

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

Коробкова Анастасия Анатольевна

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

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва, 2020

Общая характеристика работы

Актуальность работы

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) $\leftrightarrow \alpha'$ (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;
- 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 °C;
- исследовать влияние раствора Хэнкса на химический состав и толщину оксидной плёнки сплавов на основе Ti-Zr;
- 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 субмикрокристаллической структуры 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-15 Nb 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 3М HCl в течение 120 минут для изготовления спинальных кейджей и дентальных имплантатов.

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.

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).

Публикации

Основное содержание работы отражено в 23 публикациях, в том числе 8 в изданиях, рекомендованных ВАК (из них 5 индексируется в базах Web of Science / Scopus), оформлено 4 ноу-хау и заявка на патент.

Личный вклад автора

Основная часть экспериментов, изложенная в работе, была проведена лично автором. Автор принимал непосредственное участие в обработке и анализе полученных результатов экспериментов, написание литературного обзора по теме исследования, подготовке научных статей, ноу-хау и патента и участие в конференциях.

Структура и объём работы

Научная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка используемой литературы. Работа представлена на 124 страницах, содержит 81 рисунок и 21 таблицу.

Основное содержание работы

Введение содержит обоснование актуальности тематики диссертации, постановку целей и задач исследования и положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой аналитический обзор литературы, в которой рассмотрены основные металлические материалы, используемые в имплантологии, а также требования к их свойствам. Представлен обзор методов повышения биомеханической и биохимической совместимости медицинских сплавов. На основании анализа литературы были сформулированы цели и задачи работ по повышению функциональных свойств сплавов на основе Ti-Zr.

Глава 2 содержит описание используемых материалов и методов исследования. Выбранные составы сверхупругих сплавов представлены в таблице 1. Выплавка слитков проводилась методом вакуумно-дугового переплава (ВДП) с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона при давлениях, превышающих одну атмосферу.

Таблица 1 – Сплавы на основе Ti-Zr, использованные в данной работе и их условное обозначение

Обозначение	Ti, ат. %	Zr, ат. %	Nb, ат. %	Ta, ат. %
18-13-1	68	18	13	1
18-14	68	18	14	-
18-15	67	18	15	-
22-6	72	6	22	-

Пеноматериалы на основе сплавов 18-14 и 22-6 получены методом удаляемого порообразователя (полиметилметакрилат).

Для последующих испытаний слитки подвергали электроэрозионной и механической резке. При приготовлении шлифов образцы запрессовывали в эпоксидную смолу, поверхность шлифовали на наждачной бумаге разной зернистости (от P320 до P4000). Полировку образцов осуществляли при помощи сукна и полировальной суспензии из оксида кремния с размером частиц до 0,05 мкм в течение 10 мин, при нагрузке от 15 до 20 Н. Для исследований методом оптической микроскопии и рентгеновской дифрактометрии образцы дополнительно подвергали травлению в растворе кислот $\text{HF}:4\text{HNO}_3:5\text{H}_2\text{O}$.

Термомеханическая обработка (ТМО) образцов включала холодную прокатку и последеформационный отжиг. Холодную прокатку образцов проводили с помощью двухвалкового лабораторного стана *LM 120 CHINETTI snc* со степенью накопленной деформации $\epsilon = 0,3$. Далее образцы подвергали отжигу при 600 °С в течение 30 минут в защитной атмосфере аргона с последующей закалкой в воду в специальной печи для быстрого закаливания.

Исследование микроструктуры проводили на световом оптическом микроскопе *Versamet-2 Union* с увеличением от 50 до 1000.

Рентгеновскую съемку проводили на дифрактометре *Ultima IV Rigaku* при комнатной температуре с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале брегговских углов 2θ от 30° до 100°. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили анализ субструктуры образцов на просвечивающем электронном микроскопе *JEOL 2100*.

Механические испытания на функциональную долговечность проходили по схеме «растяжение-нагрузка» с $\epsilon_c=2\%$ в каждом цикле при комнатной температуре на 5 образцах каждого сплава длиной 50 мм с помощью установки *MTS MiniBionix 858* со скоростью деформации 0,02 с⁻¹.

Исследование химического состава оксидной пленки методом электронной оже-спектроскопии в комбинации с ионным травлением проводили на установке *PHI-680* при следующих условиях: энергия первичного пучка 1 кэВ; глубина анализа $\cong 10$ нм; время травления на 1 профиль – 15 минут.

