгеновскую съемку проводили на дифрактометре *Ultima IV Rigaku* при комнатной температуре в монохроматизированном $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении в интервале брегговских углов 2θ от 30° до 100° .

Оценка максимального кристаллографического ресурса обратимой деформации проводилось с использованием схемы перестройки решётки по Багаряцкому, представленная на рисунке 2.12. Метод основан на том, что во время мартенситного $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращения деформация кристаллической решетки сводится к сдвигу атомов в средней плоскости орторомбической ячейки в направлении $[011]_\beta$. Поэтому в данном направлении будет реализована максимальная величина деформации (ε_{\max}), которая рассчитывается по уравнению:

$$\varepsilon_{\max} = \varepsilon_{[011]_\beta} = \frac{b}{\sqrt{2}a_0} - 1, \quad (2.1)$$

где a_0 – параметр решетки β -фазы,

b – параметр решетки α'' -фазы.

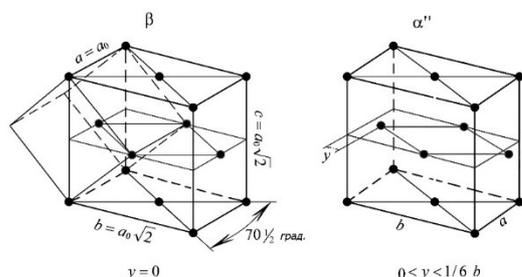


Рисунок 2.12 – Схема Багаряцкого перестройки кристаллической решетки при мартенситном $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращении, a_0' , b_0' и c_0' – параметры ячейки β -фазы в орторомбических координатах, a , b и c – параметры решетки мартенсита, y – величина сдвига в средней плоскости орторомбической ячейки

Механические испытания на функциональную долговечность проходили по схеме «растяжение-нагрузка» с $\varepsilon_c=2\%$ в каждом цикле при комнатной температуре были проведены на образцах длиной 50 мм с помощью установки *MTS MiniBionix 858* со скоростью деформации $0,02 \text{ с}^{-1}$.

Оценка функциональной долговечности проводилась по полученным петлям в ходе испытания: модуль Юнга рассчитывался для момента растяжения образца $E=\text{tg}\alpha$, остаточная деформация в цикле ε_f и кажущийся фазовый предел текучести σ_{tr} , определявшийся как величина напряжения при пластической деформации в $0,1 \%$, как представлено на рисунке 2.13.

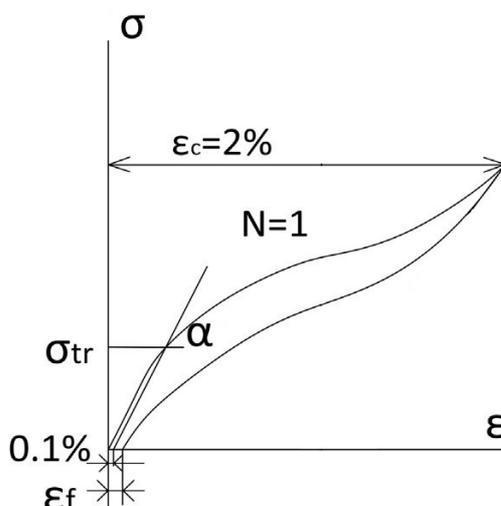


Рисунок 2.13 – Схематическое изображение рассчитываемых механических свойств

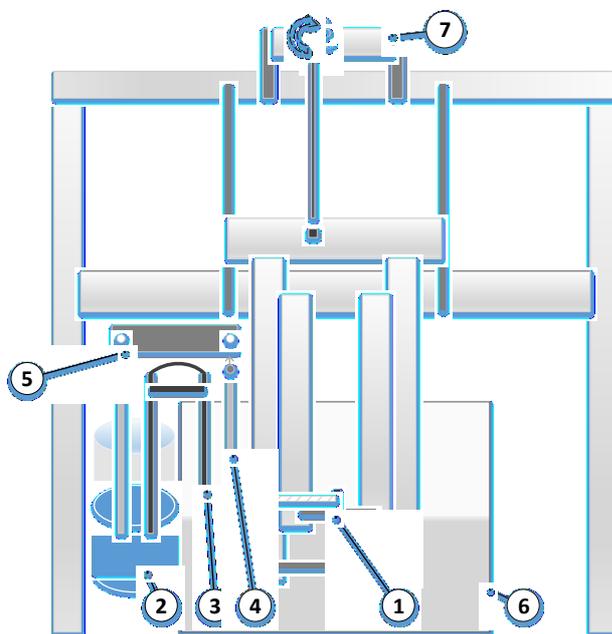
Исследование химического состава оксидной пленки проводили на установке электронной оже-спектроскопии «*PHI-680*» фирмы "Physical Electronics" при следующих условиях: энергия первичного пучка 1 кэВ ; глубина анализа $\cong 10 \text{ нм}$; время травления на 1 профиль - 15 минут.

Электрохимические измерения проводили на электронном потенциостате *IPC Pro* с программным обеспечением, позволяющим осуществлять непрерывную автоматическую регистрацию электрохимических параметров методами хронопотенциометрии и потенциодинамической вольтамперометрии (скорость развертки потенциала $0,2 \text{ мВ/с}$). Использовали трехэлектродную ячейку с разделенным электродным пространством, которую для поддержания заданной температуры раствора ($37 \text{ }^\circ\text{C}$) помещали в термостат циркуляционный *LOIP LT-105a*. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорид-серебряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – золотой электрод. Измерения проводились в

растворе Хэнкса, имитирующий неорганический компонент костной ткани и содержащий (концентрации, г/л): 8 NaCl, 0,4 KCl, 0,12 Na₂HPO₄ · 12H₂O, 0,06 KH₂PO₄, 0,2 MgSO₄ · 7H₂O, 0,35 NaHCO₃, 0,14 CaCl₂, H₂O (до 1 л раствора); pH = 7,4 при температуре 37 °С.

Для механоциклических испытаний в среде была сконструирована установка, позволяющая создать деформацию для образца, находящегося непосредственно в рабочем растворе, в интервале значений, характерных для наблюдаемых в реальных условиях. Схематическое и упрощенное представление конструкции разработанной экспериментальной установки показано на рисунке 2.14 [154].

Испытательный стенд состоит из термически контролируемого герметичного термостата, электролитической ванны, образец, закрепленный между свободно вращающимися опорами, выступающего в качестве рабочего электрода (WE), потенциостата, подвижный модуль установки, сервомашинки, программируемых микроконтроллеров и системы сбора данных Arduino. Вращающиеся опоры крепятся на подвижную часть испытательной машины, которые вызывают периодические циклические нагрузки. При проведении деформационно-контролируемых циклических испытаний на усталостную долговечность в физиологическом растворе. Оптимальная частота циклов 0,9 Гц и деформация величиной 1,5 % было использовано в каждом цикле до разрушения.



1 – образец, 2 – электроды Ag/AgCl в электрохимической ячейке, 3 – электрод сравнения, 4 – рабочий электрод, 5 – потенциостат, 6 – емкость с физиологическим раствором, 7 – блок микроконтроллера Arduino.

Рисунок 2.14 – Схематическое изображение экспериментальной установки, используемой для изучения влияния циклической деформации на электрохимическое поведение биомедицинских сплавов в физиологическом растворе

Исходные пеноматериалы были нарезаны методом электроэрозионной резки на образцы цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 3 мм.

Измерение пористости образцов пеноматериала проводили методом гидростатического взвешивания на лабораторных весах ADAM HCB. Расчет методом гидростатического взвешивания осуществляли после трех измерений веса образца по формуле:

$$P = \frac{M-m}{M-mв}, \quad (2.2)$$

где M – это масса образца на воздухе, пропитанного водой, г;

m – масса сухого образца на воздухе, г;

$mв$ – масса пропитанного образца в воде, г.

Динамическое химическое протравливание осуществляли при помощи установки, изображенной на рисунке 2.15, где пористый образец в форме цилиндра, высотой 3 мм и диаметром 10 мм закреплялся перпендикулярно потоку пропускаемой через него жидкости (вода, кислота), со скоростью $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. В качестве кислоты использовали 3N HCl.

Коэффициент проницаемости по Дарси рассчитывали по формуле

$$k = \frac{eQ\eta}{\Delta P A}, \quad (2.3)$$

где e – толщина образца, м

Q - объёмная скорость течения жидкости, $\text{м}^3/\text{с}$

η - динамическая вязкость жидкости, $(\text{Н} \cdot \text{с})/\text{м}^2$

ΔP - перепад давлений жидкости на входе и выходе, $\text{Н}/\text{м}^2$,

A - площадь образца, м^2 .

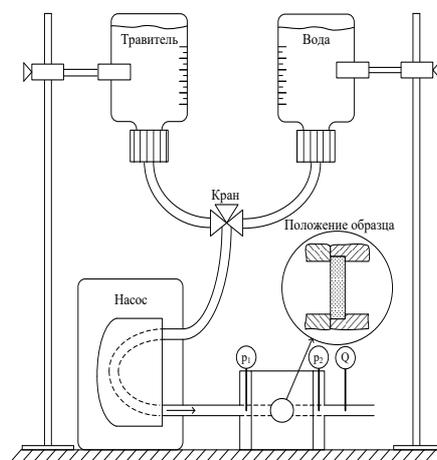
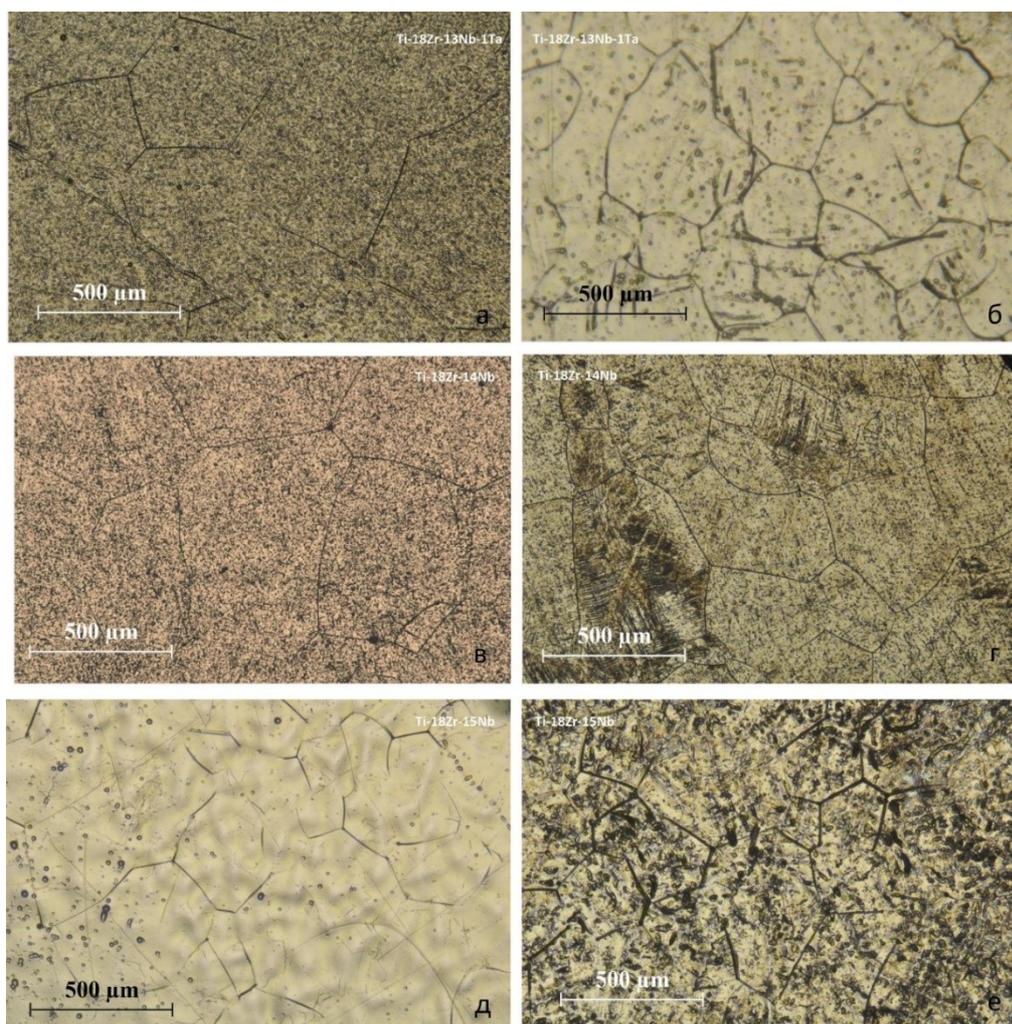


Рисунок 2.15 – Схема установки для динамического химического протравливания и определения проницаемости пеноматериала

Глава 3 Структура и функциональные свойства сплавов на основе Ti-Zr

3.1 Изучение структурного и фазового состава сверхупругих сплавов на основе Ti-Zr

На рисунке 3.1 представлены оптические изображения сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb после гомогенизации и термомеханической обработки (ТМО) со степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последующим отжигом при температуре 600 °С в течение 30 минут с закалкой в воду.



Сплав Ti-18Zr-13Nb-1Ta (а) до ТМО и (б) после ТМО; сплав Ti-18Zr-14Nb (в) до ТМО и (г) после ТМО; сплав Ti-18Zr-15Nb (д) до ТМО и (е) после ТМО

Рисунок 3.1 – Микроструктура сплавов до и после ТМО ($\epsilon=0,3$ и закалка при 600 °С, 30 минут)

Как можно увидеть из рисунка 3.1 все сплавы обладают зеренной структурой (со средним размером зерна 200-350 мкм) как до термомеханической обработки, так и после. Следовательно, термомеханическая обработка не оказывает влияния на микроструктуру сплавов.

Рентгенографические исследования проводились для определения фазового состава сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr после термомеханической обработки со степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последующим отжигом при температуре 600 °С в течение 30 минут с закалкой в воду. Полученные рентгенограммы представлены на рисунках 3.2 – 3.5.

При съемке образцов сплавов Ti-18Zr-14Nb и Ti-18Zr-15Nb было установлено, что фазовый состав представлен только высокотемпературной β -фазой. Для проведения расчета кристаллографического ресурса обратимой деформации (КРД) необходимо знать параметры решеток как исходной (β), так и конечной – мартенситной α'' фаз. С целью формирования в данных образцах некоторого количества мартенситной фазы была проведена их дополнительная пластическая деформация величиной 5-7 % (путем холодной прокатки), индуцирующая прямое мартенситное превращение. Количество зафиксированной таким образом при комнатной температуре α'' -фазы оказалось достаточным для получения соответствующего сигнала на рентгенограмме. Съемку проводили при комнатной температуре. Рентгенограммы, полученные для образцов без дополнительной холодной прокатки, обозначены как RT, а с дополнительной холодной прокаткой – RTCR. Сплав Ti-18Zr-13Nb-1Ta показал значительное содержание мартенситной фазы уже в исходном состоянии и поэтому, в его случае не требовалась дополнительная пластическая деформация.

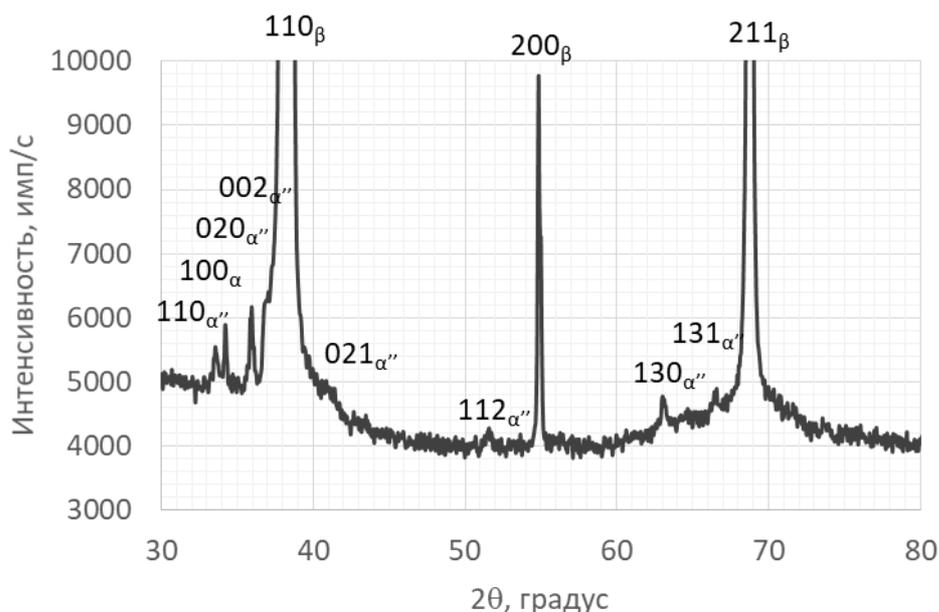


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма сплава Ti-18Zr-13Nb-1Ta после термомеханической обработки с степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последующим отжигом при температуре 600 °С, 30 минут с закалкой в воду

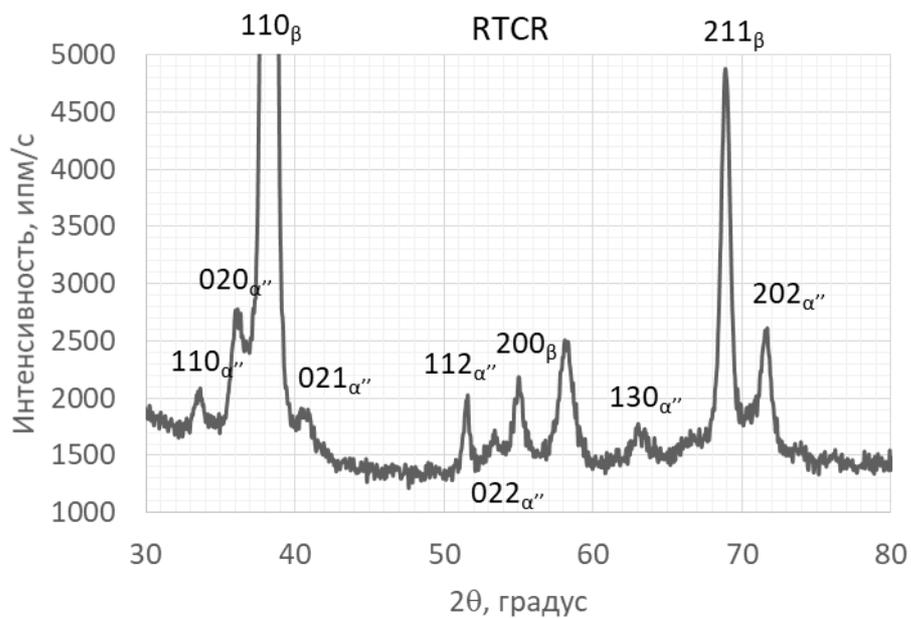
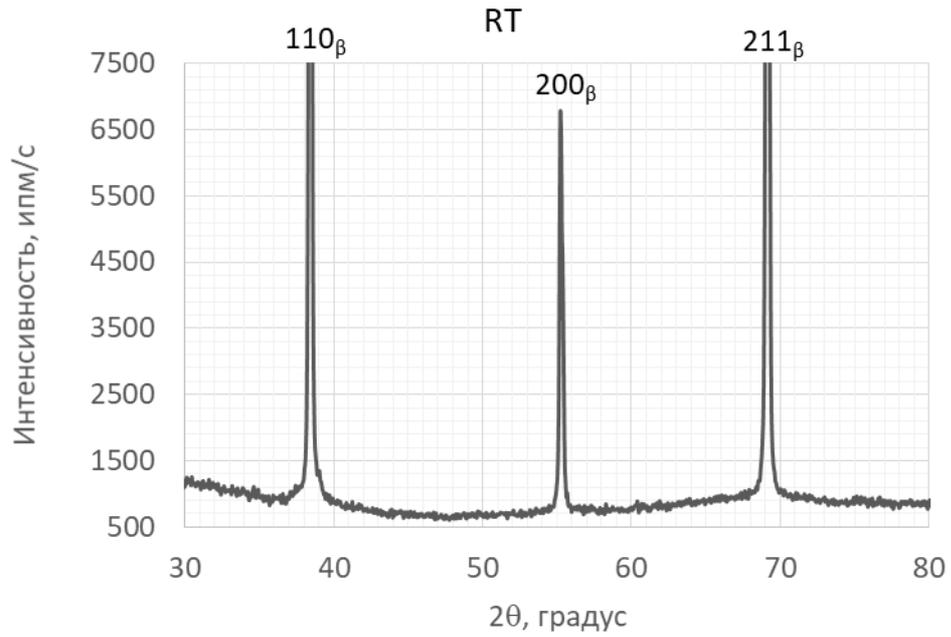


Рисунок 3.3 – Рентгенограмма сплава Ti-18Zr-14Nb после термомеханической обработки с степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последующим отжигом при температуре 600 °С 30 минут с закалкой в воду (RT – после ТМО; RTCR – после дополнительной холодной прокатки)

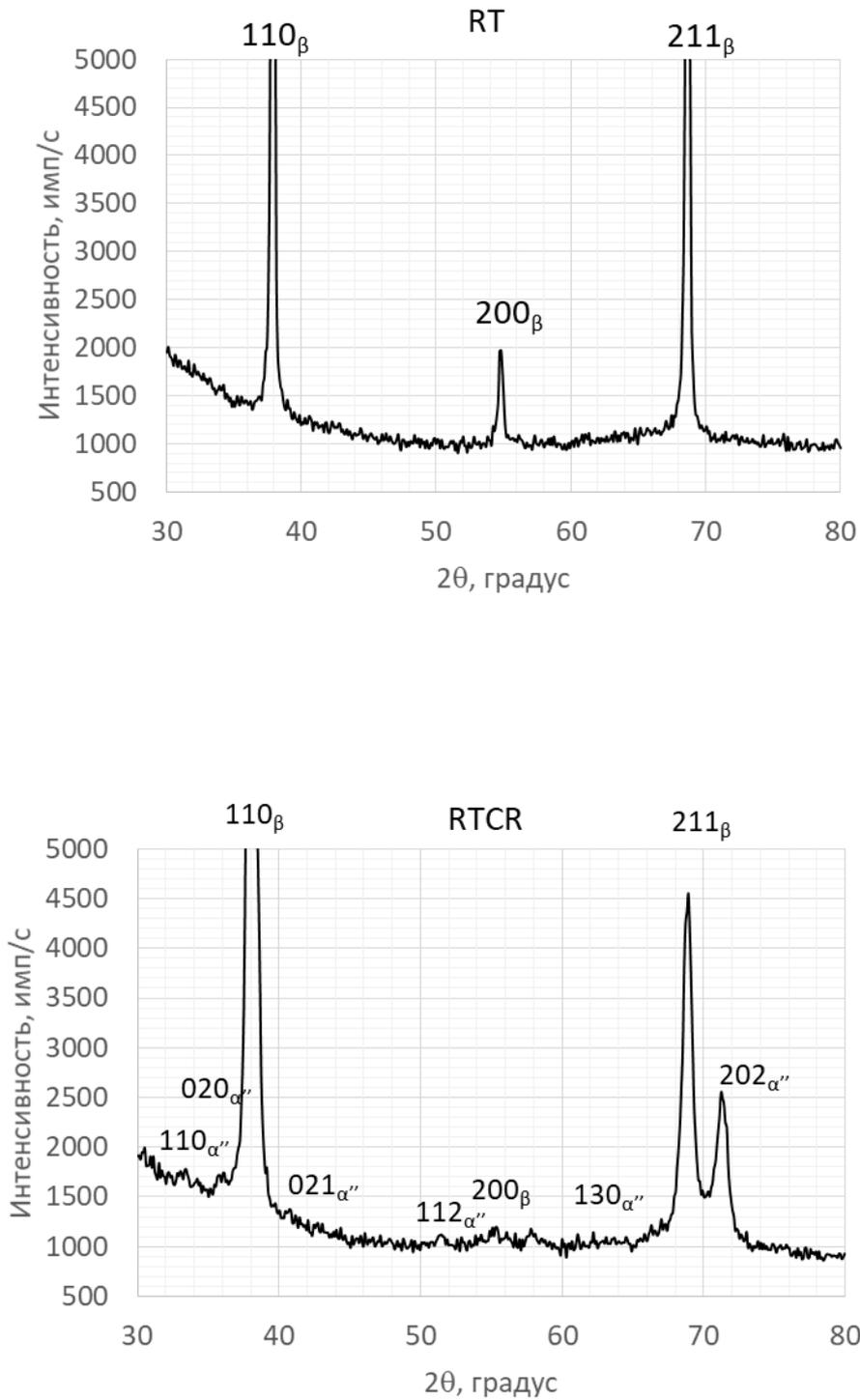


Рисунок 3.4 – Рентгенограмма сплава Ti-18Zr-15Nb после термомеханической обработки с степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последующим отжигом при температуре 600 °C 30 минут с закалкой в воду (RT – после ТМО; RTCR – после дополнительной холодной прокатки)

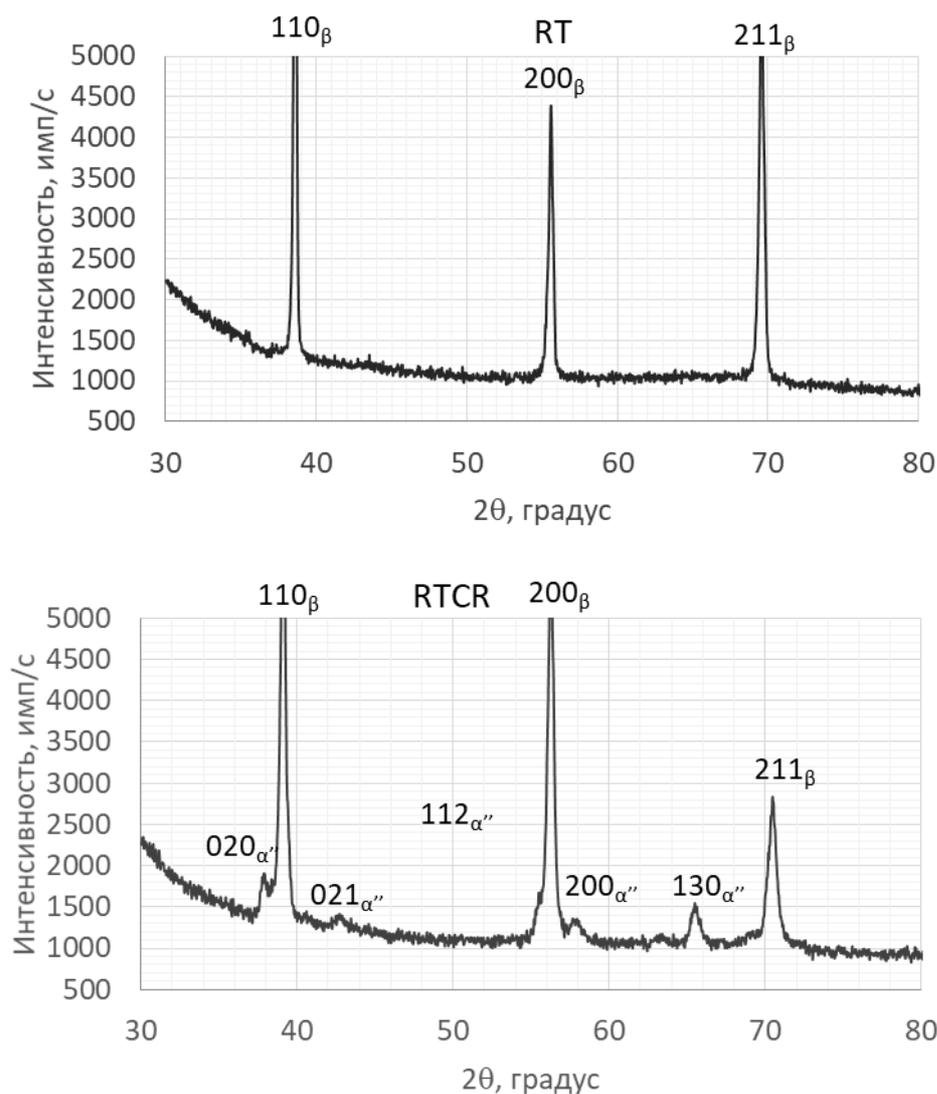


Рисунок 3.5 – Рентгенограмма сплава Ti-22Nb-6Zr после термомеханической обработки с степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последующим отжигом при температуре 600 °С 30 минут с закалкой в воду (RT – после ТМО; RTCR – после дополнительной холодной прокатки)

Из полученных рентгенограмм можно заметить, что для сплавов Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr фазовый состав представлен только высокотемпературной β -фазой, которую можно определить по трём характерным линиям (110), (200), (211), в то время как для сплава Ti-18Zr-13Nb-1Ta также присутствует мартенситная α'' фаза. Количество α'' фазы при комнатной температуре, полученной для сплавов Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr после дополнительной пластической деформации, оказалось достаточным для получения соответствующего сигнала на рентгенограмме для определения кристаллографического ресурса деформации.

В таблице 3.1 представлены параметры решеток фаз и кристаллографический ресурс обратимой деформации сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr после термомеханической обработки с степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последующим отжигом при температуре 600 °С в течение 30 минут и закалкой в воду. Для прецизионного нахождения параметра решетки β -фазы, а также величину ошибки определения параметра решетки, использовали экстраполяционную функцию Нельсона-Райли ($a_{\text{экстр}}$).

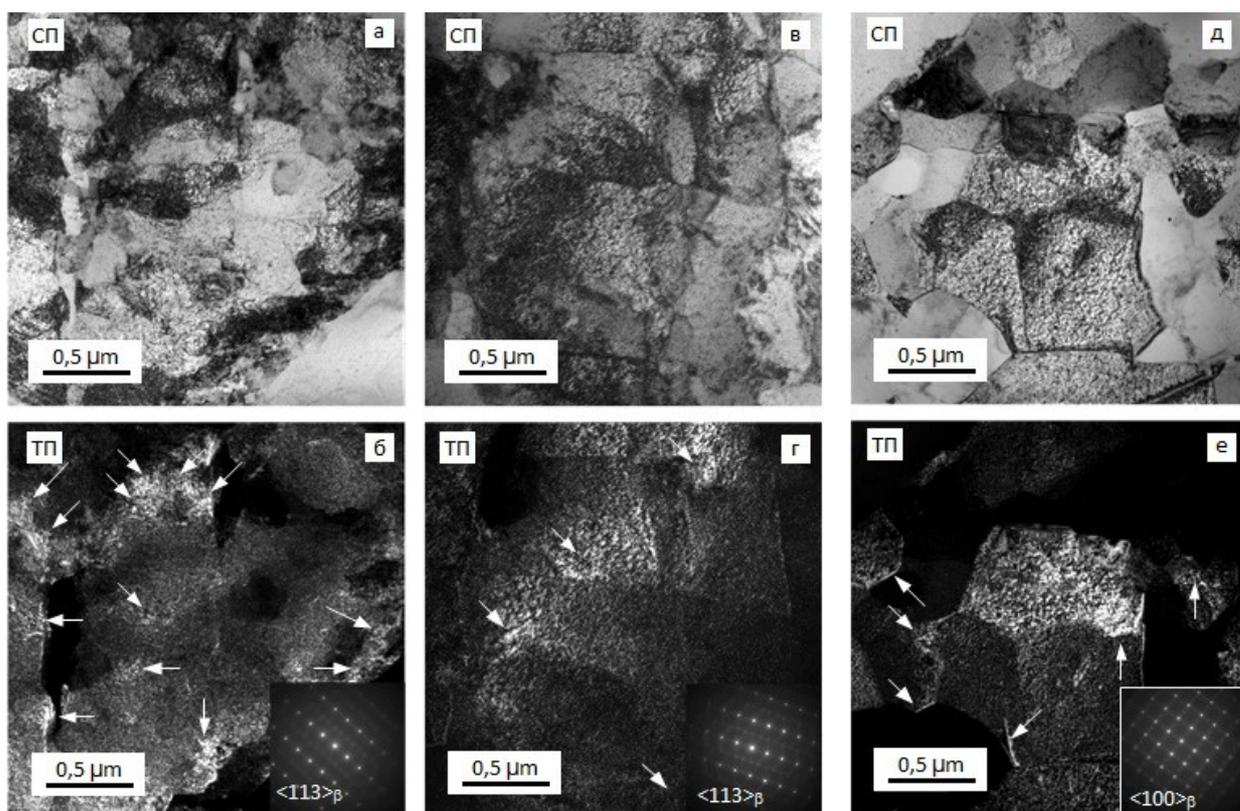
Таблица 3.1 – Параметры решеток фаз сплавов и кристаллографический ресурс обратимой деформации сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr после термомеханической обработки с степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последующим отжигом при температуре 600 °С в течение 30 минут и закалкой в воду

Сплав	β -фаза				α'' -фаза			КРД, %
	a, Å			$a_{\text{экстр}}$, Å	a, Å	b, Å	c, Å	
	110	200	211		200	020	002	
Ti-18Zr-15Nb	3,35	3,33	3,34	3,35 $\pm 0,01$	3,19 $\pm 0,01$	4,99 $\pm 0,01$	4,81 $\pm 0,02$	5,1 $\pm 0,2$
Ti-18Zr-14Nb	3,35	3,34	3,37	3,33 $\pm 0,01$	3,17 $\pm 0,01$	4,98 $\pm 0,01$	4,97 $\pm 0,02$	5,2 $\pm 0,2$
Ti-18Zr-13Nb-1Ta	3,35	3,35	3,35	3,35 $\pm 0,01$	3,19 $\pm 0,01$	4,99 $\pm 0,01$	4,85 $\pm 0,01$	5,5 $\pm 0,2$
Ti-22Nb-6Zr	3,30	3,31	3,31	3,32 $\pm 0,01$	3,15 $\pm 0,01$	4,81 $\pm 0,01$	4,72 $\pm 0,01$	2,9 $\pm 0,2$

Параметр с мартенситной α'' фазы был определен с наибольшей погрешностью, т.к. линия (001) высокотемпературной β -фазы перекрывает соответствующую линию (110). Из таблицы 3.1 видно, что параметры решеток сплавов на основе Ti-Zr похожи, в отличие от параметров решетки для сплава Ti-22Nb-6Zr. Температура начала мартенситного превращения M_n для 18-14, 18-15 и 22-6 – ниже комнатной температуры, а для 18-13-1 – выше. В то же время известно, что ниобий является активным β -стабилизатором, добавление 1 ат. % которого, понижает M_n на 40 градусов, соответственно, можно утверждать, что M_n для сплава 18-15 ниже, чем M_n для 18-14. При этом наибольший кристаллографический ресурс обратимой деформации наблюдается у сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta и Ti-18Zr-15Nb и составляет около 5,5 %, что значительно выше, чем для сплава Ti-22Nb-6Zr, для которого КРД составил 2,9 %.

Для понимания влияния ТМО на микроструктуру сплавов на основе Ti-Zr был проведен просвечивающий электронный анализ. На рисунке 3.6 представлены

светлопольные и темнопольные изображения с соответствующими выбранными дифракционными картинами (см. вставки) с линией $[113]_{\beta}$. Темнопольные изображения были получены при использовании рефлекса $(110)_{\beta}$ фазы, которая является основной в обоих сплавах. Светлопольные и темнопольные изображения показывают, что после термомеханической обработки образцы состоят из полигонизованной дислокационной субструктуры, с высокой плотностью дислокаций внутри субзерен. Можно заметить, что такой же тип формирования структуры характерен для сплавов на основе Ti-Ni, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta. Сплав Ti-18Zr-13Nb-1Ta обладает более развитой субзеренной структурой после ТМО с несколько меньшим размером субзерна по сравнению со сплавами Ti-18Zr-14Nb и Ti-18Zr-15Nb. Вероятно, образование меньших субзерен в сплаве Ti-18Zr-13Nb-1Ta связано с более низким коэффициентом диффузии Ta в β структуре, которое, как следствие, привело к замедлению роста субграниц. Тем не менее размер субзерен сплавов колеблется в широком диапазоне 50-600 нм. Поэтому нужен более детальный анализ изображений для оценки влияния замещения Nb на Ta на особенности субзеренной структуры.



(а, б) Ti-18Zr-13Nb-1Ta, (в, г) Ti-18Zr-14Nb и (д, е) Ti-18Zr-15Nb

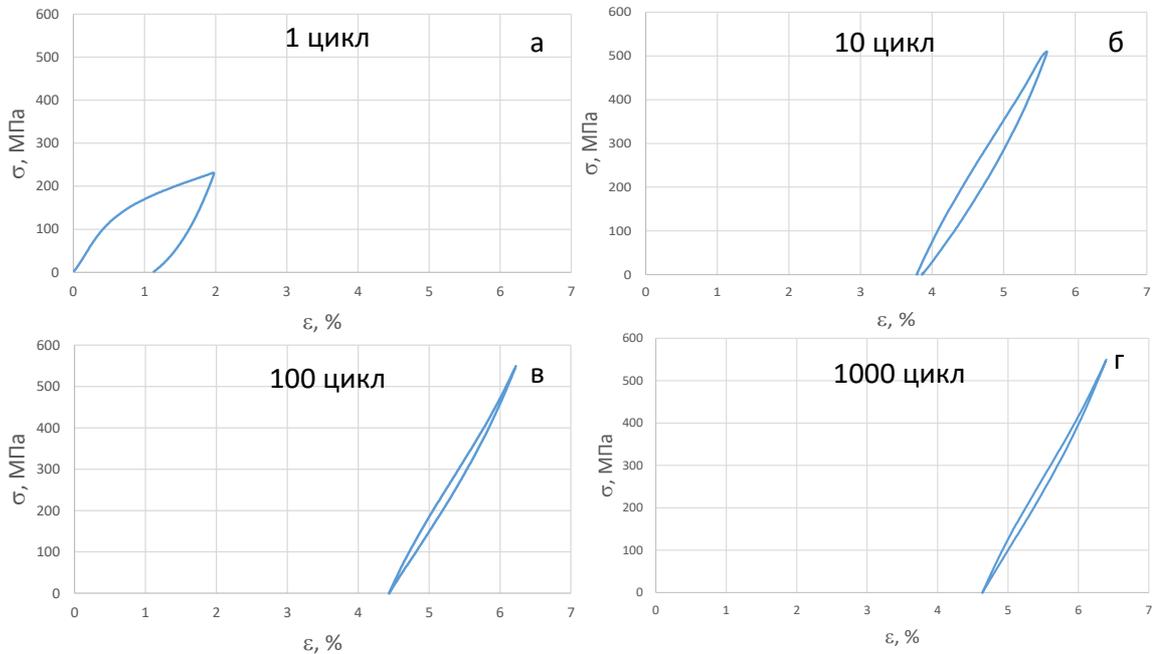
Рисунок 3.6 – Субструктура исследованных сплавов после ТМО. Просвечивающая электронная микроскопия: светлопольные (СП) и темнопольные (ТП) изображения и на врезках дифракционные картины; белыми стрелками указаны некоторые субграницы

3.2 Исследование функциональной долговечности сплавов на основе Ti-Zr

Для испытаний на функциональную долговечность была выбрана следующая схема испытаний: образец нагружали до 2 % деформации, после чего разгружали до нулевых значений напряжений. Циклирование повторяли до разрушения образца.

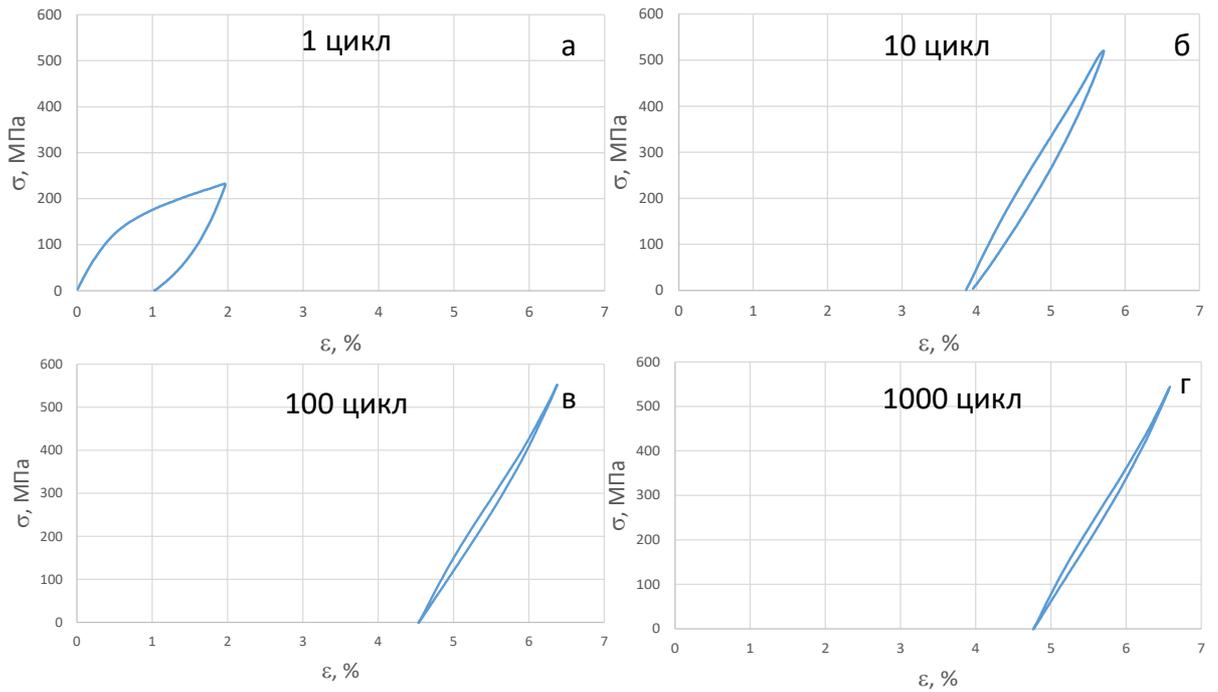
По форме сверхупругой петли и ее эволюции в ходе механоциклирования можно говорить о сверхупругом поведении сплавов.

Характер изменения сверхупругой петли для сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr после термомеханической обработки со степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$, отжиг при температуре 600 °C в течение 30 минут и последующей закалкой в воду, представлены на рисунках 3.6 - 3.9.



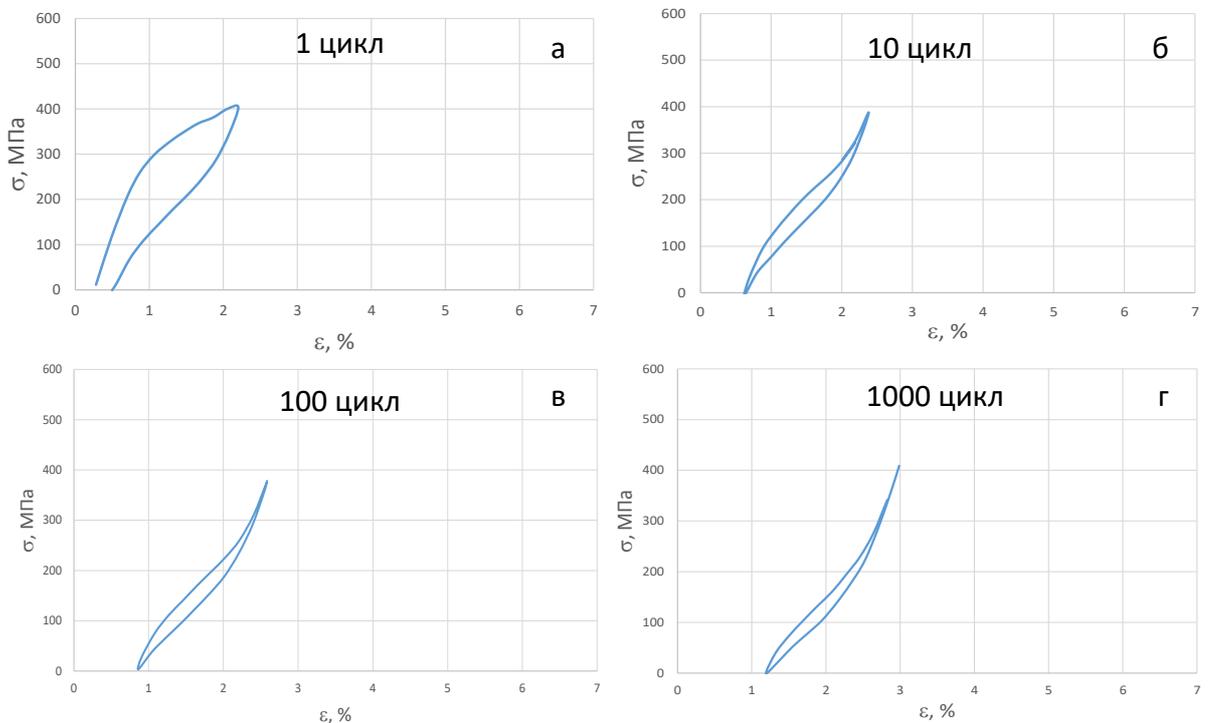
а – 1 цикл, б – 10 цикл, в – 100 цикл, г – 1000 цикл

Рисунок 3.6 – Изменение формы диаграммы напряжение-деформация сплава Ti-18Zr-13Nb-1Ta ($\epsilon = 0,3$ + ПДО 600°C, 30 мин в атмосфере аргона) при механоциклировании



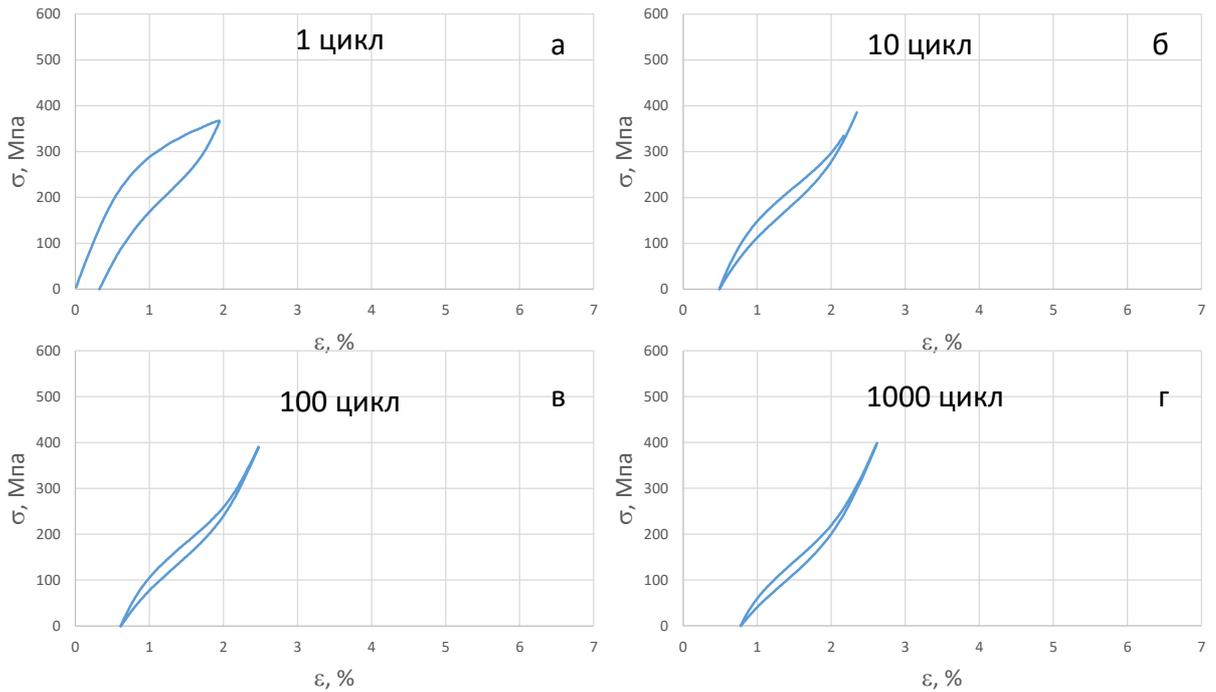
а – 1 цикл, б – 10 цикл, в – 100 цикл, г – 1000 цикл

Рисунок 3.7 – Изменение формы диаграммы напряжение-деформация сплава Ti-18Zr-14Nb ($\epsilon = 0,3 + \text{ПДО } 600^\circ\text{C}, 30 \text{ мин в атмосфере аргона}$) при механоциклировании



а – 1 цикл, б – 10 цикл, в – 100 цикл, г – 1000 цикл

Рисунок 3.8 – Изменение формы диаграммы напряжение-деформация сплава Ti-18Zr-15Nb ($\epsilon = 0,3 + \text{ПДО } 600^\circ\text{C}, 30 \text{ мин в атмосфере аргона}$) при механоциклировании



а – 1 цикл, б – 10 цикл, в – 100 цикл, г – 1000 цикл

Рисунок 3.9 – Изменение формы диаграммы напряжение-деформация сплава Ti-22Nb-6Zr ($\epsilon = 0,3 + \text{ПДО } 600^\circ\text{C}, 30 \text{ мин}$ в атмосфере аргона) при механоциклировании

По полученным данным можно сделать вывод, что в ходе первого цикла для всех сплавов наблюдается незамкнутая петля с остаточной деформацией для сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta и Ti-18Zr-14Nb около 1 %, а для сплавов Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr около 0,5 %. При последующих циклах деформации-разгрузки сверхупругое поведение сплавов быстро совершенствуется. Однако, для сплавов Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr сверхупругое поведение совершенствуется быстрее, нежели чем для сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta и Ti-18Zr-14Nb, как можно заметить на рисунках 3.6-3.9 б. Этот факт, наиболее вероятно, связан с пониженным положением температуры Mn для данных сплава. Такое положение точки Mn благоприятствует формированию пред-переходного состояния β -фазы, тем самым понижая фазовый предел текучести, то есть облегчая протекание обратимого мартенситного превращения под нагрузкой. Соответственно, сверхупругое поведение стабилизируется, и функциональная усталостная долговечность возрастает, что подтверждается максимальным количеством циклов, которое выдержал сплав Ti-18Zr-15Nb до разрушения (3275 ± 542).

На рисунке 3.10 представлены типичные диаграммы напряжение-деформация, полученные в ходе продолжительного механоциклирования, а также в таблице 3.2 представлены значения количества циклов до разрушения.