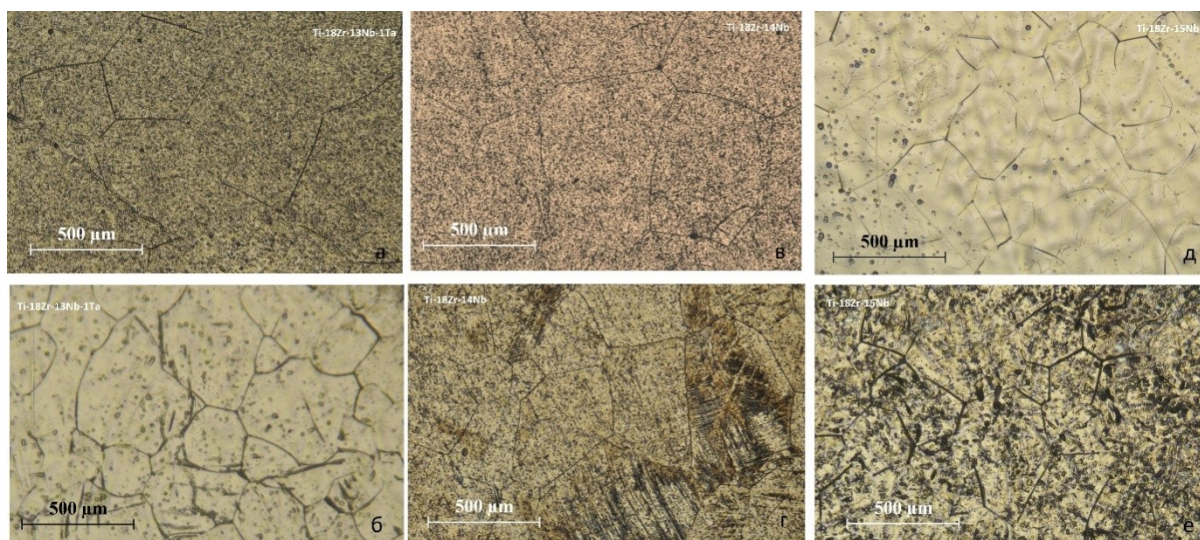
Электрохимические измерения проводили на электронном потенциостате *IPC Pro* (скорость развертки потенциала 0,2 мВ/с). Использовали трехэлектродную ячейку с разделенным электродным пространством, которую для поддержания заданной температуры раствора ($37 \pm 0,1$ °C) помещали в циркуляционный термостат *LOIP LT-105a*. 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.

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. Для испытаний использовали пластины размером длиной 120 мм, шириной 3 мм и толщиной 0,5 мм, по 5 образцов каждого сплава. Частота циклов составила 0,9 Гц и деформация 1,5 % была использована в каждом цикле до разрушения.

Фотографии пеноматериалов на основе Ti-Zr получены на сканирующем электронном микроскопе *Vega 3 Tescan*.

Измерение пористости образцов пеноматериала проводили методом гидростатического взвешивания на лабораторных весах *ADAM HCB*. Динамическое химическое протравливание осуществляли при помощи оригинальной установки, где пористый образец в форме цилиндра, высотой 3 мм и диаметром 10 мм закреплялся перпендикулярно потоку пропускаемой через него жидкости (вода или раствор кислоты), со скоростью $2,5 \cdot 10^{-6}$ м³/с.

Глава 3 содержит результаты исследования функциональных свойств сплавов на основе Ti-Zr. Методом оптической микроскопии были изучены особенности микроструктуры сплавов 18-13-1, 18-14, 18-15. Показано, что средний размер зерна всех сплавов до и после ТМО составляет 200-350 мкм, что свидетельствует о том, что ТМО не оказывает влияния на зеренную структуру сплавов (рисунок 1).



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

Рисунок 1 - Микроструктура сплавов до и после ТМО ($\epsilon=0,3$ и отжиг $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 минут)

Рентгенографические исследования сплавов 18-13-1, 18-14, 18-15 и 22-6 после ТМО показали, что фазовый состав сплавов 18-14 и 18-15 и 22-6 представлен только высокотемпературной β -фазой, в то время как для сплава 18-13-1 также наблюдаются линии мартенситной α'' -фазы. 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 для сплавов 18-14 и 18-15 была проведена их дополнительная пластическая деформация величиной 5-7 % (путем холодной прокатки).

В таблице 2 представлены параметры решеток фаз и значения КРД сплавов 18-13-1, 18-14, 18-15 и 22-6 после термомеханической обработки. Для прецизионного нахождения параметра решетки β -фазы, а также погрешность определения параметра решетки, использовали экстраполяционную функцию Нельсона-Райли ($a_{\text{экстр}}$).

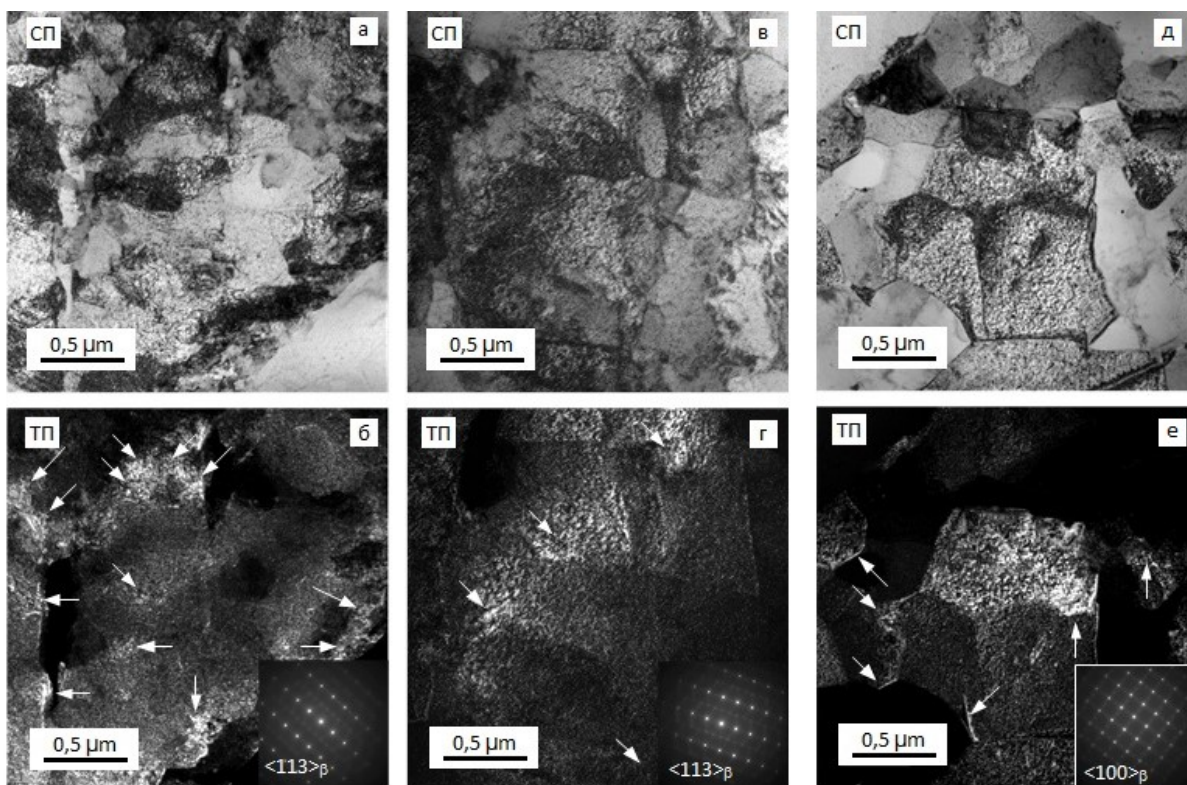
Таблица 2 – Параметры решеток фаз сплавов и кристаллографический ресурс обратимой деформации сплавов 18-13-1, 18-14, 18-15 и 22-6 после ТМО