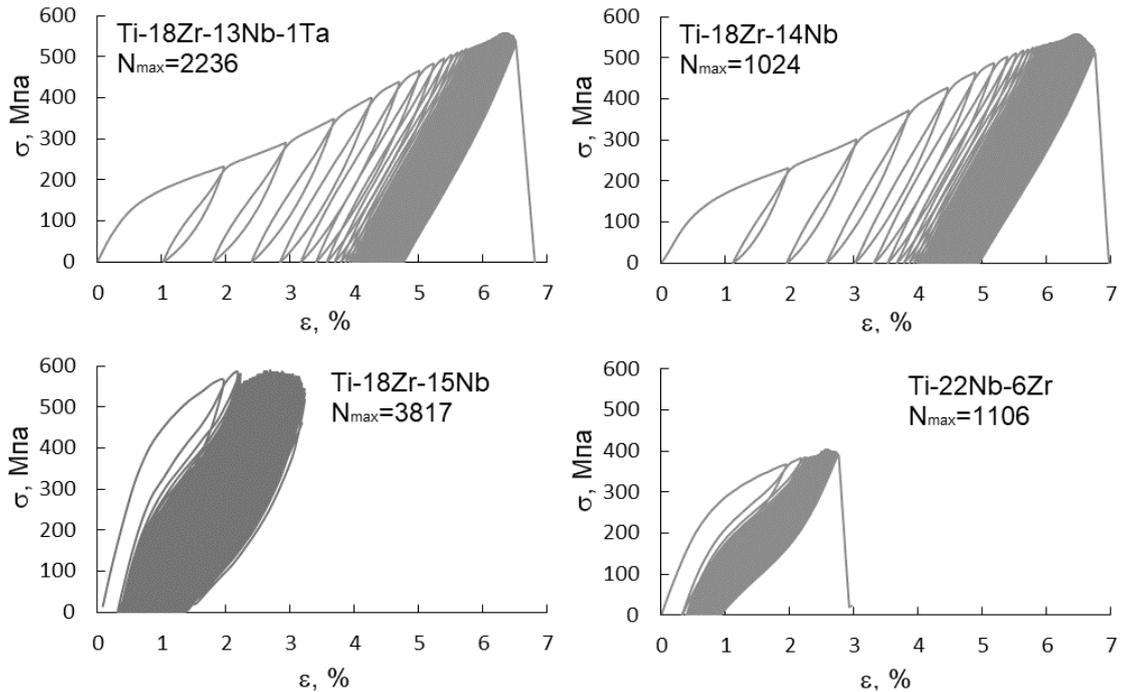


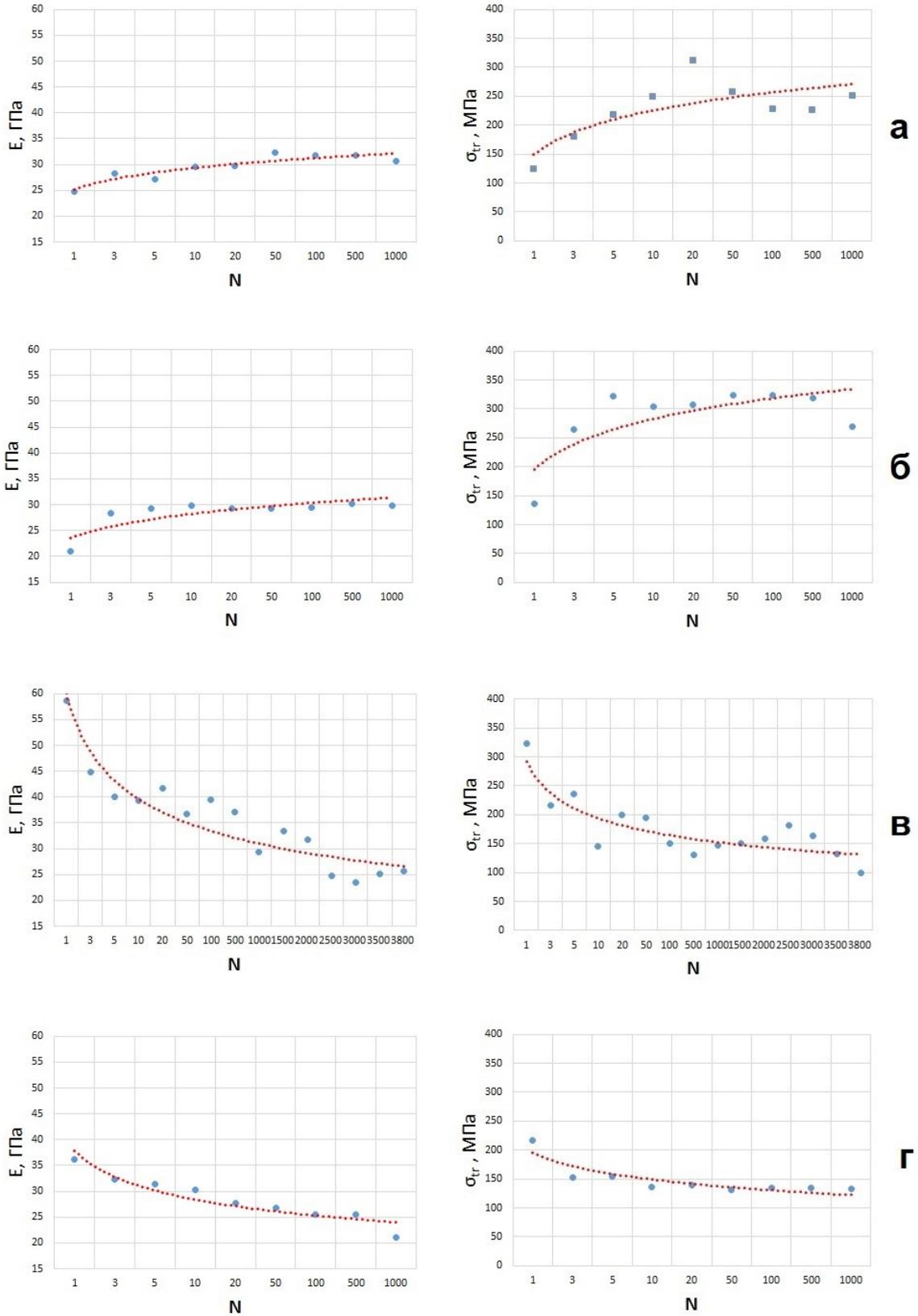
Рисунок 3.10 – Результаты механических испытаний образцов Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr после ТМО

Таблица 3.2 – Функциональная долговечность сплавов после термомеханической обработки ($\epsilon = 0,3 + \text{ПДО } 600^\circ\text{C}, 30 \text{ мин в атмосфере аргона}$)

Сплав	Среднее количество циклов до разрушения
Ti-18Zr-13Nb-1Ta	1796±440
Ti-18Zr-14Nb	826±198
Ti-18Zr-15Nb	3275±542
Ti-22Nb-6Zr	861±245

Из рисунка 3.10 и таблицы 3.2 видно, что у сплавов Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr наблюдается сверхупругое поведение с первых циклов. Однако, наибольшим количеством циклов до разрушения, которые и определяют функциональную долговечность сплава, значительно выше для сплава Ti-18Zr-15Nb.

В таблице 3.3 представлены такие параметры диаграмм напряжение-деформация в ходе механоциклирования, как остаточная деформация в цикле (ϵ_f), модуль Юнга (E) и кажущийся фазовый предел текучести (σ_{tr}) для различных циклов. Динамика изменения параметров также представлена на рисунке 3.11.



а – сплав Ti-18Zr-13Nb-1Ta; б – Ti-18Zr-14Nb; в – Ti-18Zr-15Nb; г – Ti-22Nb-6Zr

Рисунок 3.11 – Динамика изменения модуля Юнга (E) и кажущегося фазового предела текучести (σ_{tr}) в зависимости от числа циклов (N)

Таблица 3.3 – Параметры диаграмм напряжение деформации для сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr после ТМО

Номер цикла	Параметр	Ti-18Zr-15Nb	Ti-18Zr-14Nb	Ti-18Zr-13Nb-1Ta	Ti-22Nb-6Zr
1	ε_f , %	0,22	1,11	1,04	0,34
	E, ГПа	58,6	20,9	24,8	36,2
	σ_{tr} , МПа	322	136	124	217
3	ε_f , %	0,07	0,06	0,02	0,02
	E, ГПа	44,9	28,3	28,3	32,3
	σ_{tr} , МПа	215	264	181	152
5	ε_f , %	0,04	0,02	0,02	0,01
	E, ГПа	40,1	29,3	27,3	31,4
	σ_{tr} , МПа	236	322	218	154
10	ε_f , %	0,01	0	0,01	0
	E, ГПа	40,1	29,8	29,6	30,2
	σ_{tr} , МПа	145	304	249	136
20	ε_f , %	0,01	0	0	0
	E, ГПа	41,6	29,2	29,7	27,8
	σ_{tr} , МПа	200	307	312	139
50	ε_f , %	0,03	0	0	0
	E, ГПа	36,7	29,4	32,3	26,7
	σ_{tr} , МПа	195	323	258	131
100	ε_f , %	0,03	0	0	0
	E, ГПа	39,5	29,5	31,8	25,7
	σ_{tr} , МПа	150	324	229	121
500	ε_f , %	0	0	0	0
	E, ГПа	37,5	30,2	31,8	25,6
	σ_{tr} , МПа	130	318	226	95
1000	ε_f , %	0	0	0	0
	E, ГПа	29,4	29,9	30,7	22,5
	σ_{tr} , МПа	147	269	252	97
1500	ε_f , %	0	-	-	-
	E, ГПа	33,3	-	-	-
	σ_{tr} , МПа	150	-	-	-
2000	ε_f , %	0	-	-	-
	E, ГПа	31,8	-	-	-
	σ_{tr} , МПа	159	-	-	-
2500	ε_f , %	0	-	-	-
	E, ГПа	24,8	-	-	-
	σ_{tr} , МПа	181	-	-	-
3000	ε_f , %	0	-	-	-
	E, ГПа	23,4	-	-	-
	σ_{tr} , МПа	164	-	-	-
3500	ε_f , %	0	-	-	-
	E, ГПа	25,1	-	-	-
	σ_{tr} , МПа	133	-	-	-

Из рисунков 3.6-3.9 и таблицы 3.3 можно заметить, что сверхупругое поведение с первых циклов характерно для сплавов Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr, петли для данных сплавов имеют характерный изгиб в сторону оси напряжений при разгрузке. Фазовый предел текучести максимален в первом цикле для сплавов Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr, а затем плавно падает, в то время как для сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta и Ti-18Zr-14Nb данный параметр в первом цикле минимальный, а затем наблюдается рост σ_{tr} .

Кажущийся модуль упругости для сплавов Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr принимает максимальные значения в первых трёх циклах, а затем падает принимая стабильные значения. Как можно заметить из рисунка 3.11 для сплава Ti-18Zr-15Nb кажущийся модуль упругости медленнее выходит на стабильные значения с 50 цикла и принимает значения похожие для сплава Ti-22Nb-6Zr.

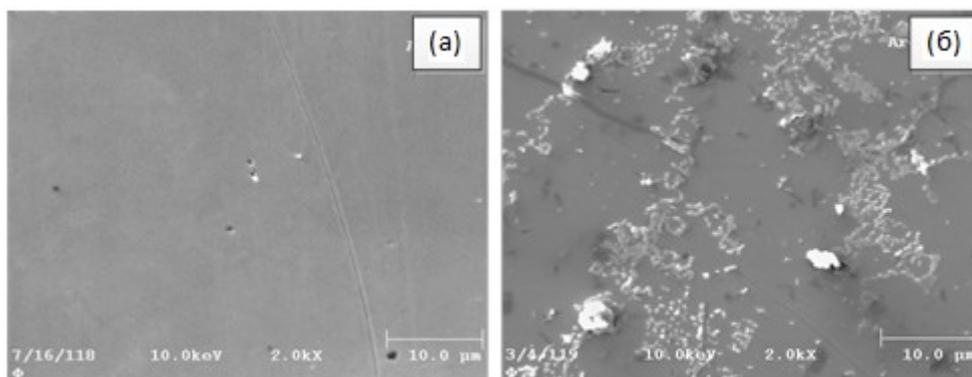
Остаточная деформация в первых циклах меньше для сплава Ti-18Zr-15Nb и составила 0,22 %, а для сплава Ti-22Nb-6Zr составила 0,34 % и уменьшается до нуля к десятому циклу и не меняется до разрушения образца.

Для сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta и Ti-18Zr-14Nb на диаграммах напряжение-деформация наблюдается незаметный сверхупругий изгиб в первом цикле при значительной остаточной деформации около 1 %, после чего петля становится плоской и изгиб пропадает.

В ходе испытаний на функциональную усталостную долговечность установлено, что наибольшее количество циклов до разрушения демонстрирует сплав Ti-18Zr-15Nb, что вероятно связано с наиболее выгодным с точки зрения реализации сверхупругого поведения положением температуры начала мартенситного превращения.

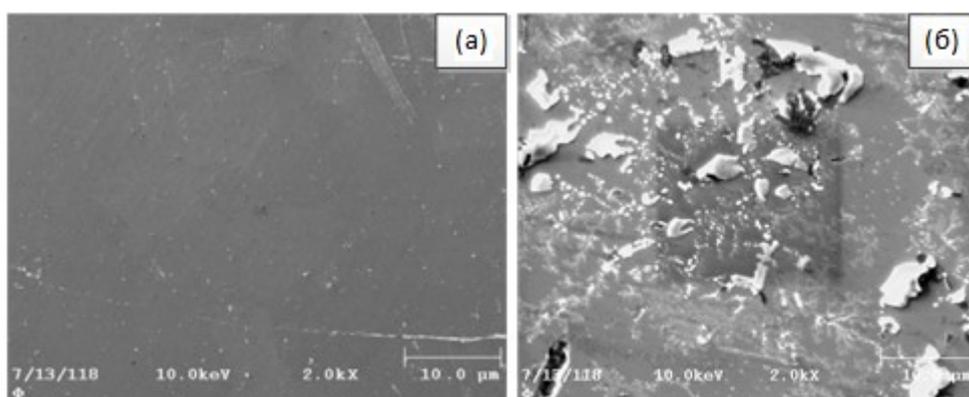
3.3 Исследование химического состава оксидной пленки методом электронной оже-спектроскопии

На рисунках 3.12-3.14 приведены электронные изображения поверхности образцов сплавов на основе Ti-18Zr, полученные до и после экспозиции в растворе Хэнкса при комнатной температуре в течение 7 дней.



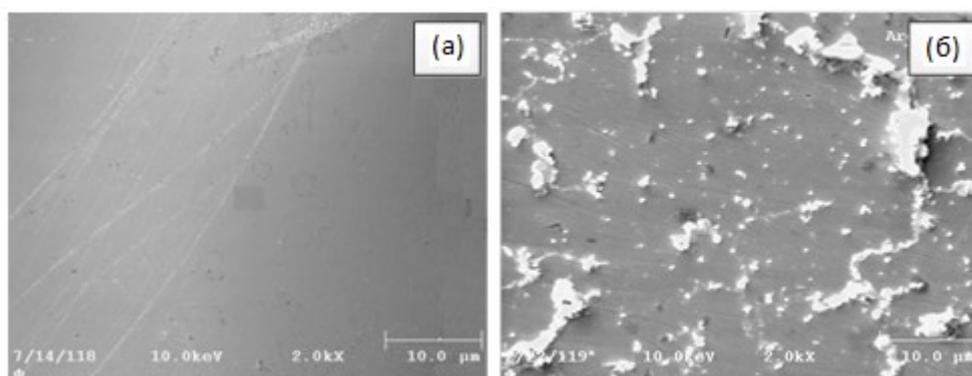
а – до и б – после экспозиции в растворе Хэнкса

Рисунок 3.12 – Изображение поверхности образца Ti-18Zr-15Nb



а – до и б – после экспозиции в растворе Хэнкса

Рисунок 3.13 – Изображение поверхности образца Ti-18Zr-14Nb



а – до и б – после экспозиции в растворе Хэнкса

Рисунок 3.14 – Изображение поверхности образца Ti-18Zr-13Nb-1Ta

Из рисунков можно заметить, что все образцы сплавов до экспозиции в растворе Хэнкса обладают однородной поверхностью, практически без шероховатостей. Для образцов после экспозиции в растворе Хэнкса, можно наблюдать на поверхности осажденные частицы данного раствора, причем на поверхности сплавов Ti-18Zr-14Nb и

Ti-18Zr-13Nb-1Ta находятся более крупные агломераты и частицы, чем для сплава Ti-18Zr-15Nb, для которого раствор представлен более мелкими частицами.

В таблицах 3.4 и 3.5 приведены результаты анализа элементного состава на поверхности образцов до и после ионного травления.

Таблица 3.4 – Элементный состав поверхности исследуемых образцов до и после ионного травления до экспозиции в растворе Хэнкса

Элемент	Ti-18Zr-15Nb		Ti-18Zr-14Nb		Ti-18Zr-13Nb-1Ta	
	Концентрация до травления, ат.%	Концентрация после травления, ат.%	Концентрация до травления, ат.%	Концентрация после травления, ат.%	Концентрация до травления, ат.%	Концентрация после травления, ат.%
O	87	15	85	20	80	14
Ti	7	54	10	49	11	54
Zr	5	17	2	17	2	17
Nb	1	14	2	14	7	14
Ta	-	-	-	-	-	-

Таблица 3.5 – Элементный состав поверхности исследуемых образцов до и после ионного травления после экспозиции в растворе Хэнкса

Элемент	Ti-18Zr-15Nb		Ti-18Zr-14Nb		Ti-18Zr-13Nb-1Ta	
	Концентрация до травления, ат.%	Концентрация после травления, ат.%	Концентрация до травления, ат.%	Концентрация после травления, ат.%	Концентрация до травления, ат.%	Концентрация после травления, ат.%
O	48	11	44	7	46	14
Ti	2	46	6	54	6	50
Zr	4	16	5	17	4	14
Nb	4	14	5	14	3	14
Ta	-	-	-	-	-	-
Ca	17	3	19	2	17	5
Na	20	8	18	5	15	6
P	3	1	2	1	3	-
Cl	2	1	1	-	3	1
∑(Ca, Na, P, Cl)	42	13	40	8	38	12

Из таблиц 3.4 и 3.5 по результатам анализа элементного состава поверхности исследуемых образцов было обнаружено, что в сплавах без экспозиции в растворе Хэнкса отсутствуют примеси, а на поверхности образцов после экспозиции – компоненты этого раствора (Ca, Na, P, Cl). Также можно заметить, что на поверхности сплавов на основе Ti-Zr присутствует оксидная защитная плёнка, о чем свидетельствуют большие значения

концентрации кислорода (около 40-50%) по отношению к основным элементам сплавов. Из таблицы 3.5 стоит отметить, что образцы сплавов после экспозиции в растворе Хэнкса и после ионного травления на поверхности сплавов еще остается незначительное, по сравнению с изначальными значениями, количество элементов осажденного раствора, которое в основном представлено кислородом.

В таблице 3.6 приведено соотношение Zr/Ti для исследуемых сплавов до и после экспозиции в растворе Хэнкса, рассчитанное из данных таблиц 3.4 и 3.5.

Таблица 3.6 – Соотношение концентраций Zr/Ti для сплавов Ti-18Zr-15Nb, Ti-18Zr-14Nb и Ti-18Zr-13Nb-1Ta, полученных методом оже-спектроскопии для поверхности образцов (п) и для глубины около 100 нм от поверхности (гл), до и после экспозиции в растворе Хэнкса в течение 7 дней при 37 °С

Сплав	До экспозиции		После экспозиции		Номинальное значение
	Zr/Ti (п)	Zr/Ti (гл)	Zr/Ti (п)	Zr/Ti (гл)	
Ti-18Zr-14Nb	0,20	0,35	0,83	0,31	0,26
Ti-18Zr-15Nb	0,71	0,31	2,00	0,35	0,27
Ti-18Zr-13Nb-1Ta	0,18	0,31	0,67	0,28	0,26

Из полученных данных видно, что при экспозиции в растворе Хэнкса происходит существенное обогащение поверхности образцов цирконием, то есть можно говорить о преимущественном окислении циркония, что связано с большим, чем у титана, сродством к кислороду.

В ходе травления происходит удаление поверхностных оксидных слоев, и в результате на глубине около 100 нм соотношение Zr/Ti близко по значению для всех сплавов и соотносится с номинальным.

На рисунках 3.15-3.17 представлены карты распределения элементов по поверхности образцов сплавов Ti-18Zr-15Nb, Ti-18Zr-14Nb и Ti-18Zr-13Nb-1Ta после экспозиции в растворе Хэнкса при комнатной температуре в течение 7 дней.

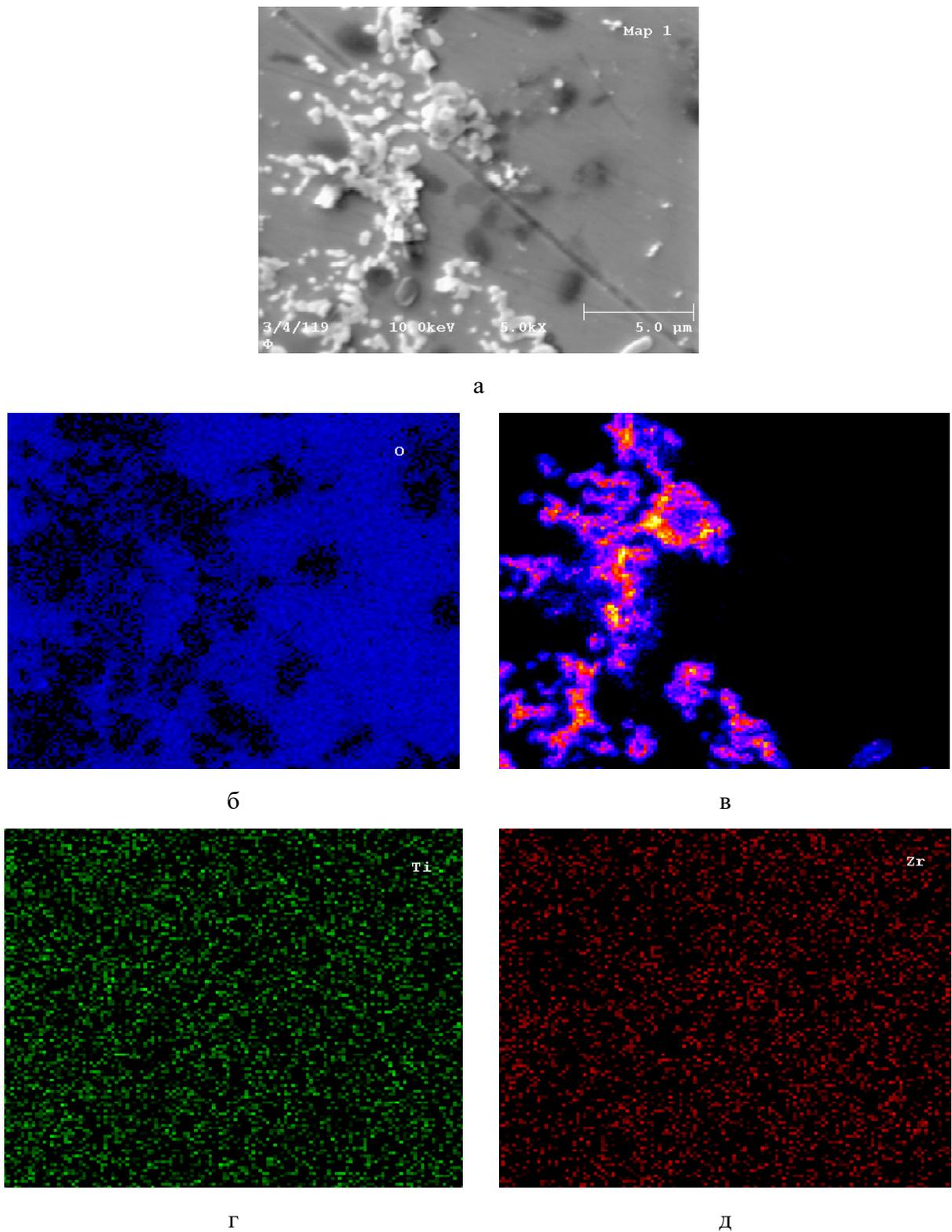


Рисунок 3.15 – Электронномикроскопическое изображение поверхности образца Ti-18Zr-15Nb после экспозиции в растворе Хэнкса а) и соответствующие карты распределения элементов по поверхности: O (б), Cl (в), Ti (г), Zr (д)

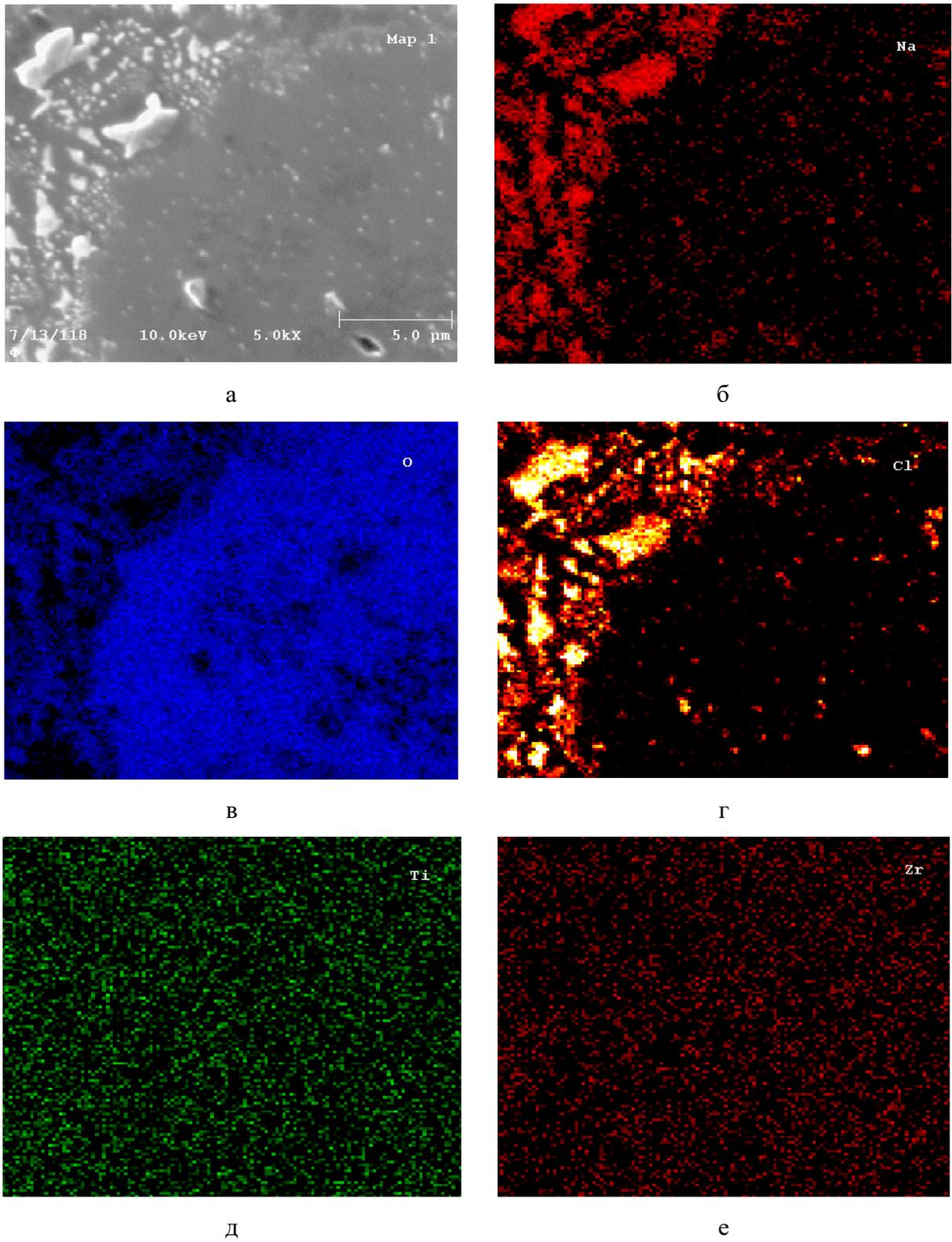
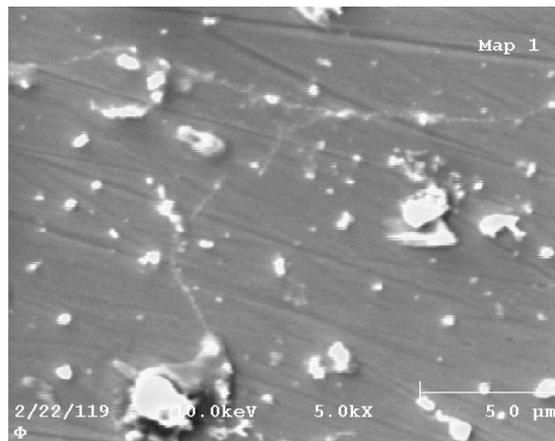
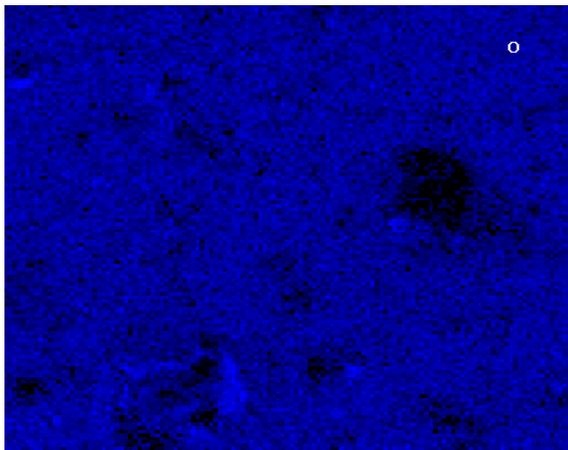


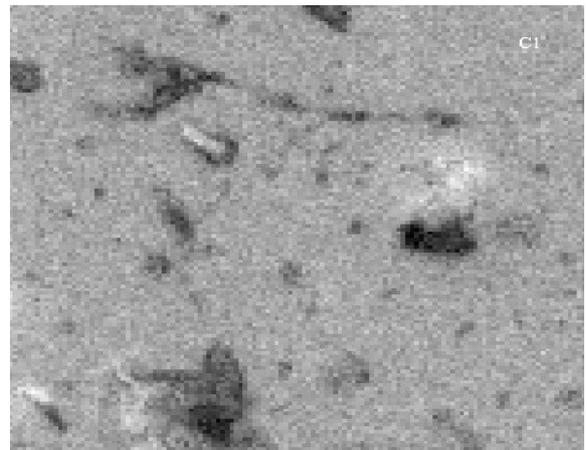
Рисунок 3.16 – Электронномикроскопическое изображение поверхности образца Ti-18Zr-14Nb после экспозиции в растворе Хэнкса а) и соответствующие карты распределения элементов по поверхности: Na (б), O (в), Cl (г), Ti (д), Zr (е)



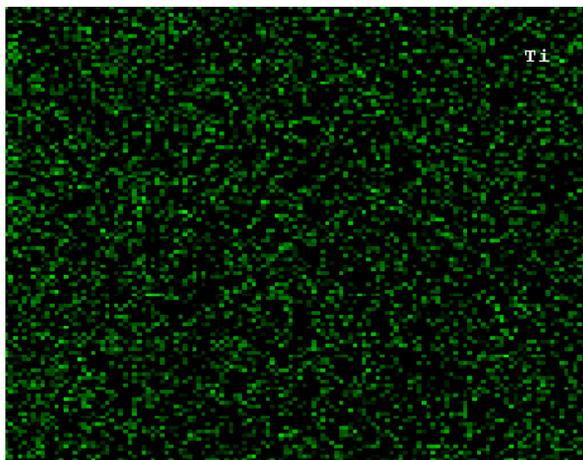
а



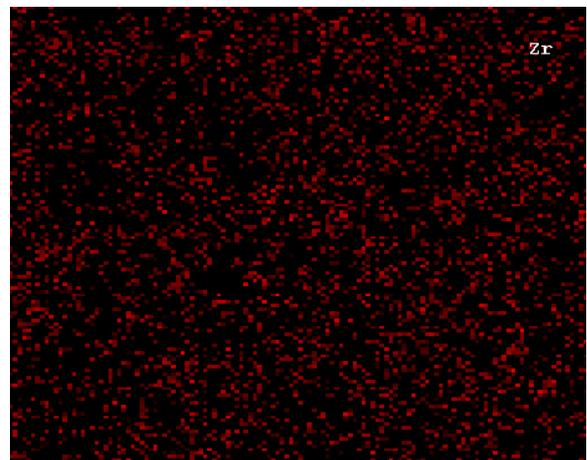
б



в



г



д

Рисунок 3.17 – Электронномикроскопическое изображение поверхности образца Ti-18Zr-13Nb-1Ta после экспозиции в растворе Хэнкса (а) и соответствующие карты распределения элементов по поверхности: О (б), Cl (в), Ti (г), Zr (д)

Из данных рисунков видно, что после экспозиции наблюдаемые частицы на поверхности образцов, с основным состоят из хлора и кислорода, которые являются одними из основных элементов раствора Хэнкса. Стоит также отметить, что основные элементы сплавов распределены равномерно по поверхности для всех представленных образцов. Для сплава Ti-18Zr-14Nb можно заметить, что также в составе частиц присутствует натрий, который также как и хлор, является компонентом раствора Хэнкса.

Для оценки толщины оксидной пленки были получены профили распределения элементов по глубине для каждого образца. Значение глубины оксидной пленки соответствует точке перегиба на профиле распределения по глубине кислорода (рисунок 3.18). Данное значение было найдено путем дифференцирования графика зависимости концентрации кислорода от времени травления. Было взято значение второй производной в нуле по оси концентрации и с учетом этих данных посчитана толщина оксидной пленки. Данные приведены в таблице 3.7.

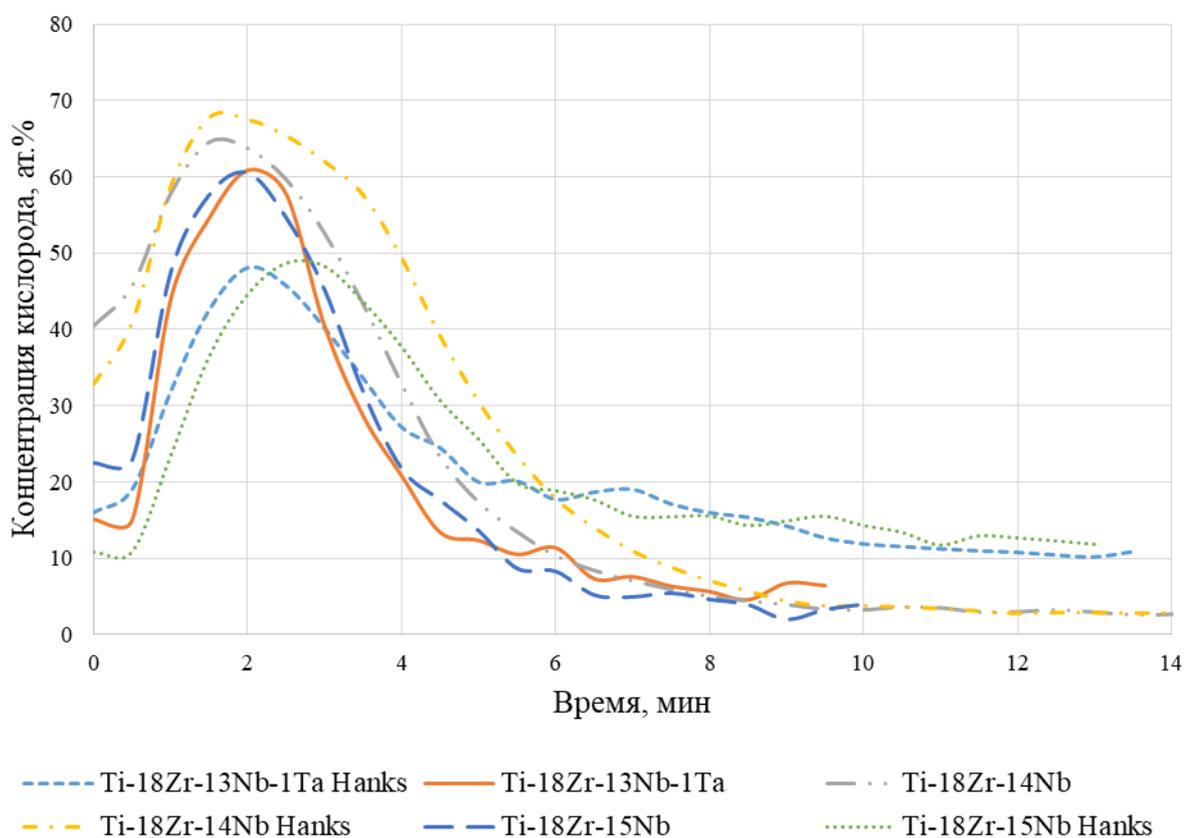


Рисунок 3.18 – Профили распределения кислорода по глубине до и после экспозиции в растворе Хэнкса в течение 7 дней

Таблица 3.7 – Оценка толщины оксидных пленок на сплавах до и после экспозиции в растворе Хэнкса

Сплав	Толщина плёнки до экспозиции в растворе Хэнкса, нм	Толщина плёнки после экспозиции в растворе Хэнкса, нм
Ti-18Zr-14Nb	18±2	22±2
Ti-18Zr-13Nb-1Ta	14±2	15±2
Ti-18Zr-15Nb	16±2	21±2

Из таблицы 3.7 видно, что при экспозиции в растворе Хэнкса происходит окисление образцов, по сравнению с образцами в исходном состоянии – увеличивается толщина оксидной пленки. Методом оже-спектроскопии в комбинации с ионным травлением (до и после экспозиции в растворе Хэнкса в течение 7 дней при 37 °С) показано, что поверхность сплавов существенно обогащена цирконием, что связано с его повышенным сродством к кислороду. Оксидный слой на сплаве Ti-18Zr-13Nb-1Ta обладает наименьшей толщиной, что наиболее вероятно связано с его пониженной дефектностью, что также подтверждается незначительным изменением толщины пленки в ходе экспозиции в растворе.

Это наблюдение может быть объяснено меньшей дефектностью оксидной пленки на сплаве Ti-18Zr-13Nb-1Ta, что достигается за счет замещения некоторого количества дефектов в решетках преобладающих оксидов ZrO_2/TiO_2 атомами тантала, количество которого мало и не фиксируется достоверно методом Оже. Ион тантала Ta^{5+} имеет схожий ионный радиус (0.066 нм) с ионами Ti^{4+} и Nb^{5+} (0.064 и 0.066 нм, соответственно), что облегчает его растворимость в образующемся оксиде. Также стоит отметить, что TiO_2 , количество которого на поверхности, в целом, преобладает, является анион-дефицитным полупроводником n-типа. В соответствии с теорией Вагнера-Хауффе, легирование TiO_2 ионами с более высокой валентностью, чем у титана, снижает скорость коррозии.

3.4 Изучение электрохимических характеристик сплавов на основе Ti-Zr

На рисунках 3.19-3.24 представлены хронопотенциограммы (графики зависимости потенциала от времени) сплавов на основе Ti-Zr-Nb до и после ТМО в модельном физиологическом растворе Хэнкса при 37 °С.

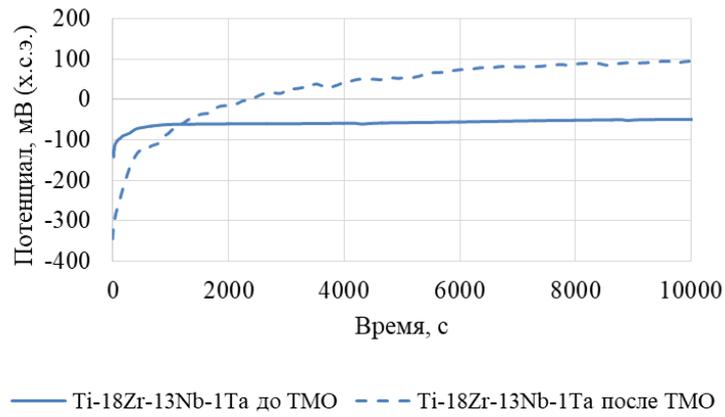


Рисунок 3.19 – Хронопотенциограммы сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta до и после ТМО

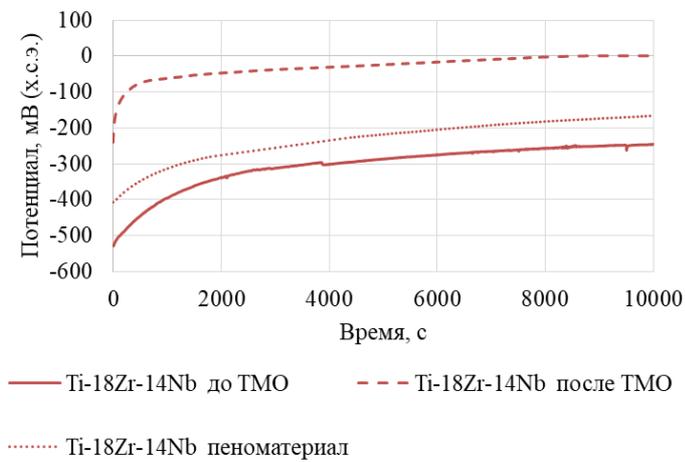


Рисунок 3.20 – Хронопотенциограммы сплавов Ti-18Zr-14Nb до и после ТМО и пеноматериала

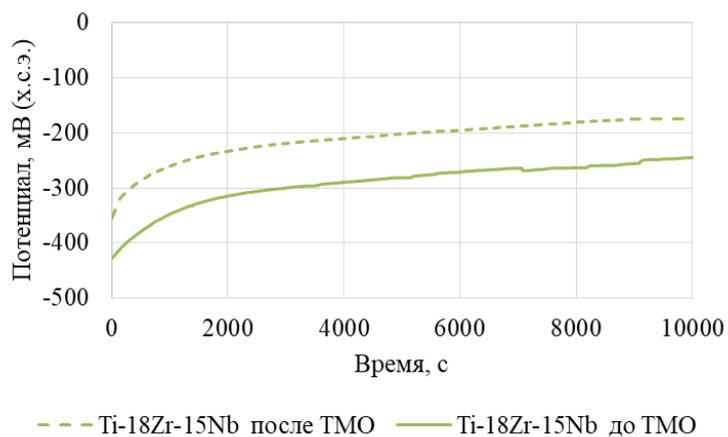


Рисунок 3.21 – Хронопотенциограммы сплавов Ti-18Zr-15Nb до и после ТМО

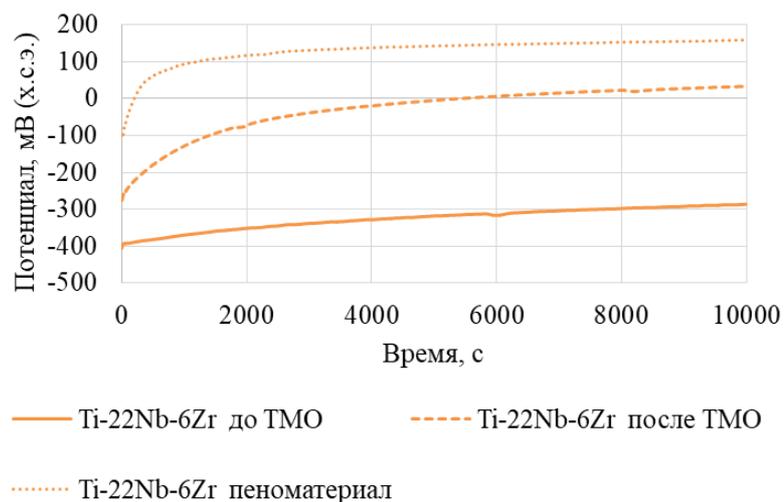


Рисунок 3.22 – Хронопотенциограммы сплавов Ti-22Nb-6Zr до и после ТМО

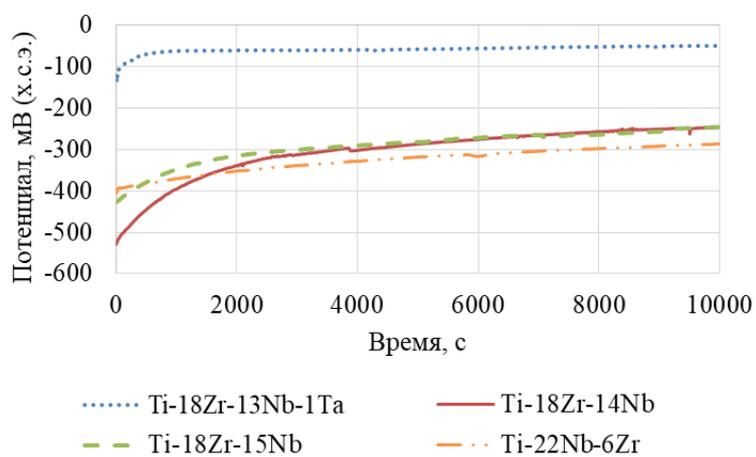


Рисунок 3.23 – Хронопотенциограммы сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb, Ti-22Nb-6Zr до ТМО

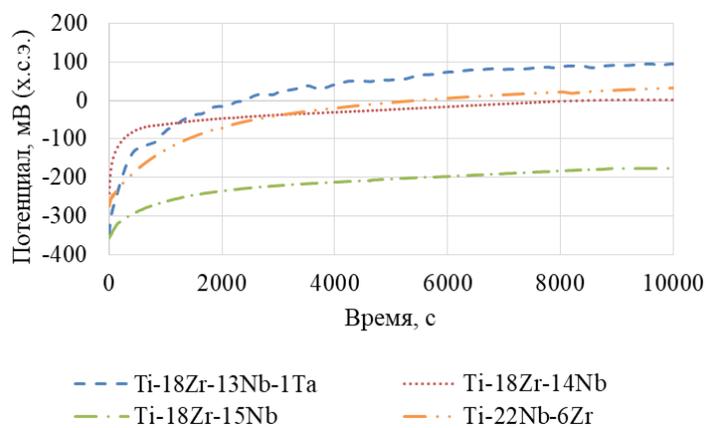


Рисунок 3.24 – Хронопотенциограммы сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb, Ti-22Nb-6Zr после ТМО

Исходя из приведенных хронопотенциограммам можно заметить, что потенциалы свободной коррозии сплавов значительно смещаются в положительную сторону, что свидетельствует о склонности материала к пассивации и соответственно формированию на поверхности сплавов защитных оксидных пленок.

В таблице 3.8 представлены сводные данные по результатам измерения начальных (E_0) и стационарных значений (E_∞) потенциалов сплавов и максимальной величины смещения ($\Delta E = E_\infty - E_0$) в процессе экспозиции в модельном растворе.

Таблица 3.8 – Результаты первичной обработки хронопотенциограмм сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb, Ti-22Nb-6Zr в модельном растворе Хэнкса при температуре 37 °С до и после ТМО

Сплав	Обработка	E , мВ (х.с.э.)		
		E_0	E_∞	ΔE
Ti-18Zr-13Nb-1Ta	До ТМО	-131	-48	83
	После ТМО	-346	99	445
Ti-18Zr-14Nb	До ТМО	-529	-241	288
	После ТМО	-241	1	240
	Пеноматериал	-407	-166	241
Ti-18Zr-15Nb	До ТМО	-427	-244	183
	После ТМО	-355	-175	180
Ti-22Nb-6Zr	До ТМО	-404	-286	118
	После ТМО	-274	33	307
	Пеноматериал	-19	159	178

Из таблицы 3.8 видно, что сплав с добавлением тантала после ТМО обладает большей величиной смещения потенциала по сравнению с изначальной обработкой. Когда как для сплава Ti-18Zr-15Nb замечено сохранение значения ΔE до и после ТМО. Для всех сплавов можно отметить, что значение стационарного потенциала после ТМО обработки смещается в более положительную область, в сравнение с состоянием до ТМО. Также стоит заметить, что начальные значения потенциалов для сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta и Ti-18Zr-14Nb после ТМО ниже чем, значения до ТМО, что может говорить об окисленном состоянии поверхностного слоя во время проведения эксперимента. Пеноматериалы на основе сплавов Ti-18Zr-14Nb и Ti-22Nb-6Zr проявляют больший стационарный потенциал

по сравнению с состоянием до ТМО. Такие характеристики могут быть связаны с невозможностью полного удаления окисленного слоя с более развитой поверхности.

С целью установления механизма формирования пассивирующих пленок и кинетических закономерностей их роста на поверхности сплавов в процессе экспозиции в модельных растворах обработку кинетических кривых проводили с учетом пропорциональной зависимости между величиной потенциала и толщиной пленки. Для каждого момента времени t и соответствующего ему потенциала E_t рассчитывали нормированное изменение потенциала.

На рисунке 3.25 представлен пример построения нормированной хронопотенциограммы для сплава Ti-Zr-Nb в растворе Хэнкса при 37 °С.

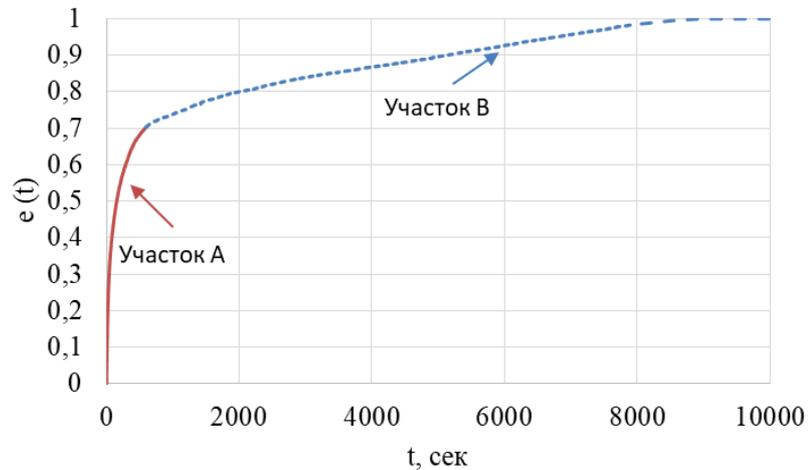


Рисунок 3.25 – Нормированная хронопотенциограмма для сплава Ti-18Zr-14Nb после ТМО в растворе Хэнкса при 37 °С

Анализ показал, что все нормированные хронопотенциограммы могут быть аппроксимированы с высокой степенью достоверности ($R^2 > 0,97$, таблица 3.9) двумя аналитическими зависимостями логарифмического вида, описывающими изменение e_t на двух временных отрезках (участки A и B). Временная граница (t_x) между участками A и B подбиралась визуально, а также по наибольшему значению коэффициентов корреляции в аппроксимированном участке A и B .

На участках A и B зависимости описываются следующими уравнениями:

$$e = a + k \ln(t + c), \quad (3.1)$$

$$e = \frac{1}{a - k \ln(t + c)}, \quad (3.2)$$

где a , k , c – константы.

Кинетические законы, отвечающие уравнениям (3.1) и (3.2), были предложены и обоснованы для описания роста тонких оксидных пленок (менее 5 нм) при низких температурах, в том числе при анодном окислении металлов, Кабрера и Моттом и Хауффе и Ильшнером). Согласно их теории, образование пленок толщиной менее 1 мкм должно происходить по прямой логарифмической зависимости с последующим переходом к обратной логарифмической зависимости. При этом скорость образования самых тонких слоев определяется скоростью перемещения электронов с помощью туннельного эффекта. При низких температурах диффузия ионов через пленку затруднена, в то время как движение электронов обеспечивает высокую проводимость оксидной пленки. При этом на внутренней поверхности раздела металл–оксид образуются катионы, а внешней поверхности -- анионы кислорода (или другого окислителя), что приводит к возникновению внутри оксидной пленки сильного электрического поля, под воздействием которого главным образом ионы и проникают через пленку. Скорость роста пленки определяется именно этим наиболее замедленным процессом. Константы k в уравнениях (3.1) и (3.2) фактически являются константами скорости роста оксидных пассивирующих слоев в соответствующих временных зонах.