Сплав	β -фаза				α'' -фаза			КРД, %
	a, Å			$a_{\text{экстр}}$, Å	a, Å	b, Å	c, Å	
	110	200	211		200	020	002	
18-15	3,35	3,33	3,34	3,34 $\pm 0,005$	3,19 $\pm 0,01$	4,99 $\pm 0,01$	4,81 $\pm 0,02$	5,1 $\pm 0,2$
18-14	3,35	3,34	3,34	3,33 $\pm 0,002$	3,17 $\pm 0,01$	4,98 $\pm 0,01$	4,97 $\pm 0,02$	5,2 $\pm 0,2$
18-13-1	3,35	3,35	3,35	3,35 $\pm 0,001$	3,19 $\pm 0,01$	4,99 $\pm 0,01$	4,85 $\pm 0,01$	5,5 $\pm 0,2$
22-6	3,30	3,31	3,31	3,32 $\pm 0,001$	3,15 $\pm 0,01$	4,81 $\pm 0,01$	4,72 $\pm 0,01$	2,9 $\pm 0,2$

Из таблицы 1 видно, что наибольший КРД наблюдается у сплавов на основе Ti-Zr и составляет около 5 %, что значительно выше, чем для сплава сравнения 22-6, для которого данный параметр составил 2,9 %.

Из рентгенограмм можно предположить, что 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.

Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что после термомеханической обработки образцы состоят из полигонизованной дислокационной субструктуры, с высокой плотностью дислокаций внутри субзерен (рисунок 2). Размер субзерен для сверхупругих сплавов на основе составил 0,2-0,8 мкм. Сплав 18-13-1 обладает более развитой субзеренной структурой после ТМО с несколько меньшим размером субзерна по сравнению со сплавами 18-14 и 18-15.



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

Рисунок 2 – Субструктура исследованных сплавов после ТМО: светлопольные (СП) и темнопольные (ТП) изображения и на врезках дифракционные картины; белыми стрелками указаны некоторые субграницы

Для оценки биомеханической совместимости, а также изучения эволюции функциональных механических свойств (модуль Юнга E , фазовый предел текучести σ_{tr}) в ходе механоциклирования, проведены испытания на функциональную усталостную долговечность. В таблице 3 представлены характеристики функциональных механических испытаний. На рисунке 3 представлены типичные диаграммы напряжение-деформация, полученные в ходе механоциклирования,

Таблица 3 – Параметры механических свойств для сплавов на основе Ti-Zr после ТМО и их функциональная долговечность

Сплав	E , ГПа	σ_{tr} , МПа	Среднее количество циклов до разрушения
18-13-1	31	252	1796 ± 440
18-14	30	269	826 ± 198
18-15	28	164	3275 ± 542
22-6	27	97	861 ± 245

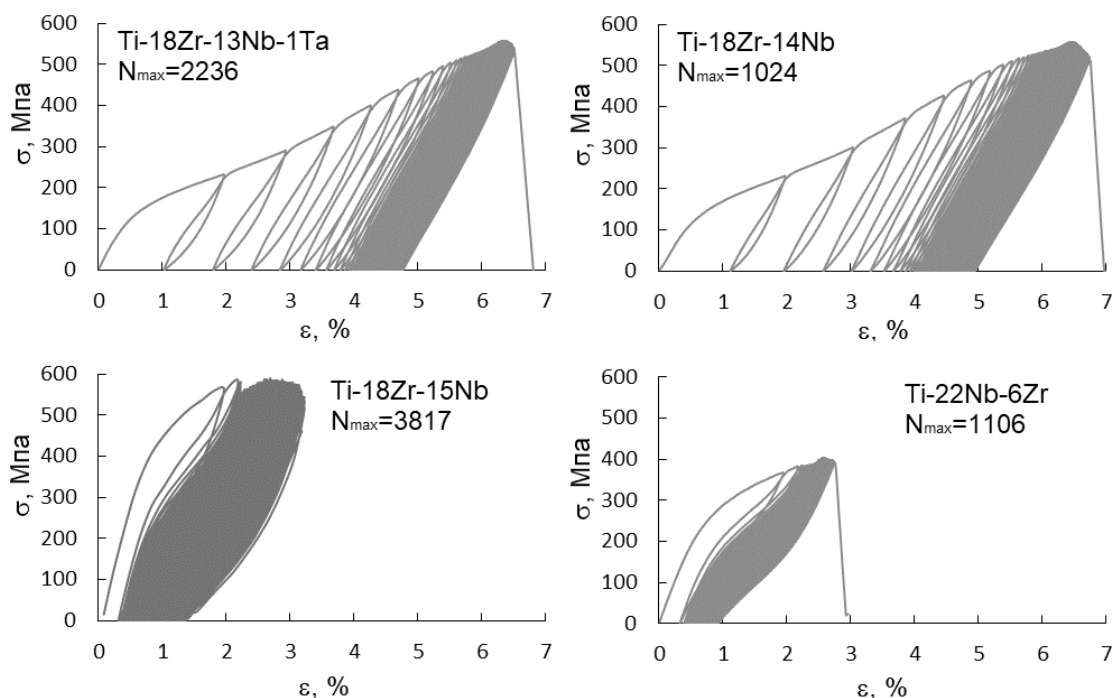


Рисунок 3 – Результаты механических испытаний образцов 18-13-1, 18-14, 18-15 и 22-6 после ТМО