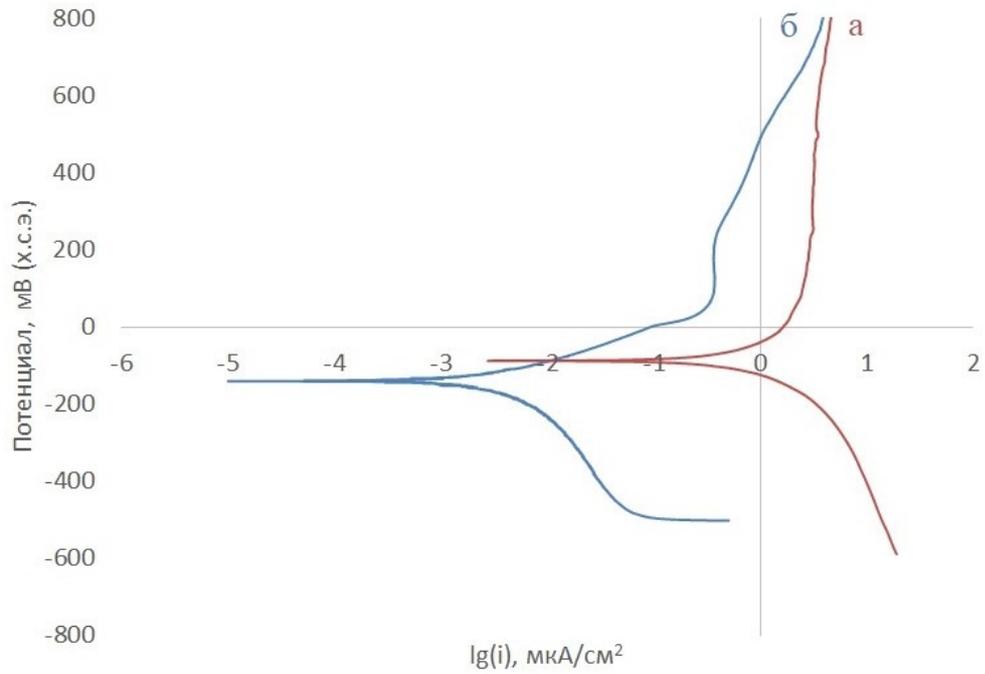
Результаты аппроксимации нормированных хронопотенциограмм приведены в таблице 3.9.

Как следует из таблицы 3.9, сплав Ti-18Zr-14Nb и сплав сравнения Ti-22Nb-6Zr проявляет наибольшую скорость образования пассивирующих слоев (наибольшее значение константы k на участке A). Также можно заметить, что термомеханическая обработка со степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последующим отжигом при температуре 600 °C в течение 30 минут и закалкой в воду повлияла на скорость роста плёнок для сплава Ti-18Zr-14Nb и Ti-18Zr-15Nb, в то время как на сплав Ti-18Zr-13Nb-1Ta практически не оказала никакого влияния. Скорость роста оксидной плёнки для четырёхкомпонентного сплава практически не изменилась в результате термомеханической обработки, в то время как для трёхкомпонентных систем замечено уменьшение скорости роста после ТМО. Также можно отметить, что наибольшей скоростью роста плёнки как до так и после ТМО обладает сплав Ti-22Nb-6Zr, а наименьшая скорость роста наблюдается у сплава Ti-18Zr-13Nb-1Ta. Для пеноматериалов характерно образование тонких пленок в течение длительного периода времени.

Таблица 3.9 – Результаты аппроксимации нормированных хронопотенциограмм сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb, Ti-22Nb-6Zr в растворе Хэнкса при температуре 37 °С до и после ТМО

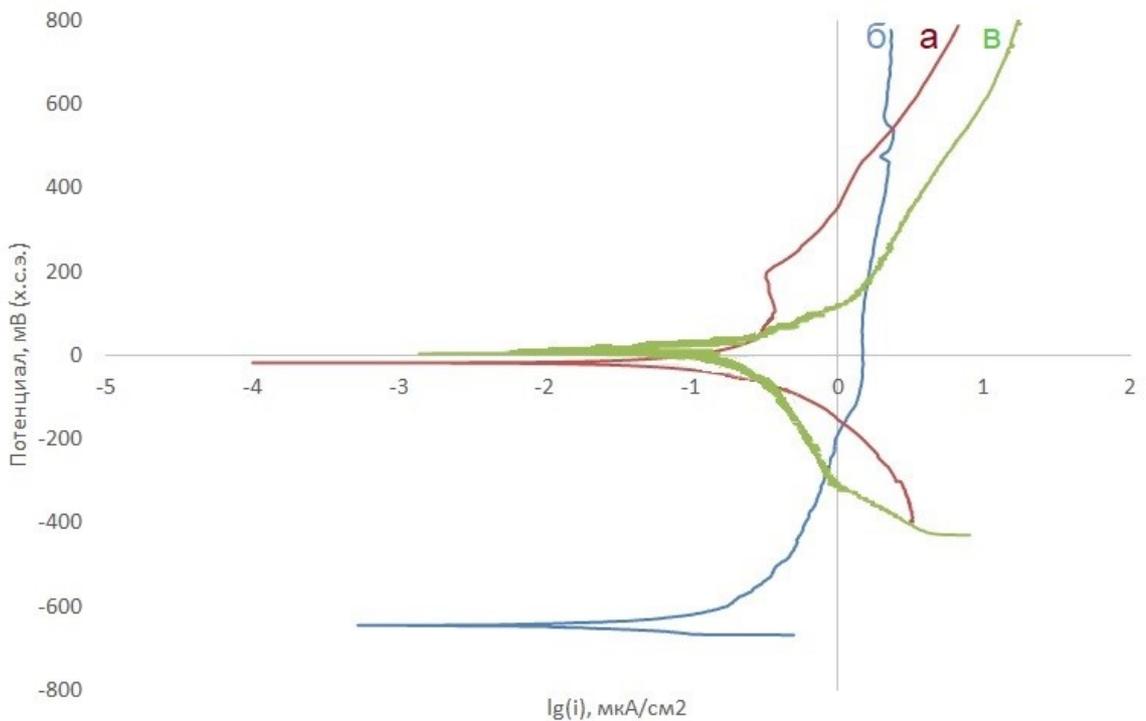
Сплав	ТМО	Участок	a	k	c	R^2
Ti-18Zr-15Nb	До	A	-2,22	0,22	435,0	0,999
		B	1,44	0,15	3527,4	0,997
	После	A	-1,17	0,44	132,8	0,999
		B	4,36	0,36	1168,8	0,999
Ti-18Zr-14Nb	До	A	-2,44	0,40	465,4	0,999
		B	1,43	0,09	562,3	0,998
	После	A	-0,31	0,46	5,08	0,999
		B	2,81	0,20	661,7	0,997
Ti-18Zr-14Nb пеноматериал	-	A	-3,21	0,48	724,7	0,997
		B	4,73	0,41	-908,6	0,998
Ti-18Zr-13Nb-1Ta	До	A	-0,66	0,22	14,01	0,998
		B	8,51	0,71	-8571,7	0,997
	После	A	-0,83	0,24	53,52	0,999
		B	2,08	0,12	-1582,2	0,998
Ti-22Nb-6Zr	До	A	-3,36	0,48	1356,3	0,999
		B	4,11	0,36	-2054,5	0,998
	После	A	-2,41	0,55	495,6	0,998
		B	2,43	0,16	-1937,3	0,999
Ti-22Nb-6Zr пеноматериал	-	A	-3,55	0,63	270,5	0,999
		B	2,14	0,11	-492,7	0,997

На рисунках 3.26 – 3.29 представлены поляризационные диаграммы сплавов на основе Ti-Zr-Nb-Ta в модельном физиологическом растворе Хэнкса при 37 °С до и после степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последующим отжигом при температуре 600 °С в течение 30 минут с закалкой в воду при развертке 0,2 мВ/с.



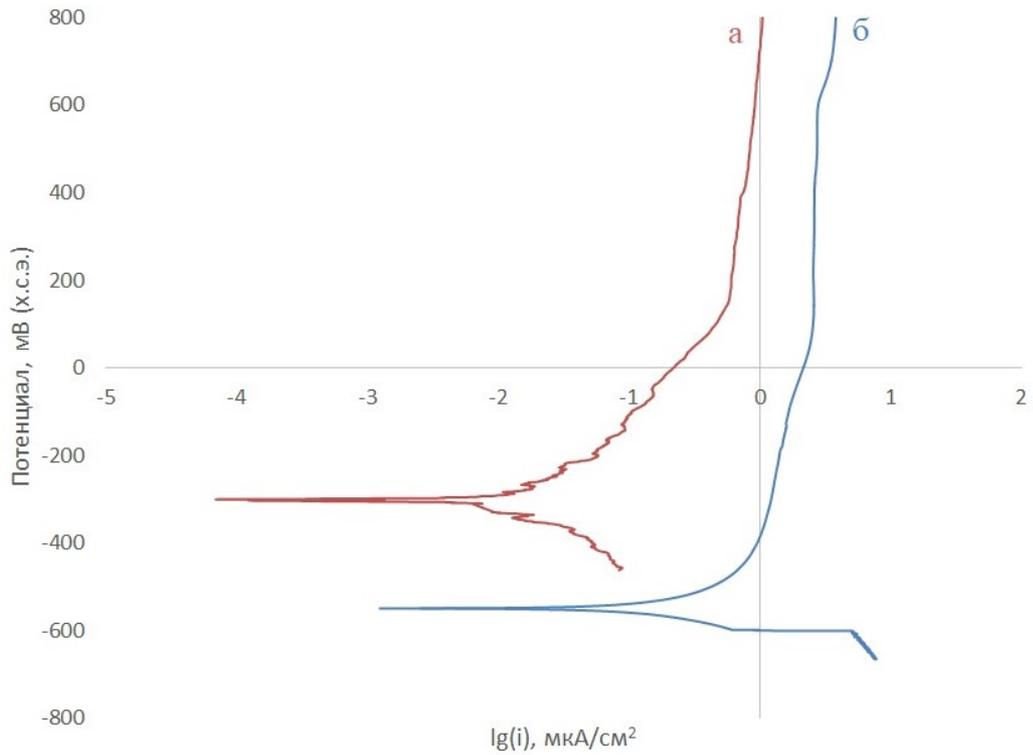
а – до термомеханической обработки; б – после термомеханической обработки

Рисунок 3.26 – Поляризационные диаграммы сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta в растворе Хэнкса при температуре 37 °С



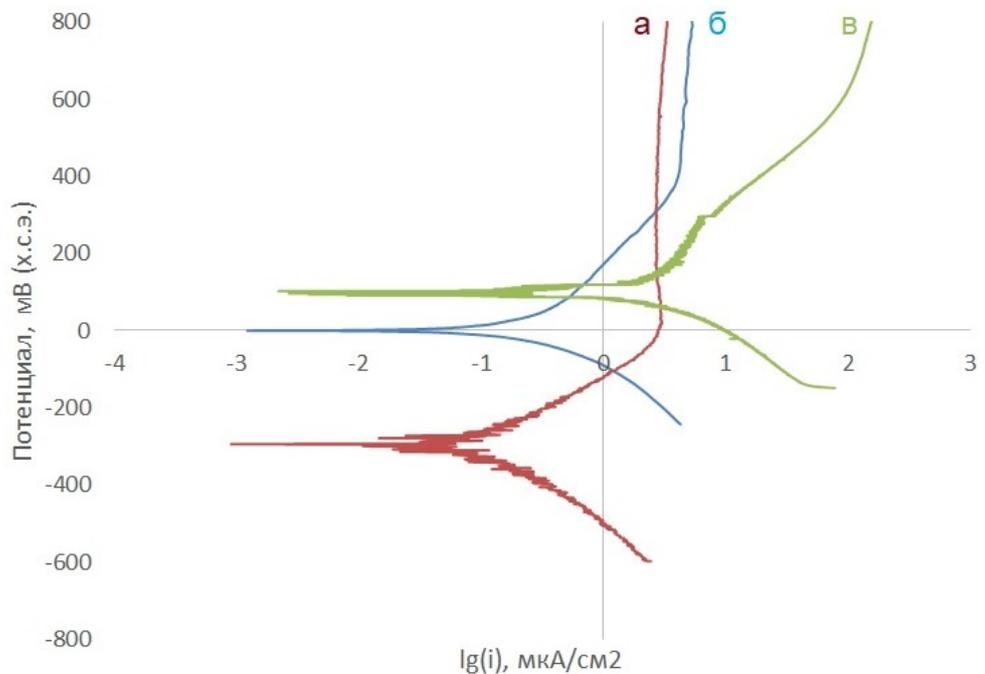
а – до термомеханической обработки; б – после термомеханической обработки; в – пеноматериал

Рисунок 3.27 – Поляризационные диаграммы сплавов Ti-18Zr-14Nb в растворе Хэнкса при температуре 37 °С



а – до термомеханической обработки; б – после термомеханической обработки

Рисунок 3.28 – Поляризационные диаграммы сплавов Ti-18Zr-15Nb в растворе Хэнкса при температуре 37 °С



а – до термомеханической обработки; б – после термомеханической обработки; в –
пеноматериал

Рисунок 3.29 – Поляризационные диаграммы сплавов Ti-22Nb-6Zr в растворе Хэнкса при температуре 37 °С

Из приведенных поляризационных диаграмм видно, что пассивное состояние сплавов сохраняется в широкой области потенциалов и характеризуется низкими значениями плотности токов анодного растворения до ТМО (0,4-5 мкА/ см²). Поляризационные диаграммы пеноматериалов отличаются большими флуктуациями плотности тока при изменении потенциала, нежели для сплава в сплошном состоянии.

В случае пеноматериалов повышение скорости коррозии, а также флуктуации плотности тока, наблюдаемые на поляризационных диаграммах, может быть связано с развитой поверхностью образца, а также локальным нарушением пассивности ввиду затруднения подвода окислителя, необходимого для формирования стабильной защитной пленки.

Косвенной характеристикой степени торможения электродного процесса является наклон катодной части поляризационной кривой. Как видно, сплавы на основе циркония до термомеханической обработки характеризуются значительно более крутым наклоном катодной ветви поляризационной диаграммы по сравнению со сплавами после данной обработки. В то время как для сплава Ti-22Nb-6Zr особых изменений не наблюдается. Можно предположить, что в ходе ТМО происходит перераспределение примесей внедрения, области повышенной концентрации которых могут служить дополнительными катодными составляющими. Также вероятно, что оксидная пленка, формирующаяся на более развитой поверхности после ТМО, обладает большей гетерогенностью, чем в случае без ТМО, причем более окисленные части поверхности будут служить катодными составляющими.

3.5 Изучение механоциклического поведения сплавов на основе Ti-Zr в модельном биологическом растворе

На рисунках 3.30 - 3.34 представлены хронопотенциограммы для сплавов Ti-18Zr-15Nb, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-22Nb-6Zr и чистого Ti при механоциклировании в растворе Хэнкса. Суммарный результат эксперимента представлен в таблице 3.10, где N_{\max} – количество циклов до разрушения образца, E_{st} – стационарный потенциал, E_c - потенциал в начальный момент циклирования, а ΔE соответствующая разница между E_{st} и E_c .

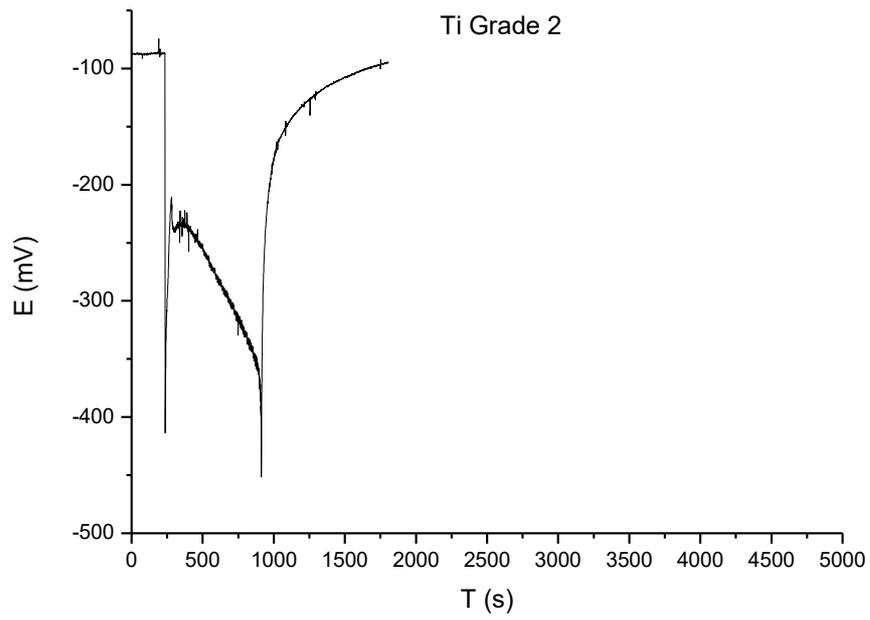


Рисунок 3.30 – Хронопотенциграмма во время механоциклирования для Ti Grade 2 в растворе Хэнкса с деформацией 1,5 % в каждом цикле

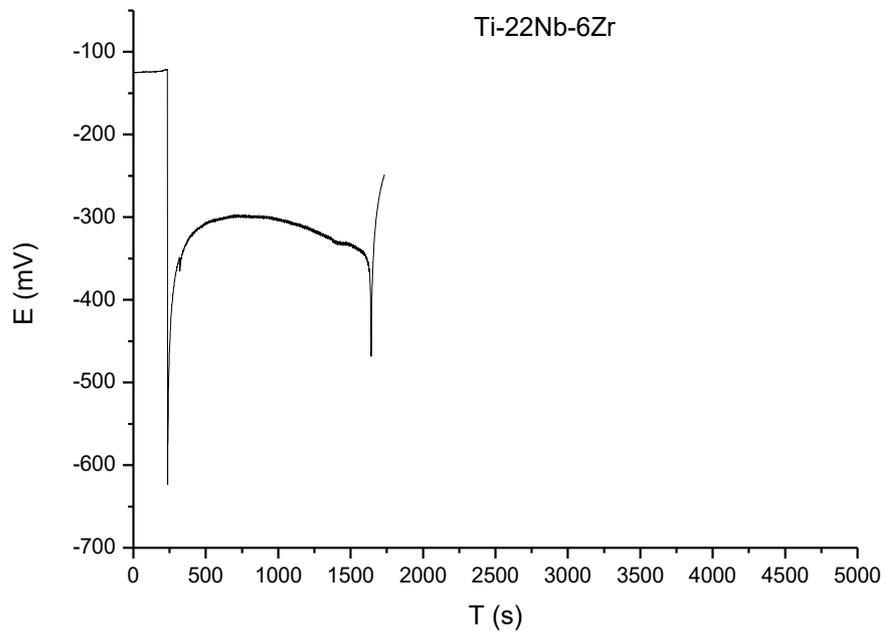


Рисунок 3.31 – Хронопотенциграмма во время механоциклирования для Ti-22Nb-6Zr в растворе Хэнкса с деформацией 1,5 % в каждом цикле

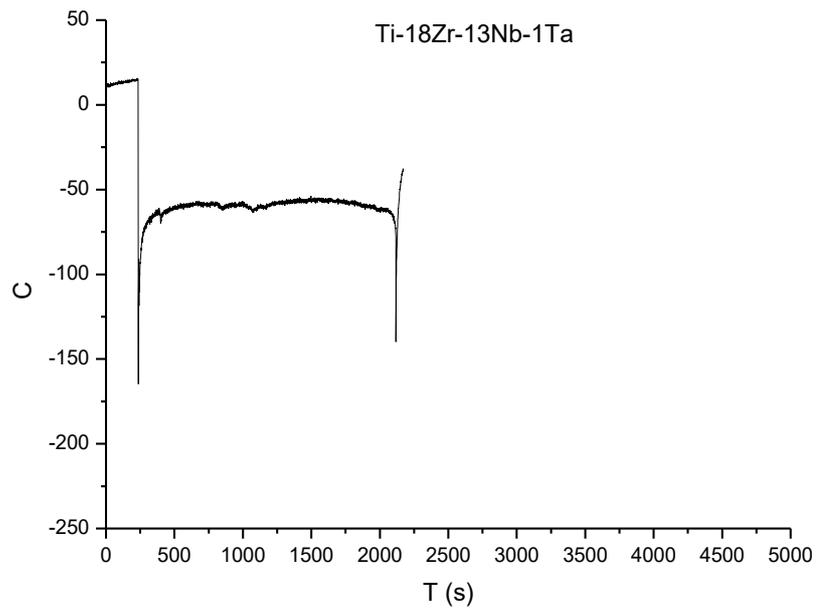


Рисунок 3.32 – Хронопотенциграмма во время механоциклирования для Ti-18Zr-13Nb-1Ta в растворе Хэнкса с деформацией 1,5 % в каждом цикле

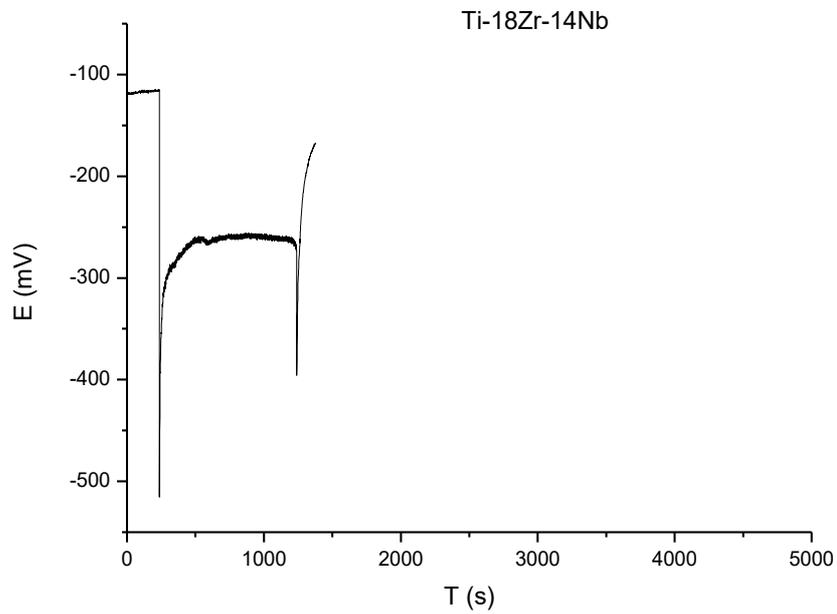


Рисунок 3.33 – Хронопотенциграмма во время механоциклирования для Ti-18Zr-14Nb в растворе Хэнкса с деформацией 1,5 % в каждом цикле

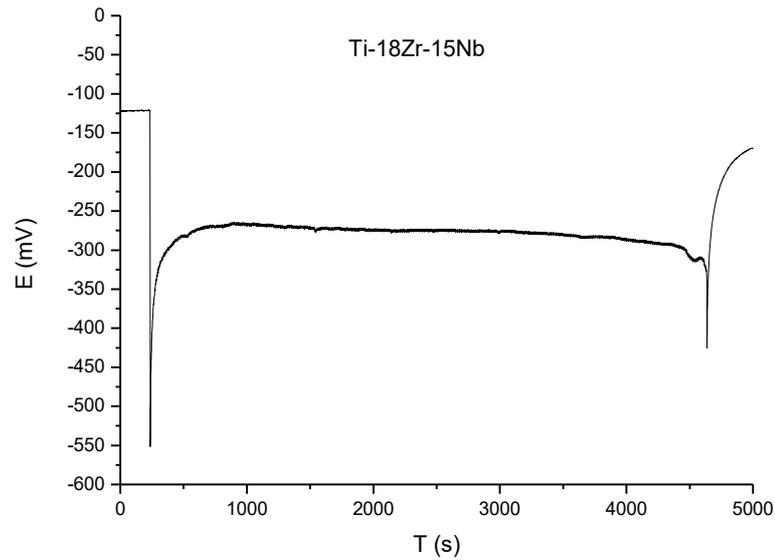


Рисунок 3.34 – Хронопотенциограмма во время механоциклирования для Ti-18Zr-15Nb в растворе Хэнкса с деформацией 1,5 % в каждом цикле

Таблица 3.10 – Результаты функциональной усталостной долговечности сплавов Ti-18Zr-15Nb, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-22Nb-6Zr и чистого Ti в растворе Хэнкса

Сплав	N_{max}	E_{st}	E_c	$\Delta E_{(Est-Ec)}$
Ti Grade 2	898±318	-87	-413	-326
Ti-22Nb-6Zr	1354±339	-121	-623	-502
Ti-18Zr-15Nb	4225±677	-121	-489	-368
Ti-18Zr-14Nb	1054 ±328	-118	-453	-335
Ti-18Zr-13Nb-1Ta	1806 ±559	-76	-588	-512

До начала циклирования были сняты стационарные значения потенциала (E_{st}) для всех сплавов. Значение стационарного потенциала для сплавов Ti-18Zr-14Nb (-118 мВ), Ti-18Zr-15Nb (-121 мВ) и Ti-22Nb-6Zr (-121 мВ) ниже, чем для остальных сплавов. При достижении стационарного значения потенциала для всех сплавов проводили механическое циклирование с постоянным значением деформации 1,5 % в каждом цикле в растворе Хэнкса. Начало циклирования для сплавов Ti-18Zr-15Nb, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-22Nb-6Zr и чистого Ti можно идентифицировать по резкому смещению потенциала в отрицательную область. Эти сдвиги связаны с резкой катодной поляризацией и разрушением пассивной оксидной плёнки. Действительно, можно заметить, что значение в начальный момент циклирования для всех сплавов опустилось ниже - 400 мВ. На

начальном этапе циклирования смещение ΔE в сторону отрицательных значений больше для образцов сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta и Ti-22Nb-6Zr по сравнению со сплавом Ti-18Zr-15Nb, соответственно. Однако, в процессе циклирования значение E_c для сплава Ti-18Zr-15Nb обладает растущей тенденцией в течение 400 с, а затем сохраняет стабильные и более высокие значения в течение всего цикла (как показано на рис. 3.23). Это происходит из-за формирования защитной пассивной пленки на сплаве Ti-18Zr-15Nb и ее последующем нарастании в процессе циклирования. Другая причина стабильности данной пассивной пленки может быть связано с «хемо-механическим эффектом», который протекает на границе образец/электролит [155].