По полученным данным можно сделать вывод, что в ходе первого цикла для всех сплавов наблюдается незамкнутая сверхупругая петля с остаточной деформацией около 1 % для сплавов 18-13-1 и 18-14 и около 0,5 % для сплавов 18-15 и 22-6. В ходе последующих циклов деформации-разгрузки сверхупругое поведение быстро совершенствуется, причем для сплавов 18-15 и 22-6 процесс происходит быстрее, чем для сплавов 18-13-1 и 18-14. Модуль Юнга для всех сплавов на основе Ti-Zr составил около 30 ГПа. Наибольшим количеством циклов до разрушения, которое определяет функциональную долговечность, обладает сплав 18-15, что говорит о перспективности его применения для внутрикостных имплантатов.

Для оценки влияния модельного физиологического раствора на состояние поверхности исследуемых сплавов оценивали химический состав поверхностных слоев методом электронной оже-спектроскопии в комбинации с ионным травлением. Установлено, что при экспозиции в растворе Хэнкса происходит существенное обогащение поверхности образцов цирконием, что позволяет говорить о преимущественном окислении циркония, что связано с большим, чем у титана, сродством к кислороду. В результате анализа профилей распределения кислорода по глубине образца получены значения толщины оксидных плёнок до и после экспозиции

в растворе Хэнкса: для сплава 18-13-1 – 14 и 15 нм, для 18-14 – 18 и 22 нм, для 18-15 – 16 и 21 нм, соответственно. Таким образом, при экспозиции в растворе Хэнкса происходит дополнительное окисление образцов, по сравнению с образцами в исходном состоянии: для сплавов 18-14 и 18-15 оксидная пленка увеличилась на 4 нм и 5 нм, соответственно. Исключение составил сплав 18-13-1, для которого толщина пленки изменилась незначительно. Кроме того, оксидный слой на этом сплаве обладает наименьшей толщиной, что наиболее вероятно связано с его пониженной дефектностью, что также подтверждается наименьшим изменением толщины пленки в ходе экспозиции в растворе.

В ходе коррозионно-электрохимических исследований сплавов в состоянии до и после ТМО методом хронопотенциометрии показано, что все исследуемые сплавы склонны к пассивации в растворе Хэнкса. На рисунке 4 представлена хронопотенциограмма сплава 18-14 в растворе Хэнкса при температуре 37 °С. В целом можно отметить положительное влияние ТМО на потенциалы исследуемых сплавов. В частности, наблюдается увеличение значений потенциала свободной коррозии, а для сплава 18-15 после ТМО также наблюдается увеличение величины смещения потенциала от начального значения до стационарного (ΔE), что свидетельствует о повышении защитных свойств поверхности в ходе экспозиции в растворе Хэнкса. 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. На рисунке 5 представлены поляризационные диаграммы сплавов 18-15 в растворе Хэнкса при температуре 37 °С. На поляризационных диаграммах сплавов можно наблюдать изменение наклона катодной (нижней) ветви кривой, что связано со снижением перенапряжения лимитирующего катодного процесса, который в растворе Хэнкса протекает с кислородной деполяризацией $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$.

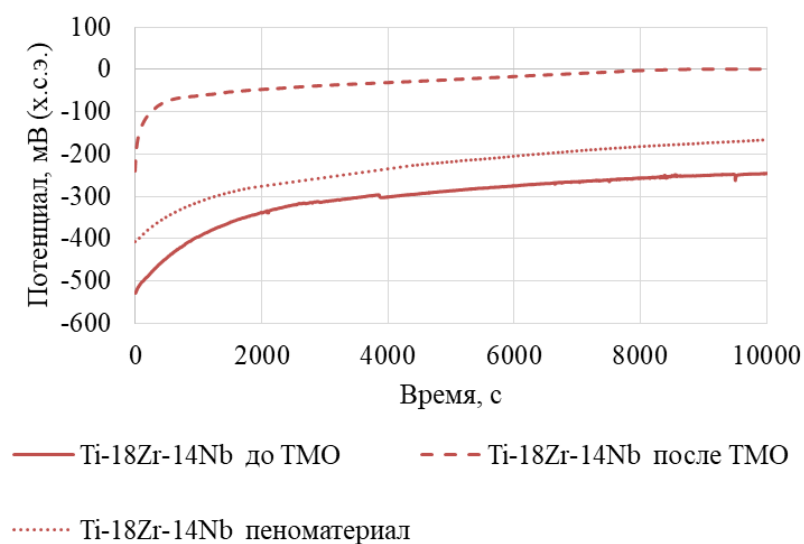
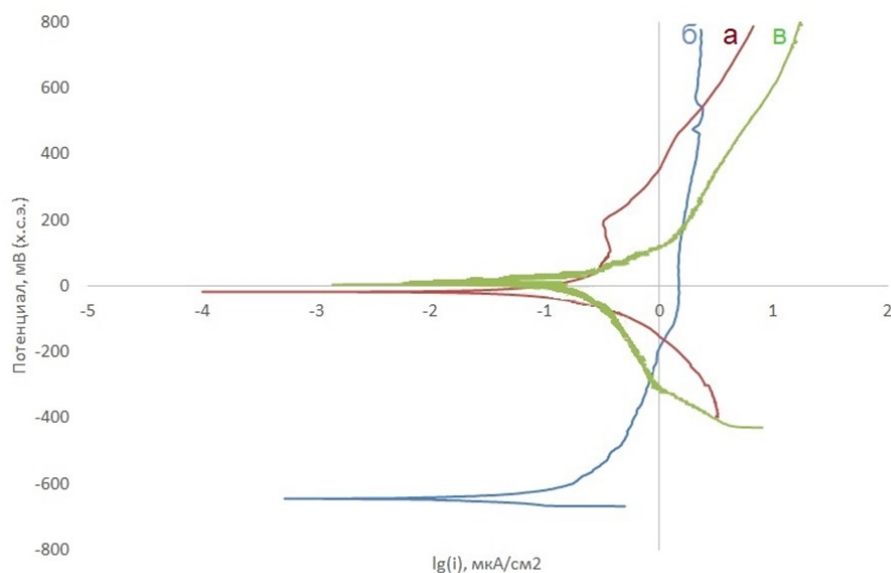