Можно также отметить, что в начальный период циклирования E_c для Ti смещается в положительную сторону с течением времени на первых 50 циклах, которые могут быть связаны с восстановлением механически поврежденного слоя, а также влиянием хемо-механического эффекта. В разгрузочный период циклирования восстановление первоначального структурного состояния сплава с помощью обратного мартенситного превращения не вызывает механизмов деформации, связанных с дислокацией и, следовательно, позволяет достичь релаксации напряжений без пластической деформации [156]. Однако позже E_c для Ti монотонно смещается в отрицательную сторону до разрушения, в основном из-за разрушения защитной пленки и/или за счет растворения пленки, преобладающего над ее формированием.

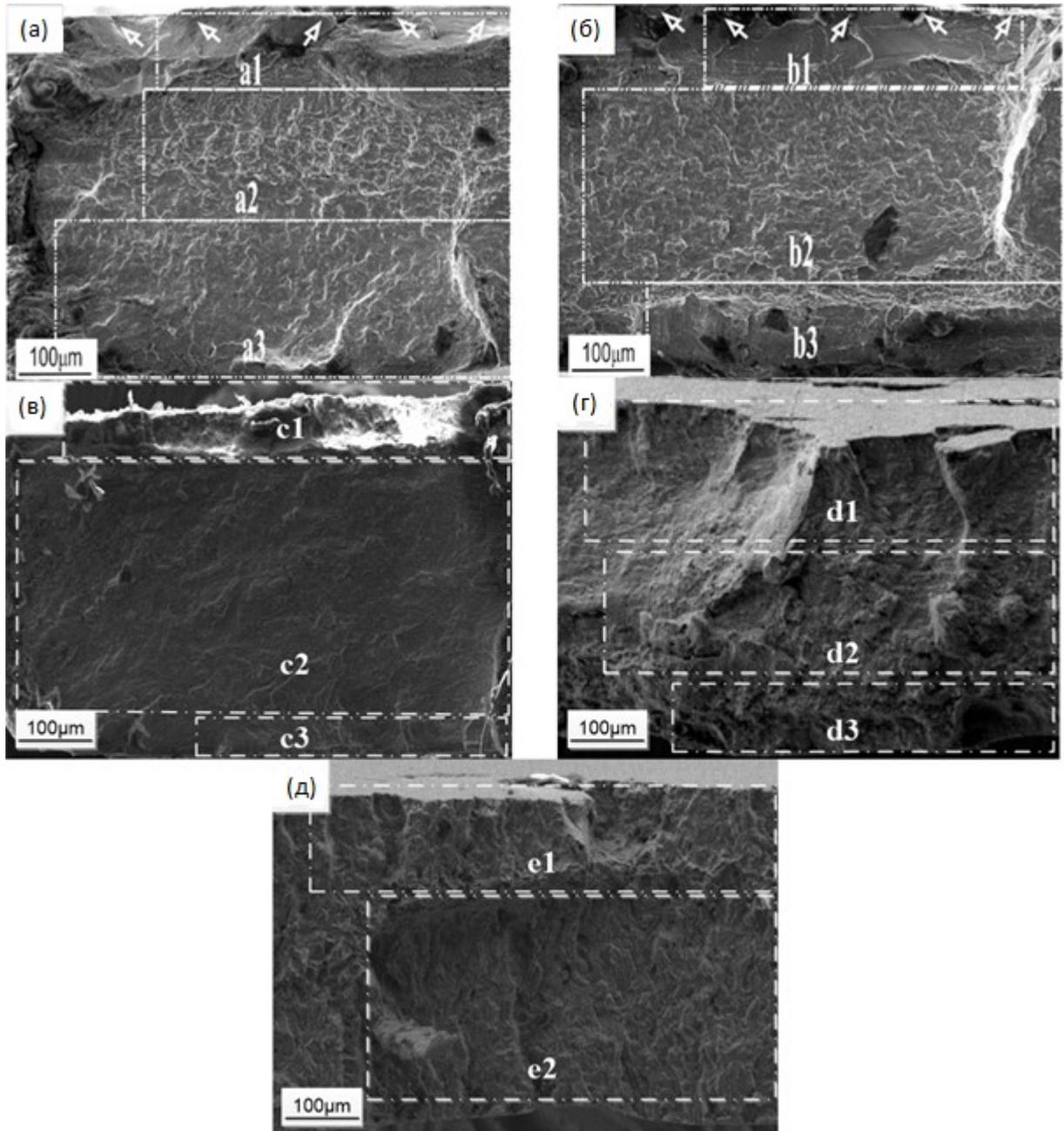
Другими словами, лучшей функциональной усталостной долговечностью обладает сплав Ti-18Zr-15Nb, что связано с его более совершенным сверхупругим поведением.

В итоге, при сравнении средней функциональной долговечности сплавов, которая определяется в нашем случае как большее количество циклов нагрузка-разгрузка (N_{max}), которое образец выдерживает до разрушения. N_{max} для сплавов Ti-18Zr-15Nb в физиологическом растворе составило 4225 ± 677 , что значительно больше, чем для остальных сплавов.

Для понимания продолжительной функциональной долговечности сплавов на основе титана в физиологическом растворе проводились фрактографические исследования поверхности сплавов после разрушения.

На рисунке 3.24 показаны общие фрактографические изображения образцов сплавов Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-15Nb, Ti-22Nb-6Zr, Ti Grade2, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа. Для более детального сравнения макроскопических и микроскопических областей для сплавов на основе Ti-Zr-Nb, в частности область зарождения трещины (1), область распространения трещины (2) и

конечная область механического долома (3) также отмечены на рисунке 3.24 белыми прямоугольниками соответственно.



(а) Ti-18Zr-14Nb (б) Ti-18Zr-13Nb-1Ta (в) Ti-18Zr-15Nb (г) Ti-22Nb-6Zr (д) Ti Grade2
Рисунок 3.35 – СЭМ изображения, показывающее сравнение общих поверхностей после разрушения для сплавов. Для лучшего понимания каждая область трещины разделена на участки, очерченные белыми прямоугольниками

Следует отметить, что для сплава Ti-18Zr-14Nb и для сплава Ti-22Nb-6Zr область распространения усталостной трещины значительно меньше конечной перегруженной области. Фактически, расширенная нестабильная зона для сплавов Ti-18Zr-14Nb и Ti-22Nb-6Zr (рис. 3.35 а и д), с одной стороны, подтверждает низкую усталостную

долговечность данного сплава. Предположительно из-за местного разрыва пассивной пленки во время механоциклирования, который ускорил коррозию и развитие усталостной трещины, что в совокупности привело к увеличению длины конечной области нестабильности по сравнению областью усталостной бороздчатости. Известно, что в физиологическом растворе стресс-индуцированное мартенситное превращение во время циклов нагрузки- разгрузки может предотвратить распространение трещины и повысить пластические свойства поверхностных слоев [141].

Фрактография сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta и Ti-18Zr-15Nb (рис. 3.35 б и в) четко показывает большую область бороздчатости по сравнению с остальными сплавами. Во время циклирования, область бороздчатости на поверхности образца создавалась последовательным открытием и / или закрытием поверхностных трещин. Длина области усталостных трещин может существенно влиять на время функциональной долговечности имплантата. Кроме того, особенности обратимого мартенситного превращения $\beta \rightarrow \alpha$, лежащего в основе эффекта сверхупругости в этих сплавах могло повлиять на механизм разрушения.

Для чистого титана зона распространения трещины существенна, но с учетом того, что в нем не протекает обратимое мартенситное превращение в ходе механоциклирования, вероятно, он показал наименьшую усталостную долговечность в растворе Хэнкса.

Сопоставляя полученные результаты электрохимических и микроструктурных исследований, можно сделать вывод что сплав Ti-18Zr-15Nb (рис. 3.35 в) обладает более высокими значениями механической прочности, а также стабильной пассивной пленкой, которая препятствует развитию местной коррозии, которое повлияло на продолжительную функциональную усталостную долговечность образца сплава Ti-18Zr-15Nb. В ходе механоциклических испытаний в растворе Хэнкса с деформацией изгибом 1,5 % показано, что сплав Ti-18Zr-15Nb обладает наивысшей долговечностью, что в первую очередь связано с наиболее полной реализацией обратимого мартенситного превращения при приложении нагрузки.

Глава 4 Функциональные свойства пеноматериалов на основе Ti-Zr

4.1 Оработка методики механической резки пеноматериалов на основе сплавов Ti-Zr, полученного методом удаляемого порообразователя

Для создания имплантата определенной формы существует несколько способов: сразу получить заготовку заданной формы, либо спечь заготовку, из которой впоследствии будет вырезан имплантат. Если имплантат несложной геометрической формы, который можно сразу получить на стадии прессовки, то проблем с резкой материала не будет возникать. Но чаще всего приходится дорабатывать готовое изделия и здесь никак не обойтись без резки. Говоря о резке заготовки, то стоит выделить 2 способа: резка механическим абразивным диском и электроэрозионная резка. Для выяснения качества поверхности после электроэрозионной резки и резки абразивным диском были получены фотографии с сканирующего электронного микроскопа с последующим микрорентгеноспектральным анализом поверхности, представленные на рисунке 4.1-4.3 и в таблицах 4.1-4.2.

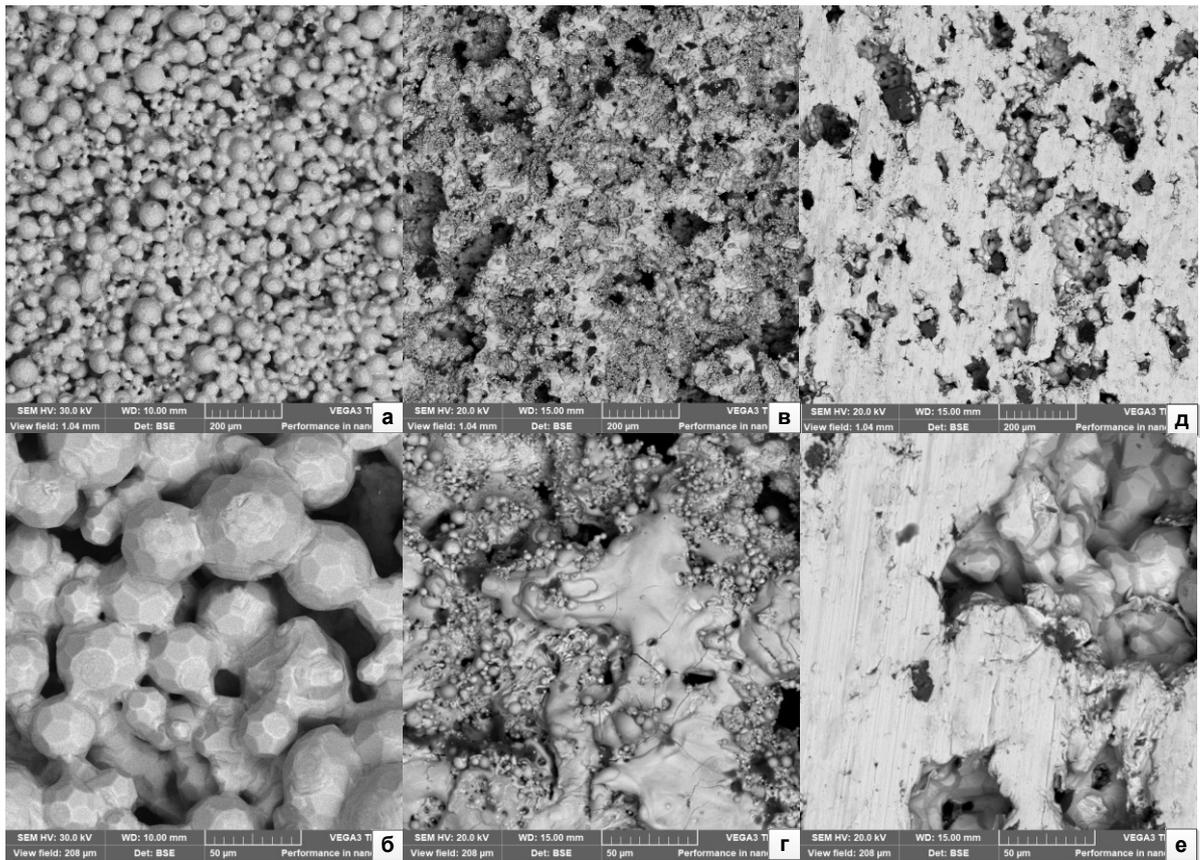


Рисунок 4.1 – Фотографии СЭМ пеноматериала на основе сплава Ti-18Zr-14Nb (а) и (б) – после спекания без обработок, (в) и (г) – после электроэрозионной резки, (д) и (е) – после резки абразивным диском общий план

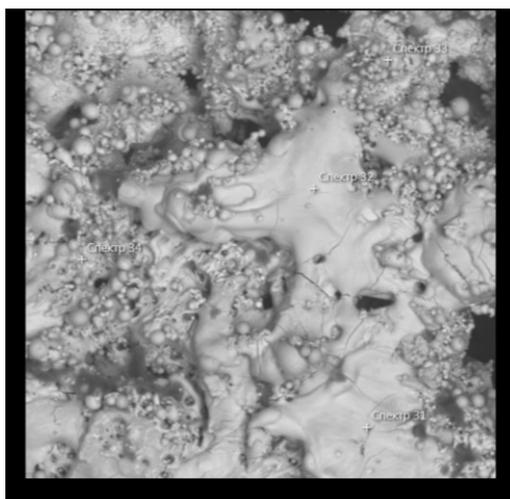


Рисунок 4.2 – Электронное изображение пеноматериала на основе сплава Ti-18Zr-14Nb после электроэрозионной резки

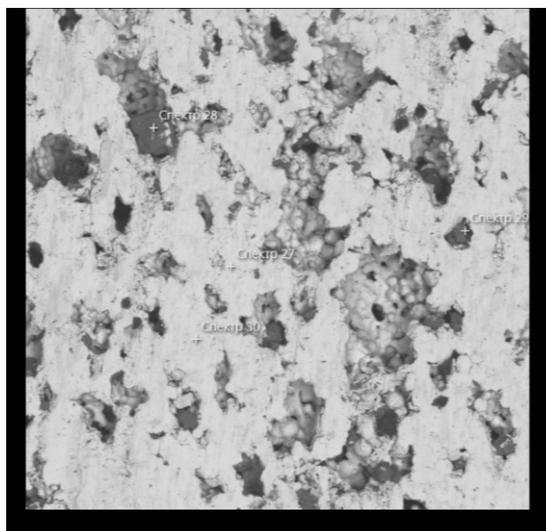


Рисунок 4.3 – Электронное изображение пеноматериала на основе сплава Ti-18Zr-14Nb после резки абразивным диском

Таблица 4.1 – Суммарный спектр пеноматериала на основе сплава Ti-18Zr-14Nb после электроэрозионной резки

Элемент	Тип линии	Атом. %
Ti	K серия	63,4
Zr	L серия	14,1
Nb	L серия	12,6
Cu	K серия	7,4
Zn	K серия	2,5

Таблица 4.2 – Суммарный спектр пеноматериала на основе сплава Ti-18Zr-14Nb резки абразивным диском

Элемент	Тип линии	Атом. %
Ti	К серия	66,3
Zr	L серия	17,1
Nb	L серия	13,6
Al	К серия	1,4
O	К серия	1,6

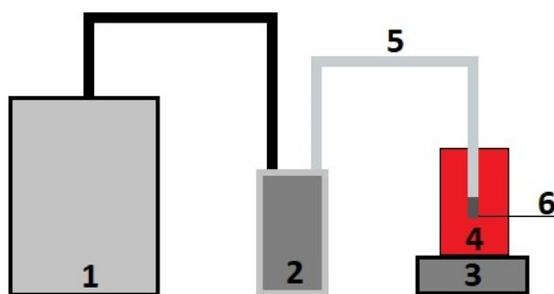
По данным из рисунков 4.1-4.3 и таблиц 4.1-4.2 можно сделать вывод, что после электроэрозионной резки пеноматериалов на основе сплава Ti-18Zr-14Nb на поверхности образца остаются остатки вредных и губительных для организма элементов Cu и Zn. При резке абразивным диском, на поверхности пеноматериала также появляются элементы Al и O, которые могут быть губительны для клеток.

У каждого метода есть свои минусы: после электроэрозионной резки на поверхности образца остаются ионы меди, а при выполнении резки абразивным диском, пористая структура пеноматериала очень легко заминается, «закрывая» пористость на поверхности (рисунок 4.1 (д)(е)), а также внутрь образца попадают продукты резки или шлифовки. Но механическая резка абразивным диском является одним из наиболее доступных и легких способов.

Поэтому целью данной работы было создать способ резки, который бы сохранил заданную пористость пеноматериала, рельеф поверхности и не способствовал бы загрязнению поверхности образца вредными примесями и продуктами резки. В качестве порозаполнителей использовались: парафин, клей, пластмасса самотвердеющая и два типа ювелирного воска «Freeman Red» и «Freeman Green». Первые три материала не отвечали задачам исследования, потому что либо недостаточно глубоко проникали внутрь пеноматериала, либо не удалялись в достаточной степени после механической обработки. Лучшим из них оказался ювелирный воск Freeman Red, температура плавления которого составляет 160 °С, а температура застывания 142 °С, а твердость по Шору составляет 36. Он легче всех проникал в пористую структуру пеноматериала, а также легко удалялся.

Для выполнения резки пеноматериала была предложена и реализована следующая схема:

1. Обезжиривание образца изопропиловым спиртом до начала резки.
2. Сборка установки для заполнения пор образца (рисунок 4.4).



1 - насос, 2 – вспомогательный сосуд, 3 - нагревательный элемент, 4 – сосуд, с воском «Freeman Red», 5- силиконовая трубка, 6 – пористый образец

Рисунок 4.4 – Схема установки для заполнения пеноматериала воском

- Образец поместить в силиконовую трубку, так чтобы он плотно прилегал к стенкам и дать образцу нагреться в сосуде с размягченным воском на 5 минут (рисунок 4.5).



Рисунок 4.5 – Образец, плотно закрепленный в силиконовую трубку

- Включение насоса примерно на 5-10 минут для полного заполнения образца воском.
- Образец погружается в воду и как образец остынет - вынуть образец из силиконовой трубки.
- Произвести необходимую механическую резку/шлифовку (рисунок 4.6).



Рисунок 4.6 – Механическая резка образца, заполненного воском

7. Травление отрезанного образца в растворе кислот $1\text{HF} : 4\text{HNO}_3 : 5\text{H}_2\text{O}$ в течение 30 минут (рисунок 4.7).



Рисунок 4.7 – Травление пеноматериала в растворе $1\text{HF} : 4\text{HNO}_3 : 5\text{H}_2\text{O}$

8. Промывка образца в воде.
9. Для удаления воска из пор образца прокипятить в течение 60 минут (рисунок 4.8), а затем поместить в раствор универсального обезжиривателя в течение 60 минут в ультразвуковую ванну (рисунок 4.9). В зависимости от размеров образца возможно повторение этапа очистки п.9.



Рисунок 4.8 – Очистка образцов путём кипячения в дистиллированной воде в течение 60 минут.



Рисунок 4.9 – Чистка образцов в ультразвуковой ванне в растворе универсального обезжиривателя

Для контролирования удаления воска из образца измеряли пористость методом гидростатического взвешивания образца до и после резки.

По результатам, полученным методом гидростатического взвешивания, была составлена таблица 4.3.

Таблица 4.3 – Изменение пористости пеноматериала на основе сплавов Ti-Zr

Образец	Пористость до заполнения, %	Пористость после удаления воска, %
Ti-22Nb-6Zr пористость 50%	52	52
Ti-22Nb-6Zr пористость 50%	50	53
Ti-22Nb-6Zr пористость 50%	54	55
Ti-22Nb-6Zr пористость 50%	55	57
Ti-18Zr-14Nb, пористость 50%	55	55
Ti-18Zr-14Nb, пористость 50%	54	54
Ti-18Zr-14Nb, пористость 60%	63	64
Ti-18Zr-14Nb, пористость 60%	60	61

Результаты эксперимента указывают, что методика удаления воска восстанавливает пористость образцов, вне зависимости от изначальной пористости.

Также эффективность метода можно заметить по снимкам, представленным на рисунке 4.10.

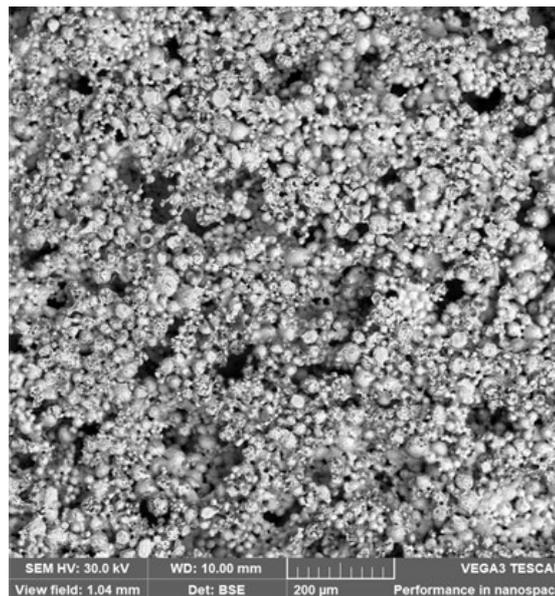


Рисунок 4.10 –СЭМ изображение пеноматериала на основе сплава Ti-18Zr-14Nb после удаления воска и механической резки

По изображению на рисунке 4.10, можно сделать вывод, что пеноматериал на основе Ti-18Zr-14Nb после абразивной резки с использованием методики заполнения пор воском сохранил такую же структуру на поверхности, как и пеноматериал, изображенный под цифрой 1 на рисунке 4.1 после спекания. Также на поверхности образца с использованием методики заполнения пор воском имеются протравленные «порошинки», которые увеличивают шероховатость поверхности, что должно способствовать лучшему нарастанию костной ткани [157].

Для образцов пеноматериала с использованием методики заполнения пор воском был проведён микрорентгеноспектральный анализ для понимания, остаётся ли на поверхности образцов после различных видов резки и обработки вредные примеси, полученные результаты представлены на рисунке 4.11 и в таблице 4.4.

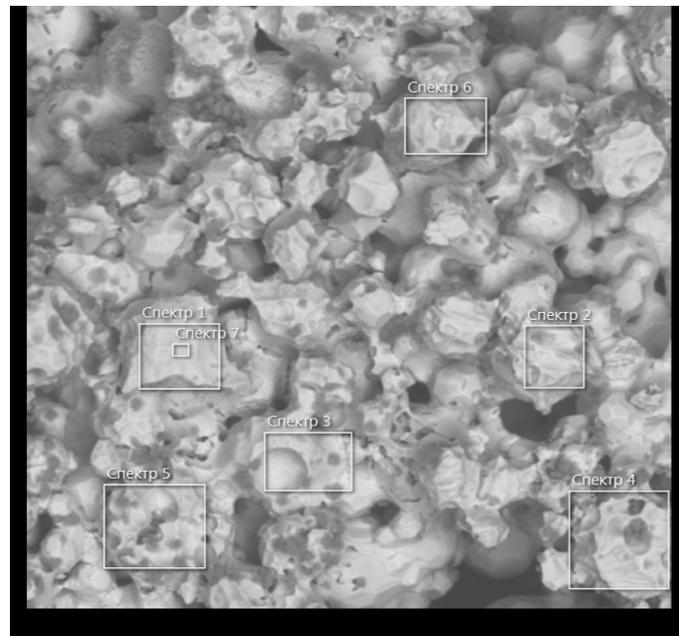


Рисунок 4.11 – Электронное изображение пеноматериала на основе сплава Ti-18Zr-14Nb после удаления воска и механической резки

Таблица 4.4 – Суммарный спектр пеноматериала на основе сплава Ti-18Zr-14Nb после удаления воска и механической резки

Элемент	Тип линии	Атом. %
Ti	K серия	67,7
Zr	L серия	18,2
Nb	L серия	14,1

В сравнении с другими способами получения заданной формы внутрикостного имплантата только после резки абразивным диском и заполнения пор воском образец не

загрязнён и поверхностный слой сохранил изначальный рельеф, а также пористость образца не изменилась.

4.2 Исследование возможности модификации внутренней поверхности пеноматериалов на основе Ti-Zr

Возможность модификации пористой структуры пеноматериалов является важной задачей для улучшения биосовместимости искусственного материала с костной тканью. Для модификации пеноматериала можно изменять как параметры пористости и проницаемости, так и использовать нанесение покрытий внутрь пористого образца. Поэтому целью данного этапа работ было установить возможности модификации внутренней поверхности пеноматериалов путём воздействия растворами кислот и щелочей сквозь пористый образец.

Модификацию пористой структуры проводили на установке при помощи растворов кислот при различном времени травления. В данной работе использовали раствор 3N HCl, так как в статье [158] Такеучи было показано, что соляная кислота хорошо удаляет различные примеси и загрязнения с его поверхности и при этом сильно не нарушается целостность самой пористой структуры.

Установка, которая была использована для химического протравливания пористых образцов с целью модифицирования пористой структуры и распределения пор путем подбора подходящего кислотного раствора. Образец зажимается внутри держателя камеры и плотно фиксируется уплотнениями. Кислоту пропускали в камеру, содержащую образец, при помощи перистальтического насоса при фиксированном вращении насоса 20 об/мин. После протравливания образцы промывали и изучали их проницаемость и пористую структуру.

Исследование коэффициента проницаемости по формуле Дарси проводили на оригинальной установке, разработанной по стандарту ISO4022, где в качестве рабочей жидкости применялась дистиллированная вода. Данное устройство представляет собой камеру для динамического химического протравливания и определения проницаемости металлических пеноматериалов в форме трубы, которая состоит из последовательно герметично закрепленных и формирующих сплошной цилиндрический канал, имеющий искривление на 90°, входной крышки с отверстием, в котором установлен датчик давления, корпуса, в котором установлены два держателя и прижимная гайка для закрепления образца, выходной крышки с отверстием, в котором установлен датчик давления и боковой крышки без отверстий. Камера обеспечивает протекание процесса динамического

химического протравливания путем сквозного контролируемого попеременного пропускания растворов на основе кислот и воды через образцы в форме трубы из пористых структур и процесса измерения проницаемости. Дистиллированная вода, используемая для данных измерений, с динамической вязкостью $9,6 \times 10^{-4}$ мПа·с и плотностью 1000 кг/м^3 прокачивается через камеру и обеспечивает необходимое давление на входе и выходе.

Для улучшения пористой структуры и увеличения размера пор был выбран травитель 3N HCl. Было подготовлено по три образца в виде таблеток сплава Ti-18Zr-14Nb и Ti-22Nb-6Zr с исходной величиной пористости 41-44% высотой 5 мм и диаметром 10 мм. В качестве варьируемого параметра было также выбрано время протравливания: 60 и 120 мин для образцов пеноматериалов на основе сплава Ti-18Zr-14Nb и Ti-22Nb-6Zr. Скорость вращения ротора при этом оставили фиксированной и равной 20 об/мин. По окончании протравливания образец промывали в дистиллированной воде и проводили оценку величины пористости и проницаемости. Результаты данной оценки приведены на рисунке 4.12.

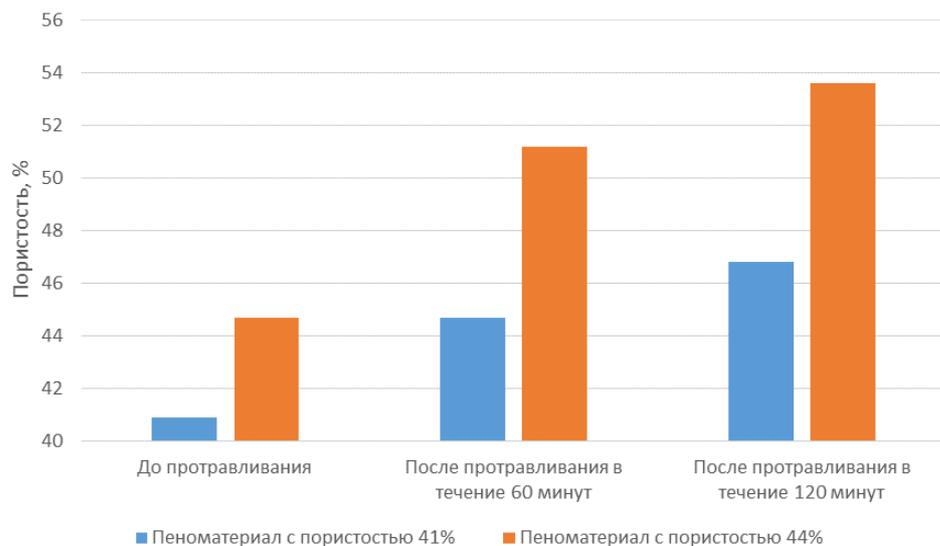


Рисунок 4.12 – Влияние динамического химического протравливания на пористость пеноматериалов на основе сплава Ti-18Zr-14Nb при различных временах протравливания с применением 3N HCl

Из рисунка 4.12 видно, что увеличение времени протравливания приводит к увеличению величины пористости для образцов с исходной пористостью около 41-44%. Также из рисунка 4.12 можно сделать вывод о том, что протравливание в течение 60 минут приводит к большему увеличению пористости, чем при дальнейшем протравливании в течение 120 минут. Таким образом, изначальная пористость образцов по сравнению с конечной увеличилась на 15-20%. Стоит отметить, что с увеличением времени

протравливания увеличивается пористость пеноматериалов, что говорит об эффективности метода динамического химического протравливания в оптимизации пористой структуры.

Влияние протравливания на проницаемость, проводимые на установке, спроектированной по стандарту ISO4022 проводили путем расчета по формуле Дарси. Результаты исследования приведены на рисунке 4.13.

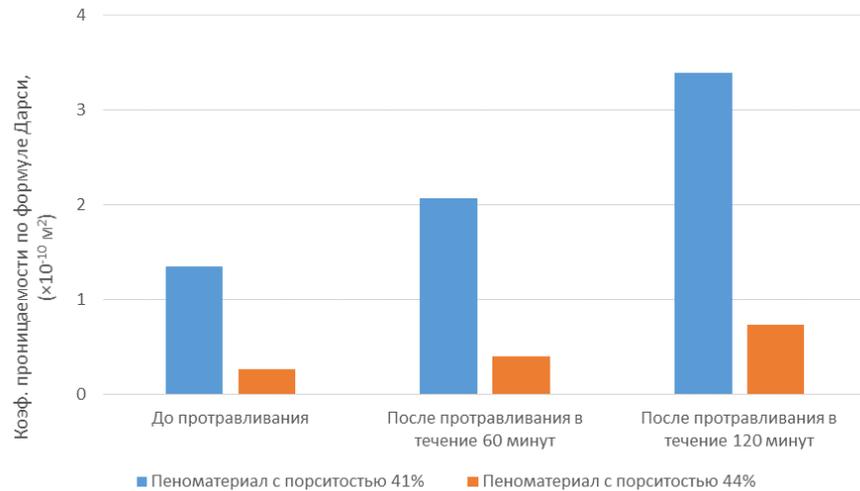


Рисунок 4.13 – Влияние динамического химического протравливания на коэффициент проницаемости по формуле Дарси для пеноматериалов на основе сплава Ti-18Zr-14Nb при варьировании времени протравливания с применением 3N HCl

Как видно из рисунка 4.13, с ростом времени протравливания коэффициент проницаемости по формуле Дарси возрастает.

В таблице 4.5 приведено количественное описание характеристик микроструктуры до и после травления.

Таблица 4.5 – Количественное описание характеристик микроструктуры пористого образца сплава Ti-18Zr-14Nb и Ti-22Nb-6Zr до и после протравливания

Время протравливания, мин	Коеф. проницаемости по формуле Дарси, ($\times 10^{-10} \text{ м}^2$)		Пористость, % (метод гидростатического взвешивания)	
	Пеноматериал Ti-22Nb-6Zr (46%)	Пеноматериал Ti-18Zr-14Nb (44%)	Пеноматериал Ti-22Nb-6Zr (46%)	Пеноматериал Ti-18Zr-14Nb (44%)
0	0,01±0,01	0,26±0,01	49.34±0,4	44±0,4
25	0,14±0,01	-	53.30±0,2	-
60	-	0,40±0,03	-	51±0,3
120	-	0,73±0,02	-	53±0,4

Из таблицы 4.5 видно, что динамическое химическое протравливание раствором 3N HCl привело к значительному росту величины пористости и проницаемости. Стоит отметить, что в сплаве Ti-18Zr-14Nb больше циркония, по сравнению со сплавом Ti-22Nb-6Zr. Известно, что цирконий не взаимодействует с соляной кислотой, поэтому пеноматериал на основе сплава Ti-18Zr-14Nb травится медленнее, чем на основе сплава Ti-22Nb-6Zr.

Таким образом, были исследованы образцы пеноматериалы Ti-18Zr-14Nb и Ti-22Nb-6Zr с пористостью 44-49%, полученные методом удаляемого порообразователя. Показано, что с увеличением времени протравливания увеличивается пористость и проницаемость пеноматериалов на основе Ti-Zr. Метод динамического химического травления показал свою эффективность в оптимизации пористой структуры пеноматериала.

Для улучшения биосовместимых параметров пеноматериалов на основе сплава Ti-18Zr-14Nb было предложено провести динамическую щелочно-термическую обработку образца с использованием установки для протравливания. Ранее было исследована способность покрытия, образующегося в ходе обработки щелочами, к остеоинтеграции и показано, что проведенная обработка значительно повышает способность поверхности к остеоинтеграции за счет образующегося апатитного слоя.

Данная обработка включает в себя следующие этапы:

- 1) Образец, предварительно очищенный изопропиловым спиртом, помещается в камеру установки для динамического протравливания, в качестве травителя выступает 5M NaOH. Обработка происходила при фиксированном вращении насоса 20 об/мин в течение 24 часов.
- 2) После протравливания образец сушится при температуре 40 °C в течение 24 часов.
- 3) Для закрепления полученного модифицированного слоя образец подвергается термической обработке при температуре 600°C в течение 1 часа с последующим охлаждением в печи.

В результате такой модификации как внешней, так и внутренней поверхности на образце образуется слой из титаната натрия, который повышает остеоинтеграцию костной ткани [149].

На рисунке 4.14 представлены изображения со сканирующего электронного микроскопа пеноматериалов на основе Ti-18Zr-14Nb после различных модификаций.

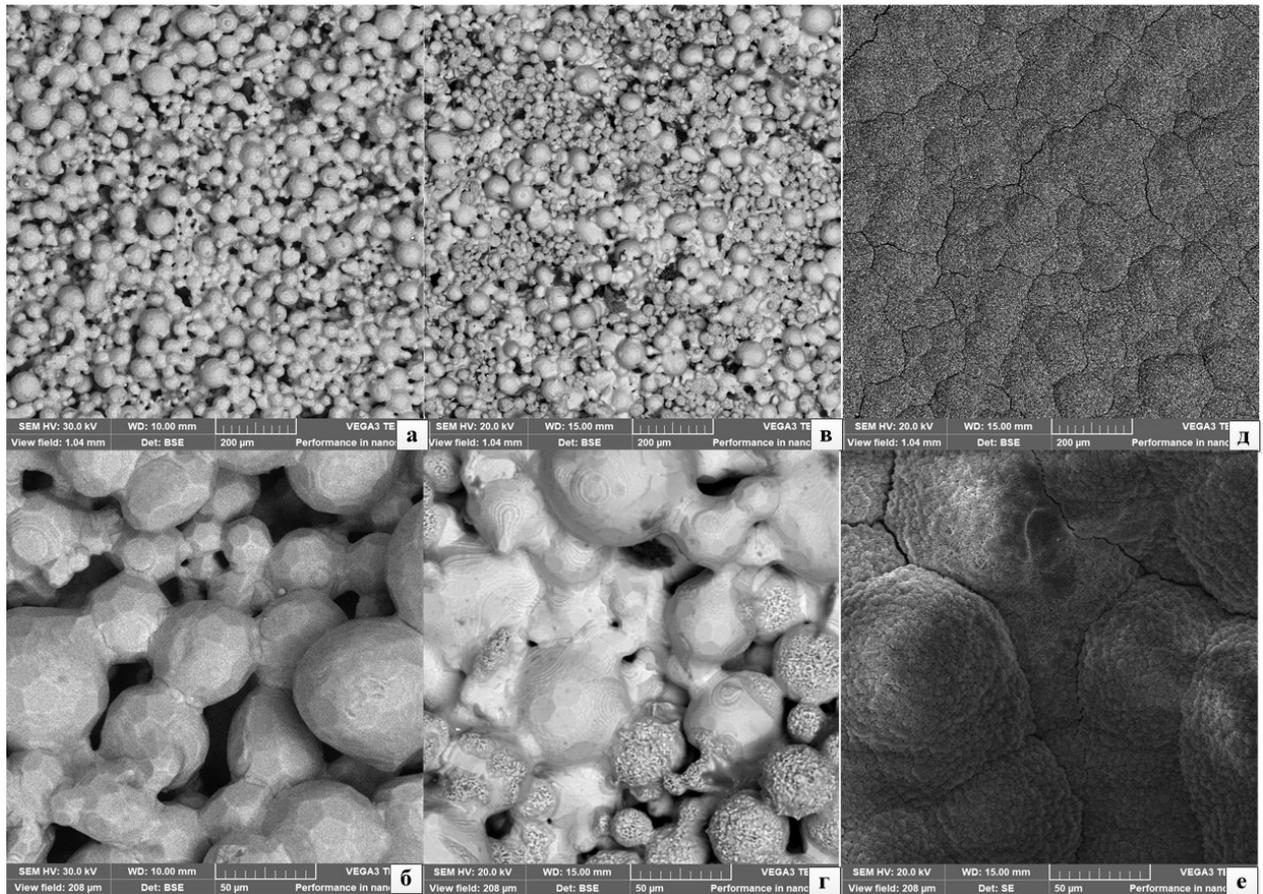


Рисунок 4.14 – СЭМ изображения пеноматериалов на основе Ti-18Zr-14Nb (а) и (б) после спекания (в) и (г) после динамического протравливания в растворе 3N HCl суммарно в течение 180 мин (д) и (е) после динамического протравливания в растворе 3N HCl суммарно в течение 180 мин и динамической щелочно-термической обработки

Для понимания влияет ли раствор соляной кислоты на поверхностный состав после динамического химического протравливания был получен микрорентгеноспектральный анализ. Результаты исследования представлены в таблице 4.6 и на рисунке 4.15.

Таблица 4.6 – Спектр 25 пеноматериала на основе сплава Ti-18Zr-14Nb после динамического химического протравливания в растворе 3N HCl суммарно в течение 180 мин

Элемент	Тип линии	Атом. %
Ti	K серия	67,6
Zr	L серия	18,2
Nb	L серия	14,2

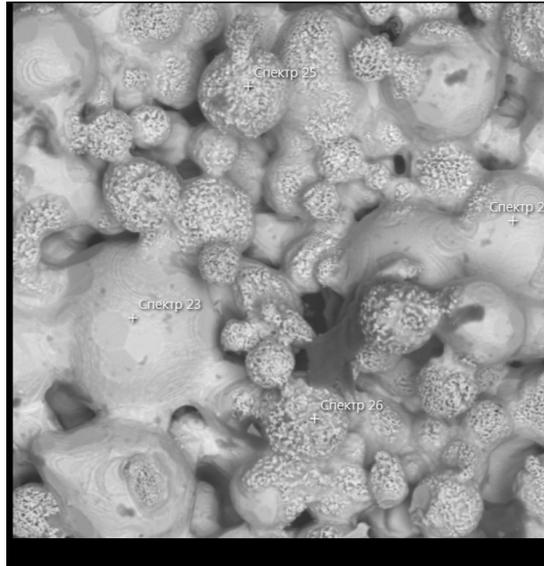


Рисунок 4.15 – Электронное изображение пеноматериала на основе сплава Ti-18Zr-14Nb после динамического химического протравливания в растворе 3N HCl суммарно в течение 180 мин

Из рисунка 4.15 и таблицы 4.6 можно сделать вывод, что после динамического химического протравливания на поверхности образца не остаётся остатков кислоты и её продуктов, также на поверхности видны протравленные «порошинки», которые обладают большей шероховатостью, что должно положительно сказаться на механическую стабильность имплантата в кости.

Результаты щелочно-термической обработка представлены в таблице 4.7 и на рисунке 4.16. Как видно из рисунка 4.16 после динамической щелочно-термической обработки пеноматериала на основе сплава Ti-18Zr-14Nb было замечено появления модифицированного поверхностного слоя, из этого можно сделать вывод, что на поверхности образовался модифицированный слой, а также замечен прирост массы на 0,02 г. Также для анализа состава поверхностного слоя был получен микрорентгеноспектральный анализ.

Таблица 4.7 – Спектр 21 пеноматериала на основе сплава Ti-18Zr-14Nb после динамической щелочно-термической обработки в 5M NaOH в течение 24 часов с термической обработкой 600°C в течение 1 часа

Элемент	Тип линии	Атом. %
O	K серия	60,7
Na	K серия	36,2
Ti	K серия	2,2
Zr	L серия	0,5
Nb	L серия	0,4

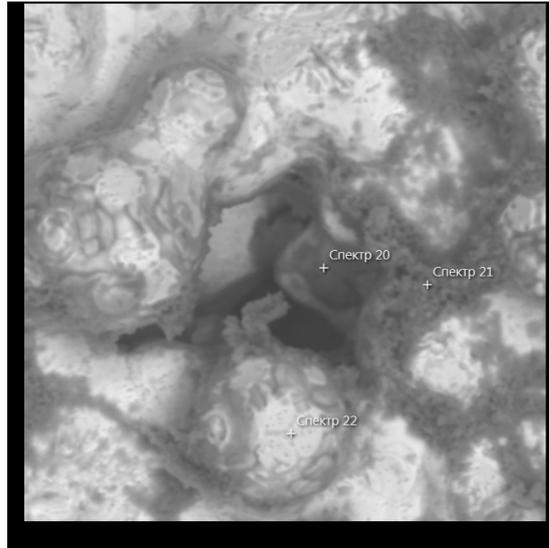


Рисунок 4.16 – Электронное изображение пеноматериала на основе сплава Ti-18Zr-14Nb после динамической щелочно-термической обработки в 5M NaOH в течение 24 часов с термической обработкой 600°C в течение 1 часа

Исходя из данных таблицы 4.7 можно сделать вывод о том, что на поверхности пеноматериала в результате динамической щелочно-термической обработки в 5M NaOH в течение 24 часов с термической обработкой 600°C в течение 1 часа на поверхности и внутри образца образовался титанат натрия, необходимый для лучшей биосовместимости материала в живой среде.

Таким образом, были исследованы образцы пеноматериалов на основе сплава Ti-18Zr-14Nb с пористостью 41-44%, полученные методом удаляемого порообразователя. Метод динамического химического травления показал свою эффективность в оптимизации пористой структуры материала: повышении проницаемости и пористости. Динамическое щелочно-термическое модифицирование способствует образованию модифицированного слоя не только на поверхности пористого образца, но также и внутри него.

Методами оптической световой микроскопии, рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, электронной спектроскопии, электрохимической потенциометрии, гидростатического взвешивания и механическими циклическими испытаниями на воздухе и в растворе, а также динамическим химическим протравливанием были изучены биомеханические и биохимические параметры сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr и пеноматериалов на основе Ti-18Zr-14Nb и Ti-22Nb-6Zr. На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

Выводы:

1. По результатам рентгенографических исследований сплавы Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr после термомеханической обработки (ТМО), включающей холодную прокатку со степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последеформационный отжиг при температуре 600 °С, 30 мин, содержат при комнатной температуре ОЦК β -фазу, а в сплаве Ti-18Zr-13Nb-1Ta присутствует также и орторомбический α'' -мартенсит. Сравнительный анализ светлопольных и темнопольных электрономикроскопических изображений и картин электронной дифракции показал, что структура β -фазы характеризуется в основном как полигонизованная дислокационная с размером субзерен 0,2-0,8 мкм и частично рекристаллизованная.

2. Рассчитанный по рентгенограммам кристаллографический ресурс обратимой деформации (КРД) новых сверхупругих сплавов на основе Ti-Zr после ТМО, составил 5,1-5,5 %, что значительно превышает величину данной характеристики сплава сравнения Ti-22Nb-6Zr (2,9 %).

3. По результатам испытаний функциональной усталостной долговечности стабилизированный модуль Юнга всех исследованных сплавов составляет около 30 ГПа. Это значение близко к модулю Юнга плотной костной ткани и определяет повышенную биомеханическую совместимость этих сплавов. Сплав Ti-18Zr-15Nb проявляет наибольшее число циклов до разрушения, что обусловлено его более совершенным сверхупругим поведением по сравнению с другими сплавами на основе Ti-Zr и гораздо более высоким КРД сплава Ti-18Zr-15Nb по сравнению со сплавом Ti-22Nb-6Zr.

4. Установлено положительное влияние ТМО, включающей холодную прокатку со степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последеформационный отжиг при температуре 600 °С (30 минут), на электрохимические параметры сплавов Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-15Nb и Ti-22Nb-6Zr в растворе Хэнкса при температуре 37 °С. Это может быть объяснено влиянием развитой дислокационной субструктуры сплавов, сформированной при проведении термомеханической обработки и ускоряющей пассивацию поверхности.

5. По результатам испытаний на функциональную усталостную долговечность в растворе Хэнкса сплавы на основе Ti-Zr выдерживают до четырёх раз большее количество циклов до разрушения по сравнению с медицинским титаном, что наряду с гораздо более низким модулем Юнга свидетельствует о более благоприятном сочетании биомеханической и биохимической совместимости по сравнению с титаном.

6. Разработана методика механохимической резки пеноматериалов на основе сплава Ti-Zr с заполнением пор модельным воском, позволяющая избежать замятия

поверхностного слоя, нарушения и загрязнения его пористой структуры продуктами резки. Показано, что динамическое химическое протравливание с помощью 1М-3М раствора HCl позволяет контролируемо повышать пористость и проницаемость пеноматериалов с увеличением времени протравливания на 10-20% и 130-180% соответственно. Время протравливания дифференцируется для разных композиций сплавов.

7. Наилучшей комбинацией функциональных свойств обладает сверхупругий сплав Ti-18Zr-15Nb после термомеханической обработки, включающей холодную прокатку со степенью истинной деформации $\epsilon=0,3$ и последеформационный отжиг при температуре 600 °С (30 минут), который можно рекомендовать для создания костных имплантатов. Для замещения дефектов губчатой костной ткани рекомендован пеноматериал на основе Ti-18Zr-14Nb после динамического химического протравливания в течение 120 минут раствором 3М HCl.

Список использованной литературы

1. Гюнтер В. Э. и др. Проблемы биосовместимости металлических материалов //Стоматология. – 2013. – Т. 92. – №. 3. – С. 11-14
2. Зациорский В. М., Аруин А. С., Селуянов В. Н. Биомеханика двигательного аппарата человека //М.: Физкультура и спорт. – 1981. – Т. 143. – С. 3.
3. Pourbaix M. Electrochemical corrosion of metallic biomaterials //Biomaterials. – 1984. – Т. 5. – №. 3. – С. 122-134.
4. Ornish D. et al. Intensive lifestyle changes for reversal of coronary heart disease //Jama. – 1998. – Т. 280. – №. 23. – С. 2001-2007.
5. Man I., Pirvu C., Demetrescu I. Enhancing Titanium Stability in Fusayama Saliva Using Electrochemical Elaboration of TiO₂ Nanotubes. 2008 Revista de Chimie -Bucharest- Original Edition- 59(6):615-617.
6. Рожнова О. М., Павлов В. В., Садовой М. А. Биологическая совместимость медицинских изделий на основе металлов, причины формирования патологической реактивности (обзор иностранной литературы) //Бюллетень сибирской медицины. – 2015. – Т. 14. – №. 4.
7. Witte F. et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response //Biomaterials. – 2005. – Т. 26. – №. 17. – С. 3557-3563.
8. Black J. Biologic performance of materials //Clinical materials. – 1994. – Т. 16. – №. 3. – С. 167-173.
9. Hench L. L. Biomaterials-The Interfacial Problems //Adv. Biomed. Eng. – 1975. – Т. 5. – С. 66.
10. Проценко А. А. Модификация поверхности сплавов на основе никелида титана медицинского назначения. – 2016.
11. Хорев М. А., Хорев А. И. Титановые сплавы, их применение и перспективы развития //Материаловедение. – 2005. – №. 7. – С. 25-34.
12. Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов: Пер. с англ./ Под редакцией Верника Б.И., Москаленко В.А. – М.: Металлургия, 1988.
13. Kim H.Y., Kim J.I., Inamura T. e.a. Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti-(26–28) at. % Nb alloys // Materials Science and Engineering A.–2006.–V. 438-440.–P. 839-843.
14. Pan J. et al. Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO₂ films deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering //Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials. – 1997. – Т. 35. – №. 3. – С. 309-318.

15. Niinomi M. Metallic biomaterials //Journal of Artificial Organs. – 2008. – Т. 11. – №. 3. – С. 105.
16. Takaichi A. et al. Microstructures and mechanical properties of Co–29Cr–6Mo alloy fabricated by selective laser melting process for dental applications //Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2013. – Т. 21. – С. 67-76.
17. Tominaga H., Aoki Y., Nagai M. Hydrogenation of CO on molybdenum and cobalt molybdenum carbides //Applied Catalysis A: General. – 2012. – Т. 423. – С. 192-204.
18. D. Upadhyay, M. A. Panchal, R.S. Dubey, V.K. Srivastava Corrosion of alloys used in dentistry: A review // Materials Science and Engineering: A, Volume 432, Issues 1–2, 25 September 2006, Pages 1-11.
19. Nomura N. et al. Microstructure and magnetic susceptibility of as-cast Zr–Mo alloys //Acta biomaterialia. – 2010. – Т. 6. – №. 3. – С. 1033-1038.
20. Kondo R. et al. Effect of cold rolling on the magnetic susceptibility of Zr–14Nb alloy //Acta biomaterialia. – 2013. – Т. 9. – №. 3. – С. 5795-5801.
21. Boby J. D. et al. Characteristics of bone ingrowth and interface mechanics of a new porous tantalum biomaterial //The Journal of bone and joint surgery. British volume. – 1999. – Т. 81. – №. 5. – С. 907-914.
22. Heintz C. et al. Corroded nitinol wires in explanted aortic endografts: an important mechanism of failure? //Journal of Endovascular Therapy. – 2001. – Т. 8. – №. 3. – С. 248-253.
23. Boby J. D. et al. Clinical validation of a structural porous tantalum biomaterial for adult reconstruction //JBJS. – 2004. – Т. 86. – №. suppl_2. – С. 123-129.
24. Hanawa T. et al. Cytotoxicities of oxides, phosphates and sulphides of metals //Biomaterials. – 1992. – Т. 13. – №. 1. – С. 20-24.
25. Healy K. E., Ducheyne P. The mechanisms of passive dissolution of titanium in a model physiological environment //Journal of Biomedical Materials Research. – 1992. – Т. 26. – №. 3. – С. 319-338.
26. Murray J. L., Wriedt H. A. The O– Ti (oxygen-titanium) system //Journal of Phase Equilibria. – 1987. – Т. 8. – №. 2. – С. 148-165.
27. Allafi J. K., Ren X., Eggeler G. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys //Acta Materialia. – 2002. – Т. 50. – №. 4. – С. 793-803.
28. Гюнтер В. Э. Искусственные материалы и проблемы их биосовместимости с тканями организма / В. Э. Гюнтер // Материалы с памятью формы и новые технологии в медицине. Томск, 2007. С. 4-12.