Рисунок 4 – Хронопотенциограммы сплавов 18-14 до и после ТМО и пеноматериала

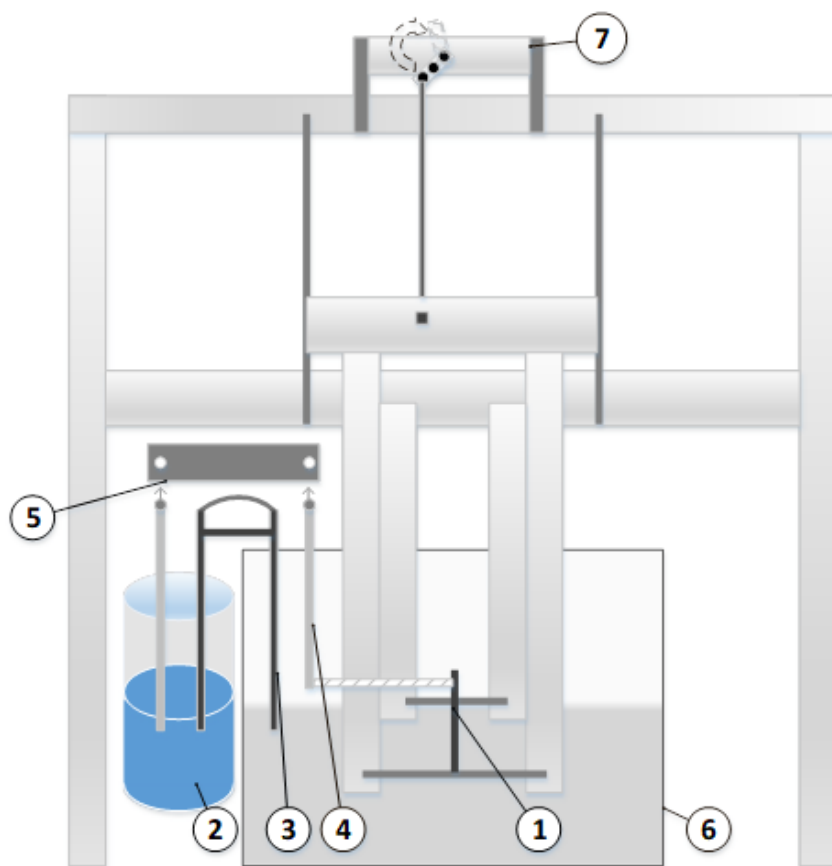


а – до термомеханической обработки; б – после термомеханической обработки; в – пеноматериал

Рисунок 5 – Поляризационные диаграммы сплавов 18-14 в растворе Хэнкса при температуре 37 °С

Для механоциклических испытаний в модельном физиологическом растворе сконструирована установка, позволяющая деформировать изгибом образец, находящийся непосредственно в рабочем растворе, в интервале значений деформации /

напряжения, характерных для реальных условий. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 6.

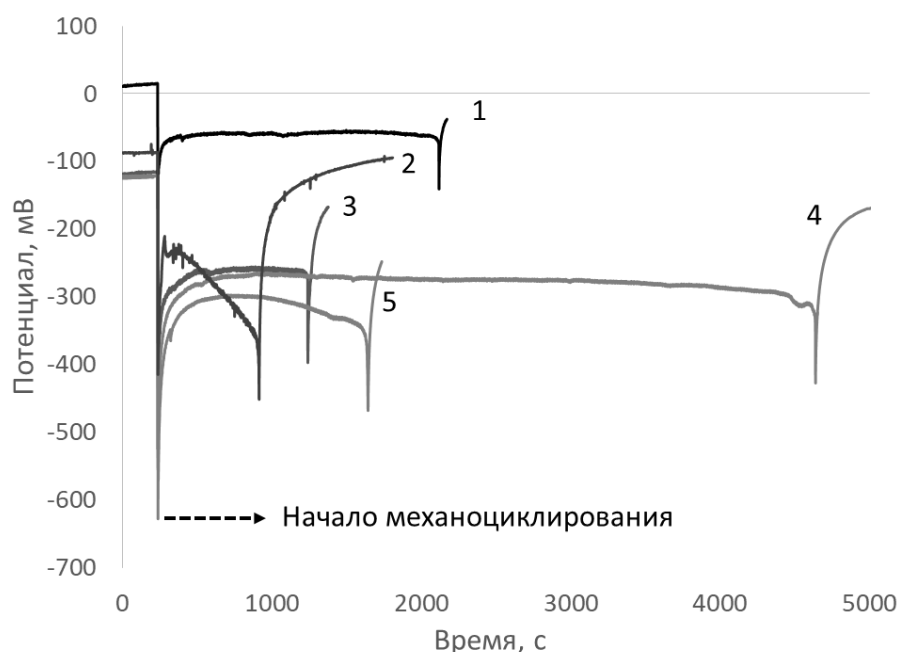


1 – образец, 2 – электроды Ag/AgCl в электрохимической ячейке, 3 – электрод сравнения, 4 – рабочий электрод, 5 – потенциостат, 6 – емкость с физиологическим раствором, 7 – блок микроконтроллера *Arduino* с сервоприводом.

Рисунок 6 – Схема экспериментальной установки, используемая для изучения влияния циклической деформации на электрохимическое поведение сплавов в физиологическом растворе

Вращающиеся опоры крепятся на подвижную часть испытательной машины, которые вызывают периодические циклические нагрузки. Для имитации условий эксплуатации имплантатов для проведения испытаний выбрана частота механоциклирования 0,9 Гц и деформация до 1,5 % в каждом цикле; испытания проводили в растворе Хэнкса до разрушения образцов.

На рисунке 7 представлены хронопотенциограммы сплавов 18-13-1, 18-14, 18-15, 22-6 и чистого Ti Grade 2 при механоциклировании в растворе Хэнкса.

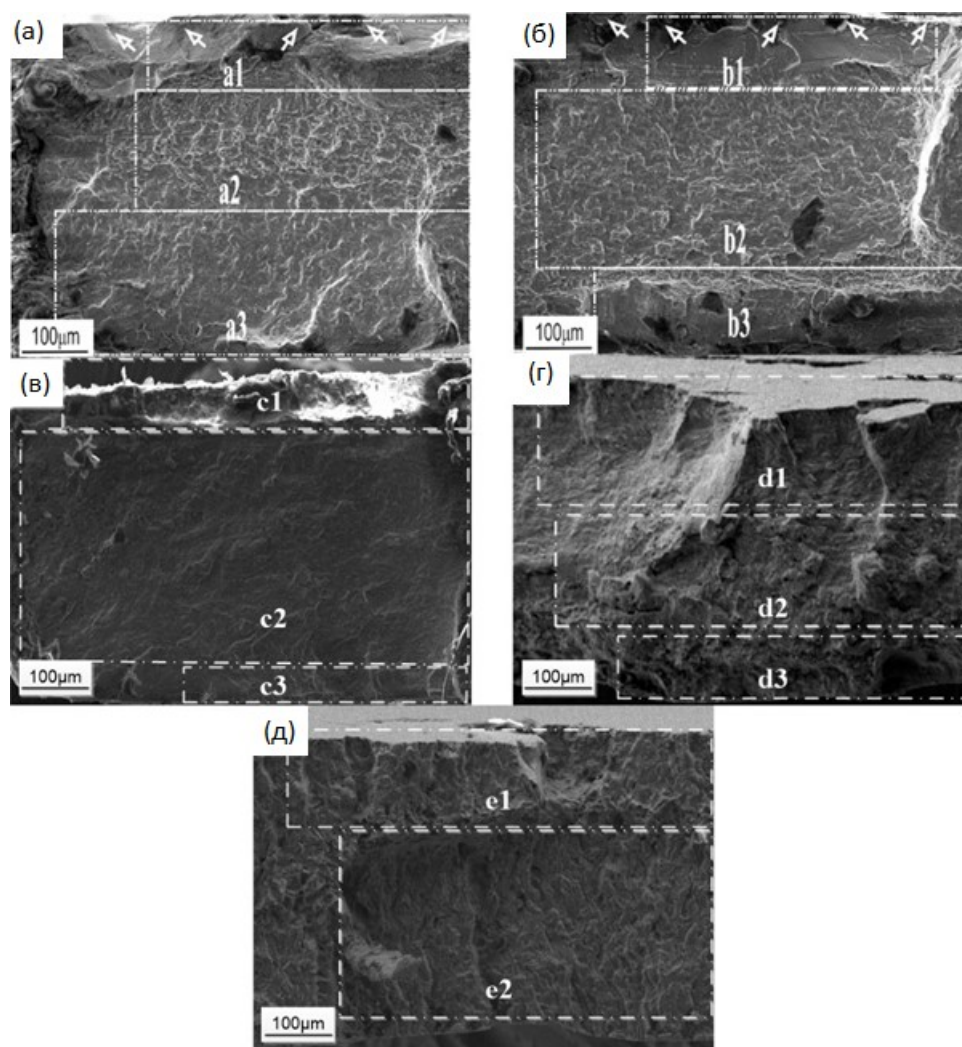


1 – 18-13-1, 2 – Ti, 3 – 18-14, 4 – 18-15, 5 – 22-6

Рисунок 7 – Хронопотенциограммы сплавов на основе Ti-Zr и Ti Grade 2 во время механоциклирования в растворе Хэнкса с деформацией 1,5% в каждом цикле

Показано, что средняя функциональная долговечность сплавов, определяемая как количество циклов нагрузка-разгрузка до разрушения ($N_{\max}$) для сплава 18-15 составило 4225 ± 677 , что значительно больше, чем для остальных сплавов (для 18-13-1 $N_{\max} = 1086 \pm 559$, для 18-14 $N_{\max} = 1054 \pm 328$, для 22-6 $N_{\max} = 1354 \pm 339$, для Ti $N_{\max} = 898 \pm 318$). Повышенная функциональная усталостная долговечность сплава 18-15 связана с его более совершенным сверхупругим поведением.