29. Рожнова О. М., Павлов В. В., Садовой М. А. Биологическая совместимость медицинских изделий на основе металлов, причины формирования патологической реактивности (обзор иностранной литературы) // *Бюллетень сибирской медицины*. – 2015. – Т. 14. – №. 4.
30. Ооцука К. и др. Сплавы с эффектом памяти формы // *М.: Metallurgia*. – 1990. – Т. 224. – С. 4.
31. Perkins J. et al. Shape Memory Effect in Alloys, edited by J // Perkins (Plenum, New York, 1978). – 1975. – С. 273.
32. Christian J. W., Mahajan S. Deformation twinning // *Progress in materials science*. – 1995. – Т. 39. – №. 1-2. – С. 1-157.
33. Уорден К. Новые интеллектуальные материалы и конструкции. – Техносфера, 2006.
34. Schroeder T. A., Wayman C. M. The formation of martensite and the mechanism of the shape memory effect in single crystals of Cu-Zn alloys // *Acta Metallurgica*. – 1977. – Т. 25. – №. 12. – С. 1375-1391.
35. Saburi T., Yoshida M., Nenno S. Deformation behavior of shape memory Ti-Ni alloy crystals // *Scripta Metallurgica*. – 1984. – Т. 18. – №. 4. – С. 363-366.
36. Oshima R., Naya E. Reversible Shape Memory Effect in a Beta sub 1 Cu-Zn Alloy Containing Alpha Precipitates // *J. Jpn Inst. Met.* – 1978. – Т. 42. – №. 5. – С. 463-469.
37. Wayman C. M. The growth of martensite since EC Bain (1924)-some milestones // *Materials Science Forum*. – Trans Tech Publications, 1990. – Т. 56. – С. 1-32.
38. Chang L. C., Read T. A. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals—The gold-cadmium beta phase // *JOM*. – 1951. – Т. 3. – №. 1. – С. 47-52.
39. Хунджуа А. Г. Эффект памяти формы и сверхупругость: учебное пособие // *М.: Физический факультет МГУ*. – 2010.
40. Biesiekierski A. et al. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys // *Acta biomaterialia*. – 2012. – Т. 8. – №. 5. – С. 1661-1669.
41. Büdinger L., Hertl M., Büdinger L. Immunologic mechanisms in hypersensitivity reactions to metal ions: an overview // *Allergy*. – 2000. – Т. 55. – №. 2. – С. 108-115.
42. Hildebrand H. F., Veron C., Martin P. Nickel, chromium, cobalt dental alloys and allergic reactions: an overview // *Biomaterials*. – 1989. – Т. 10. – №. 8. – С. 545-548.
43. Dunlap C. L., Vincent S. K., Barker B. F. Allergic reaction to orthodontic wire: report of case // *The Journal of the American Dental Association*. – 1989. – Т. 118. – №. 4. – С. 449-450.
44. Abiko Y. Effects of NiTi surface texture on corrosion resistance and cellular response // *J Jpn Soc Dent Products*. – 1996. – Т. 9. – С. 9-17.

45. IJIMA M. et al. Corrosion behavior and surface structure of orthodontic Ni-Ti alloy wires //Dental materials journal. – 2001. – T. 20. – №. 1. – C. 103-113.
46. Kapitanova V. K. et al. Metal Allergy //BIOpreparations. Prevention, Diagnosis, Treatment. – 2019. – T. 19. – №. 2. – C. 88-93.
47. Kolokitha O. E., Kaklamanos E. G., Papadopoulos M. A. Prevalence of nickel hypersensitivity in orthodontic patients: a meta-analysis //American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics. – 2008. – T. 134. – №. 6. – C. 722.
48. Al-Tawil N. G., Marcusson J. A., Möller E. Lymphocyte transformation test in patients with nickel sensitivity: an aid to diagnosis //Acta Dermato-venereologica. – 1981. – T. 61. – №. 6. – C. 511-515.
49. Messer R. L. W., Lucas L. C. Evaluations of metabolic activities as biocompatibility tools: a study of individual ions' effects on fibroblasts //Dental Materials. – 1999. – T. 15. – №. 1. – C. 1-6.
50. Eisenbarth E. et al. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys //Biomaterials. – 2004. – T. 25. – №. 26. – C. 5705-5713.
51. Scarano A. et al. Bone response to zirconia ceramic implants: an experimental study in rabbits //Journal of Oral Implantology. – 2003. – T. 29. – №. 1. – C. 8-12.
52. Fu J. et al. Novel Ti-base superelastic alloys with large recovery strain and excellent biocompatibility //Acta biomaterialia. – 2015. – T. 17. – C. 56-67.
53. Pavón L. L. et al. Effect of Nb content and heat treatment temperature on superelastic properties of Ti–24Zr–(8–12) Nb–2Sn alloys //Scripta Materialia. – 2015. – T. 95. – C. 46-49.
54. Ijaz M. F. et al. Superelastic properties of biomedical (Ti–Zr)–Mo–Sn alloys //Materials Science and Engineering: C. – 2015. – T. 48. – C. 11-20.
55. Tahara M. et al. Effect of nitrogen addition and annealing temperature on superelastic properties of Ti–Nb–Zr–Ta alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2010. – T. 527. – №. 26. – C. 6844-6852.
56. Buenconsejo P. J. S. et al. Shape memory behavior of Ti–Ta and its potential as a high-temperature shape memory alloy //Acta Materialia. – 2009. – T. 57. – №. 4. – C. 1068-1077.
57. Buenconsejo P. J. S., Kim H. Y., Miyazaki S. Effect of ternary alloying elements on the shape memory behavior of Ti–Ta alloys //Acta Materialia. – 2009. – T. 57. – №. 8. – C. 2509-2515.
58. Kim H. Y. et al. Martensitic transformation and shape memory properties of Ti–Ta–Sn high temperature shape memory alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2011. – T. 528. – №. 24. – C. 7238-7246.

59. Okazaki Y. A New Ti–15Zr–4Nb–4Ta alloy for medical applications //Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2001. – T. 5. – №. 1. – C. 45-53.
60. Buenconsejo P. J. S., Kim H. Y., Miyazaki S. Novel β -TiTaAl alloys with excellent cold workability and a stable high-temperature shape memory effect //Scripta Materialia. – 2011. – T. 64. – №. 12. – C. 1114-1117.
61. Al-Zain Y. et al. A comparative study on the effects of the ω and α phases on the temperature dependence of shape memory behavior of a Ti–27Nb alloy //Scripta Materialia. – 2015. – T. 103. – C. 37-40.
62. Kim H. Y. et al. Crystal structure, transformation strain, and superelastic property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta alloys //Shape memory and Superelasticity. – 2015. – T. 1. – №. 2. – C. 107-116.
63. Sakaguchi N. et al. Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti–Nb–Ta–Zr system alloys //Materials Science and Engineering: C. – 2005. – T. 25. – №. 3. – C. 363-369.
64. Branemark R. et al. Osseointegration in skeletal reconstruction and rehabilitation: a review //Journal of rehabilitation research and development. – 2001. – T. 38. – №. 2. – C. 175-182.
65. Clemow A. J. T. et al. Interface mechanics of porous titanium implants //Journal of Biomedical Materials Research. – 1981. – T. 15. – №. 1. – C. 73-82.
66. Otsuki B. et al. Pore throat size and connectivity determine bone and tissue ingrowth into porous implants: three-dimensional micro-CT based structural analyses of porous bioactive titanium implants //Biomaterials. – 2006. – T. 27. – №. 35. – C. 5892-5900.
67. Vasconcellos L. M. R. et al. Design of dental implants, influence on the osteogenesis and fixation //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2008. – T. 19. – №. 8. – C. 2851-2857.
68. Pompe W. et al. Functionally graded materials for biomedical applications //Materials Science and Engineering: A. – 2003. – T. 362. – №. 1-2. – C. 40-60.
69. Menini R. et al. Surface and corrosion electrochemical characterization of titanium foams for implant applications //Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – T. 153. – №. 1. – C. B13-B21.
70. Traini T. et al. Direct laser metal sintering as a new approach to fabrication of an isoelastic functionally graded material for manufacture of porous titanium dental implants //Dental materials. – 2008. – T. 24. – №. 11. – C. 1525-1533.

71. Murr L. E. et al. Additive layered manufacturing of reticulated Ti-6Al-4V biomedical mesh structures by electron beam melting //25th Southern Biomedical Engineering Conference 2009, 15–17 May 2009, Miami, Florida, USA. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. – C. 23-28.
72. Resnina N. et al. Peculiarities of mechanical behaviour of porous TiNi alloy, prepared by self-propagating high-temperature synthesis //Materials Science and Engineering: A. – 2010. – T. 527. – №. 23. – C. 6364-6367.
73. Resnina N. et al. Martensitic transformation and mechanical behavior of porous Ti-50.0 at% Ni alloy, fabricated by self-propagating high temperature synthesis at different temperature //Physics Procedia. – 2010. – T. 10. – C. 11-16.
74. Khodorenko V. N., Gyunter V. É. Investigations of the structure of porous titanium nickelide after thermal treatment //Russian Physics Journal. – 2008. – T. 51. – №. 10. – C. 1090-1096.
75. Dong C. et al. The effect of laser remelting in the formation of tunable nanoporous Mn structures on mild steel substrates //Applied Surface Science. – 2011. – T. 257. – №. 7. – C. 2467-2473.
76. Kutty M. G., Bhaduri S. B. Gradient surface porosity in titanium dental implants: relation between processing parameters and microstructure //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2004. – T. 15. – №. 2. – C. 145-150.
77. Suk M. J. et al. Fabrication of a porous material with a porosity gradient by a pulsed electric current sintering process //Metals and Materials International. – 2003. – T. 9. – №. 6. – C. 599-603.
78. Lee W. H., Puleo D. A. Mechanism of Consolidation of a Porous-Surfaced Ti-6Al-4V Implant Formed by Electrodischarge Compaction //Journal of materials science letters. – 1999. – T. 18. – №. 10. – C. 817-818.
79. Qiu J. et al. Composite titanium dental implant fabricated by electro-discharge compaction //Biomaterials. – 1997. – T. 18. – №. 2. – C. 153-160.
80. An Y. B. et al. Surface characteristics of porous titanium implants fabricated by environmental electro-discharge sintering of spherical Ti powders in a vacuum atmosphere //Scripta materialia. – 2005. – T. 53. – №. 8. – C. 905-908.
81. Youn S. W., Kang C. G. Fabrication of foamable precursors by powder compression and induction heating process //Metallurgical and Materials Transactions B. – 2004. – T. 35. – №. 4. – C. 769-776.
82. Lopatin V. Y. et al. Manufacturing porous materials from metalorganic mixtures: Report 1 //Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2009. – T. 50. – №. 4. – C. 412-418.

83. Nugroho A. W., Leadbeater G., Davies I. J. Processing of a porous titanium alloy from elemental powders using a solid state isothermal foaming technique //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2010. – T. 21. – №. 12. – C. 3103-3107.
84. Murray N. G. D., Schuh C. A., Dunand D. C. Solid-state foaming of titanium by hydrogen-induced internal-stress superplasticity //Scripta Materialia. – 2003. – T. 49. – №. 9. – C. 879-883.
- 85 Ahmad S. et al. Producing of titanium foam using titanium alloy (Al3Ti) by slurry method //Brunei Int. Conf. of Eng. And Techn.(BICET). – 2008. – C. 3-4.11.
86. Köhl M. et al. Powder metallurgical near-net-shape fabrication of porous NiTi shape memory alloys for use as long-term implants by the combination of the metal injection molding process with the space-holder technique //Advanced Engineering Materials. – 2009. – T. 11. – №. 12. – C. 959-968.
87. Imwinkelried T. Mechanical properties of open-pore titanium foam //Journal of biomedical materials research Part A. – 2007. – T. 81. – №. 4. – C. 964-970.
88. Zhang Y. P., Li D. S., Zhang X. P. Gradient porosity and large pore size NiTi shape memory alloys //Scripta Materialia. – 2007. – T. 57. – №. 11. – C. 1020-1023.
89. Vasconcellos L. M. R. et al. Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits //Brazilian oral research. – 2010. – T. 24. – №. 4. – C. 399-405.
90. Callaghan J. J., Rosenberg A. G., Rubash H. E. (ed.). The adult hip. – Lippincott Williams & Wilkins, 2007. – T. 1.
91. Braem A. et al. Peri-and intra-implant bone response to microporous Ti coatings with surface modification //Acta biomaterialia. – 2014. – T. 10. – №. 2. – C. 986-995.
92. Lewis G. Properties of open-cell porous metals and alloys for orthopaedic applications //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2013. – T. 24. – №. 10. – C. 2293-2325.
93. Wang X. et al. Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review //Biomaterials. – 2016. – T. 83. – C. 127-141.
94. Li F. et al. Fabrication, pore structure and compressive behavior of anisotropic porous titanium for human trabecular bone implant applications //Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2015. – T. 46. – C. 104-114.
95. Rivard J. et al. Fabrication, morphology and mechanical properties of Ti and metastable Ti-based alloy foams for biomedical applications //Materials Science and Engineering: C. – 2014. – T. 45. – C. 421-433.
96. Casillas N. et al. Pitting corrosion of titanium //Journal of the Electrochemical Society. – 1994. – T. 141. – №. 3. – C. 636-642.

97. Collings E. W. The physical metallurgy of titanium alloys //Metals Park Ohio. – 1984. – T. 3.
98. Ducheyne P. et al. In vivo metal-ion release from porous titanium-fiber material //Journal of biomedical materials research. – 1984. – T. 18. – №. 3. – C. 293-308.
99. Delplancke J. L., Winand R. Galvanostatic anodization of titanium—I. Structures and compositions of the anodic films //Electrochimica Acta. – 1988. – T. 33. – №. 11. – C. 1539-1549.
100. Bessho K., Fujimura K., Iizuka T. Experimental long-term study of titanium ions eluted from pure titanium miniplates //Journal of biomedical materials research. – 1995. – T. 29. – №. 7. – C. 901-904.
101. Hanawa T., Asami K., Asaoka K. Repassivation of titanium and surface oxide film regenerated in simulated bioliquid //Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials. – 1998. – T. 40. – №. 4. – C. 530-538.
102. Lausmaa J., Kasemo B., Mattsson H. Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials //Applied Surface Science. – 1990. – T. 44. – №. 2. – C. 133-146.
103. McCafferty E., Wightman J. P. An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium //Applied Surface Science. – 1999. – T. 143. – №. 1-4. – C. 92-100.
104. Ohtsuka T., Guo J., Sato N. Raman spectra of the anodic oxide film on titanium in acidic sulfate and neutral phosphate solutions //Journal of the electrochemical Society. – 1986. – T. 133. – №. 12. – C. 2473-2476.
105. Okazaki Y. A new Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy for medical applications //Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2001. – T. 5. – №. 1. – C. 45-53.
106. Okazaki Y., Tateishi T., Ito Y. Corrosion resistance of implant alloys in pseudo physiological solution and role of alloying elements in passive films //Materials Transactions, JIM. – 1997. – T. 38. – №. 1. – C. 78-84.
107. Pankuch M., Bell R., Melendres C. A. Composition and structure of the anodic films on titanium in aqueous solutions //Electrochimica acta. – 1993. – T. 38. – №. 18. – C. 2777-2779.
108. Mohammed M. T., Khan Z. A., Siddiquee A. N. Surface modifications of titanium materials for developing corrosion behavior in human body environment: a review //Procedia Materials Science. – 2014. – T. 6. – C. 1610-1618.
109. Souto B. M., Burstein G. T. A preliminary investigation into the microscopic depassivation of passive titanium implant materials in vitro //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 1996. – T. 7. – №. 6. – C. 337-343.
110. Smialowska Z. S. Pitting Corrosion of Metals' NACE. – 1986.

111. Yu S. Y., Scully J. R. Corrosion and passivity of Ti-13% Nb-13% Zr in comparison to other biomedical implant alloys //Corrosion. – 1997. – T. 53. – №. 12. – C. 965-976.
112. Zaffe D., Bertoldi C., Consolo U. Element release from titanium devices used in oral and maxillofacial surgery //Biomaterials. – 2003. – T. 24. – №. 6. – C. 1093-1099.
113. Mathew M. T. et al. Significance of tribocorrosion in biomedical applications: overview and current status //Advances in tribology. – 2009. – T. 2009.
114. Pan J., Thierry D., Leygraf C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application //Electrochimica Acta. – 1996. – T. 41. – №. 7-8. – C. 1143-1153.
115. Hallab N., Jacobs J. J., Black J. Hypersensitivity to metallic biomaterials: a review of leukocyte migration inhibition assays //Biomaterials. – 2000. – T. 21. – №. 13. – C. 1301-1314.
116. Rezende M. C. R. A. et al. Effect of commercial mouthwashes on the corrosion resistance of Ti-10Mo experimental alloy //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2007. – T. 18. – №. 1. – C. 149-154.
117. Bolat G. et al. Electrochemical characterization of ZrTi alloys for biomedical applications. Part 2: The effect of thermal oxidation //Electrochimica Acta. – 2013. – T. 106. – C. 432-439.
118. Barril S., Mischler S., Landolt D. Electrochemical effects on the fretting corrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9% sodium chloride solution //Wear. – 2005. – T. 259. – №. 1-6. – C. 282-291.
119. Bannon B. P., Mild E. E. Titanium alloys for biomaterial application: an overview //Titanium alloys in surgical implants. – ASTM International, 1983.
120. Faverani L. P. et al. Corrosion kinetics and topography analysis of Ti-6Al-4V alloy subjected to different mouthwash solutions //Materials Science and Engineering: C. – 2014. – T. 43. – C. 1-10.
121. Hacisalioglu I. et al. Wear behavior of the plasma and thermal oxidized Ti-15Mo and Ti-6Al-4V alloys //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2017. – T. 174. – №. 1. – C. 012055.
122. Long M., Rack H. J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective //Biomaterials. – 1998. – T. 19. – №. 18. – C. 1621-1639.
123. Bothe R. T. Reaction of bone to multiple metallic implants //Surg Gynecol Obstet. – 1940. – T. 71. – C. 598-602.
124. Lee T. et al. Tribological and corrosion behaviors of warm-and hot-rolled Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated body fluid conditions //International journal of nanomedicine. – 2015. – T. 10. – №. Suppl 1. – C. 207.

125. Lee T. et al. Phase transformation and its effect on mechanical characteristics in warm-deformed Ti-29Nb-13Ta-4.6 Zr alloy //Metals and Materials International. – 2015. – T. 21. – №. 1. – C. 202-207.
126. Ribeiro A. L. R. et al. Are new TiNbZr alloys potential substitutes of the Ti6Al4V alloy for dental applications? An electrochemical corrosion study //Biomedical Materials. – 2013. – T. 8. – №. 6. – C. 065005.
127. Steven Y. Y., Scully J. R., Vitus C. M. Influence of niobium and zirconium alloying additions on the anodic dissolution behavior of activated titanium in HCl solutions //Journal of the Electrochemical Society. – 2001. – T. 148. – №. 2. – C. B68-B78.
128. Fontana M. G. Corrosion engineering. – Tata McGraw-Hill Education, 2005.
129. Cotrut C. et al. Mechanical, In Vitro corrosion resistance and biological compatibility of cast and annealed Ti25Nb10Zr alloy //Metals. – 2017. – T. 7. – №. 3. – C. 86.
130. Simske S. J., Ayers R. A., Bateman T. A. Porous materials for bone engineering //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 1997. – T. 250. – C. 151-182.
131. Zhang Y. P., Li D. S., Zhang X. P. Gradient porosity and large pore size NiTi shape memory alloys //Scripta Materialia. – 2007. – T. 57. – №. 11. – C. 1020-1023.
132. Wen H. B. et al. Preparation of bioactive microporous titanium surface by a new two-step chemical treatment //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 1998. – T. 9. – №. 3. – C. 121-128.
133. Peltola T. et al. Calcium phosphate formation on porous sol-gel-derived SiO₂ and CaO-P₂O₅-SiO₂ substrates in vitro //Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials. – 1999. – T. 44. – №. 1. – C. 12-21.
134. Tengvall P., Lundström I. Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial //Clinical materials. – 1992. – T. 9. – №. 2. – C. 115-134.
135. Tengvall P. et al. Titanium-hydrogen peroxide interaction: model studies of the influence of the inflammatory response on titanium implants //Biomaterials. – 1989. – T. 10. – №. 3. – C. 166-175.
136. Kim H. M. et al. Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment //Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials. – 1996. – T. 32. – №. 3. – C. 409-417.
137. Nishio K. et al. The effect of alkali-and heat-treated titanium and apatite-formed titanium on osteoblastic differentiation of bone marrow cells //Journal of biomedical materials research. – 2000. – T. 52. – №. 4. – C. 652-661.

138. Nishiguchi S. et al. The effect of heat treatment on bone-bonding ability of alkali-treated titanium //Biomaterials. – 1999. – T. 20. – №. 5. – C. 491-500.
139. Nishiguchi S. et al. Alkali-and heat-treated porous titanium for orthopedic implants //Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials. – 2001. – T. 54. – №. 2. – C. 198-208.
140. Brunette D. M. et al. Titanium in medicine – Berlin: Springer, 2001.– 1019 P.
141. Milella E. et al. Preparation and characterisation of titania/hydroxyapatite composite coatings obtained by sol–gel process //Biomaterials. – 2001. – T. 22. – №. 11. – C. 1425-1431.
142. Kim H. W. et al. Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol–gel method //Biomaterials. – 2004. – T. 25. – №. 13. – C. 2533-2538.
143. Ramires P. A. et al. The influence of titania/hydroxyapatite composite coatings on in vitro osteoblasts behaviour //Biomaterials. – 2001. – T. 22. – №. 12. – C. 1467-1474.
144. Hench L. L., Andersson O. Bioactive glasses //An introduction to bioceramics. – 1993. – C. 41-62.
145. Liu X., Chu P. K., Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2004. – T. 47. – №. 3-4. – C. 49-121.
146. Weng W., Baptista J. L. Preparation and characterization of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V alloy by a sol-gel method //Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – T. 82. – №. 1. – C. 27-32.
147. Heimann R. B. Plasma-sprayed hydroxylapatite-based coatings: Chemical, mechanical, microstructural, and biomedical properties //Journal of Thermal Spray Technology. – 2016. – T. 25. – №. 5. – C. 827-850.
148. Usinskas P. et al. Sol-gel derived porous and hydrophilic calcium hydroxyapatite coating on modified titanium substrate //Surface and Coatings Technology. – 2016. – T. 307. – C. 935-940.
149. Coskun M. İ. et al. Optimization of electrochemical step deposition for bioceramic hydroxyapatite coatings on CoCrMo implants //Surface and Coatings Technology. – 2016. – T. 301. – C. 42-53.
150. Boanini E., Gazzano M., Bigi A. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature //Acta biomaterialia. – 2010. – T. 6. – №. 6. – C. 1882-1894.
151. Luthen F. et al. Influence of manganese ions on cellular behavior of human osteoblasts in vitro //Biomolecular engineering. – 2007. – T. 24. – №. 5. – C. 531-536.
152. Robinson L. et al. The deposition of strontium and zinc Co-substituted hydroxyapatite coatings //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2017. – T. 28. – №. 3. – C. 51.

153. Pilmane M. et al. Strontium and strontium ranelate: Historical review of some of their functions //Materials Science and Engineering: C. – 2017. – T. 78. – C. 1222-1230.
154. Ijaz M. F. et al. Novel electrochemical test bench for evaluating the functional fatigue life of biomedical alloys //Jom. – 2017. – T. 69. – №. 8. – C. 1334-1339.
155. Zhukova Y. S. et al. Characterization of electrochemical behavior and surface oxide films on superelastic biomedical Ti–Nb–Ta alloy in simulated physiological solutions //Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – T. 586. – C. S535-S538.
156. Pustov Y. A., Zhukova Y. S., Filonov M. R. The role of martensitic transformation in corrosion fatigue failure of Ti-22Nb-6Ta and Ti-22Nb-6Zr (at%) medical alloys //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2014. – T. 50. – №. 4. – C. 524-529.
157. Liu X., Chu P. K., Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2004. – T. 47. – №. 3-4. – C. 49-121.
158. Takeuchi M. et al. Acid pretreatment of titanium implants //Biomaterials. – 2003. – T. 24. – №. 10. – C. 1821-1827.



24/1 Онежская Ул.
Москва
125413 Россия

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО «КОНМЕТ»

Тетюхин Д.В.

12 сентября 2020 г.



АКТ

внедрения в практическую деятельность

ООО «КОНМЕТ»

результатов диссертационной работы

Коробковой Анастасии Анатольевны

Диссертационная работа А.А. Коробковой «Функциональные свойства сверхупругих сплавов на основе Ti-Zr для внутрикостных имплантатов», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 материаловедение (металлургия), направлена на решение проблем связанных с разработкой биосовместимых титановых сплавов для имплантатов нового поколения. В процессе выполнения диссертационной работы А.А. Коробковой были получены новые научные результаты, соответствующие мировому уровню и представляющие практический интерес. Сплав Ti-18Zr-15Nb (в ат.%) после термомеханической обработки, рекомендованный в данной работе, был использован в качестве материала для изготовления прототипов балок для системы транспедикулярной фиксации позвоночника. Проведенные испытания подтверждают перспективность данных сплавов в качестве материалов для спинальных имплантатов.

Ответственный за внедрение - Начальник производства ООО «КОНМЕТ»

Морозова Н.А.