В результате фрактографического исследования сплавов показано, что на изломах всех образцов можно выделить три области: область зарождения трещины (1), область распространения трещины (2) и область механического долома (3), отмечены на рисунке 6 белыми прямоугольниками. Анализ изображений изломов образцов сплавов (рисунок 8) показывает, что наибольшая зона распространения трещины и наименьшая зона механического долома характерна для сплава 18-15, что подтверждает наблюдения о его наивысшей усталостной долговечности. Для этого сплава окончательное разрушение, очевидно, было связано с эффективным торможением распространения трещины зарождающимися в полупериоде нагружения кристаллами мартенсита у ее вершины, а также релаксацией напряжений по механизму мартенситного превращения.



(а) 18-14 (б) 18-13-1 (в) 18-15 (г) 22-6 (д) Ti Grade2

Рисунок 8 – СЭМ изображения показывающее сравнение общих поверхностей после разрушения для сплавов

Для сплава 18-13-1 области распространения трещины и зоны долома ближе по площади, а для 18-14 и 22-6 последняя даже превалирует, что соотносится с меньшим количеством циклов до разрушения для этих сплавов.

Глава 4 отражает результаты исследования функциональных свойств пеноматериалов на основе сплава Ti-Zr.

Разработана методика механической резки пеноматериала на основе сплава Ti-Zr, полученного методом удаляемого порообразователя, заключающаяся в пропускании сквозь образец горячего воска и дальнейшим его застыванием внутри, механической обработке (шлифовка, полировка, резка абразивным и диском и т.п.) и

последующим травлением замятого слоя раствором $\text{HF:4HNO}_3:5\text{H}_2\text{O}$ и удалением воска из пеноматериала. На рисунке 9 показаны изображения пористых материалов на основе Ti-Zr после спекания и после резки абразивным диском с использованием метода заполнения пор.

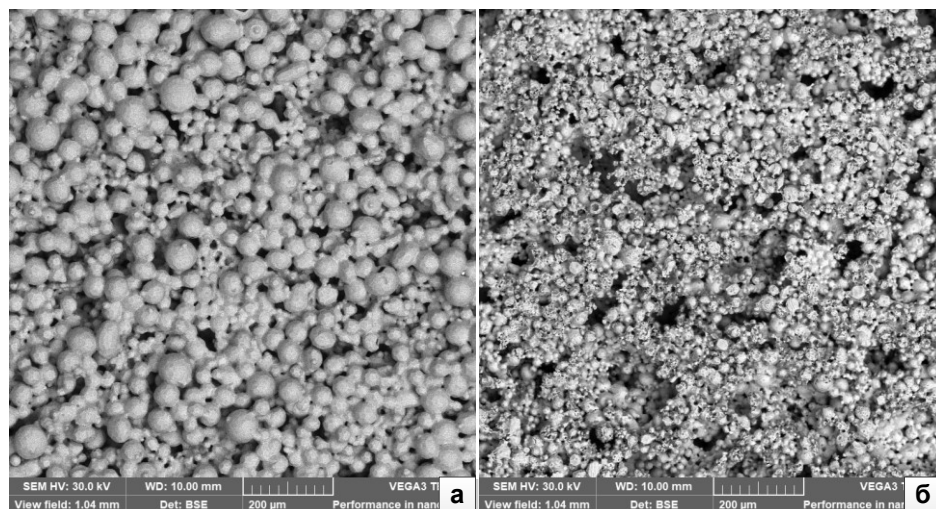


Рисунок 9 – Фотографии СЭМ пеноматериала на основе сплава 18-14 (а) после спекания (б) после удаления воска из пор и механической резки

Можно сделать вывод, что пеноматериал на основе 18-14 после механической резки с использованием методики заполнения пор воском сохранил такую же открытую пористость на поверхности, как и пеноматериал, изображенный на рисунке 9 (а) после спекания. Для образцов пеноматериала после применения методики заполнения пор воском был проведён микрорентгеноспектральный анализ, показавший отсутствие посторонних компонентов на исследуемой поверхности. Показано, что поверхностный слой сохранил изначальный рельеф, пористость образца не изменилась.

Оценку возможности модификации внутренней пористой структуры проводили с помощью установки для динамического химического протравливания, в которой образец зажимается внутри держателя камеры и плотно фиксируется уплотнениями, при этом кислота пропускается в камеру, содержащую образец, при помощи перистальтического насоса при фиксированном вращении 150 мл/мин. После протравливания образцы промывали и изучали их проницаемость и пористую структуру.

В таблице 4 приведено количественное описание характеристик пеноматериалов на основе Ti-Zr до и после динамического химического протравливания.

Таблица 4 – Количественное описание характеристик пеноматериала на основе сплава 18-14 и 22-6 до и после динамического химического протравливания

Время протравливания, мин	Коэф. проницаемости по формуле Дарси, ($\times 10^{-10} \text{ м}^2$)		Пористость, % (метод гидростатического взвешивания)	
	Пеноматериал Ti-22Nb-6Zr (49%)	Пеноматериал Ti-18Zr-14Nb (44%)	Пеноматериал Ti-22Nb-6Zr (49%)	Пеноматериал Ti-18Zr-14Nb (44%)
0	0,01 $\pm$ 0,01	0,26 $\pm$ 0,01	49,3 $\pm$ 0,4	44,1 $\pm$ 0,4
25	0,14 $\pm$ 0,01	-	53,3 $\pm$ 0,2	-
60	-	0,40 $\pm$ 0,03	-	51,3 $\pm$ 0,3
120	-	0,73 $\pm$ 0,02	-	53,2 $\pm$ 0,4

Из таблицы 4 видно, что динамическое химическое протравливание раствором 3N HCl привело к значительному росту величины пористости и проницаемости. Стоит отметить, что в сплаве 18-14 больше циркония, по сравнению со сплавом 22-6. Известно, что цирконий не взаимодействует с соляной кислотой, поэтому пеноматериал на основе сплава 18-14 травится медленнее, чем на основе сплава 22-6.

Таким образом, были исследованы образцы пеноматериалов на основе 18-14 и 22-6 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.

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 22-6, 18-15, 18-14 и 18-13-1 и пеноматериалов на

основе 22-6 и 18-14. На основании полученных результатов были сделаны следующие **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 °C (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.

Статьи в российских и зарубежных рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Zhukova Y., Korobkova A., Dubinskiy S., Pustov Y., Konopatsky A., Podgorny D., Filonov M., Prokoshkin S., Brailovski V. The Electrochemical and Mechanical Behavior of Bulk and Porous Superelastic Ti-Zr-Based Alloys for Biomedical Applications //Materials. – 2019. – Т. 12. – №. 15. – С. 2395.

2. Ijaz M.F., Zhukova Y., Konopatsky A., Dubinskiy S., Korobkova A., Pustov Y., V. Brailovski, Prokoshkin S. Effect of Ta addition on the electrochemical behavior and functional fatigue life of metastable Ti-Zr-Nb based alloy for indwelling implant applications // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Т. 748. – С. 51-56.

3. Конопацкий А.С., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Коробкова А.А., Филонов М.Р., Прокошкин С.Д. Микроструктура слитков сверхупругих сплавов на основе Ti-Nb медицинского назначения // Металлург. 2016. No. 2. С. 89-93. – A.S. Konopatskii, Yu.S. Zhukova, S.M. Dubinskiy, A.A. Korobkova, M.R. Filonov,

S. D. Prokoshkin. Microstructure of superplastic alloys based on Ti–Nb for medical purposes // Metallurgist. – 2016. – Т. 60. – №. 1-2. – С. 223-228.

4. M. F. Ijaz, S. Dubinskiy, Y. Zhukova, A. Korobkova, Y. Pustov, V. Brailovski, S. Prokoshkin. Novel electrochemical test bench for evaluating the functional fatigue life of biomedical alloys // JOM. – 2017. – Т. 69. – №. 8. – С. 1334-1339.

5. A. Korobkova, A. Kazakbiev, Y. Zhukova, V. Sheremetyev, S. Dubinskiy, M. Filonov. Surface treatment of bulk and porous materials based on superelastic titanium alloys for medical implants // Materials Today: Proceedings. – 2017. – Т. 4. – №. 3. – С. 4664-4669.

6. Шереметьев В.А. Дубинский С.М., Коробкова А.А., Казакбиев А.М., Прокошкин С.Д., Браиловский В. Влияние динамического химического протравливания на параметры пористой структуры пеноматериала из сверхупругого сплава Ti–Nb–Zr медицинского назначения // Деформация и разрушение материалов. – 2017. – №. 3. – С. 28-32. – Sheremetyev V. A., Dubinskiy S. M., Korobkova A. A., Kazakbiev A. M., Prokoshkin S. D., Brailovski V. Effect of dynamical chemical etching on the porous structure parameters of superelastic medical Ti–Nb–Zr alloy foam // Russian Metallurgy (Metally). – 2017. – Т. 2017. – №. 10. – С. 789-793.

7. Казакбиев А.М., Коробкова А.А., Шереметьев В.А., Дубинский С.М., Прокошкин С.Д. Технология получения и аттестация проницаемых пеноматериалов из сплавов Ti–Nb–Zr медицинского назначения. // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2017. – №. 3. – С. 53-58.

8. А. Коробкова, А.М. Казакбиев, Ю.С. Жукова, С.М. Дубинский, С.Д. Прокошкин, М.Р. Филонов. Изучение электрохимического поведения сверхупругих сплавов Ti–Nb в модельном физиологическом растворе при циклическом нагружении // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2018. – №. 1. – С. 30-35.

Объекты интеллектуальной собственности:

9. С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, А.А. Коробкова, М.С. Рулев, П.О. Кадилов, А.В. Коротицкий, Ю.А. Пустов, С.Д. Прокошкин. «Устройство для изучения коррозионно-усталостного разрушения металлов и сплавов в ходе механических испытаний в жидком электролите», патент РФ № 2725108, 29.06.2020 г.

10. С.Д. Прокошкин, А.М. Казакбиев, Н.В. Щеников, А.А. Коробкова, В.А. Шереметьев, С.М. Дубинский. Способ термомеханической обработки сплава Ti–Nb–Ta для формирования биосовместимого защитного поверхностного слоя с высокими

прочностными характеристиками. Свидетельство о регистрации ноу-хау НИТУ «МИСиС» №80-676-2016 ОИС от 29 декабря 2016 г.

11. С.Д. Прокошкин, А.М. Казакбиев, Н.В. Щеников, А.А. Коробкова, В.А. Шереметьев, С.М. Дубинский. Способ перемешивания металлического и полимерного порошков с высокой разницей плотностей для получения заготовок с равномерным распределением порообразователя. Свидетельство о регистрации ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 79-676-2016 от 29 декабря 2016 г.

12. Ю.С. Жукова, А.А. Коробкова, П.О. Кадиров, С.М. Дубинский. Способ подготовки образцов сверхупругого сплава Ti-18Zr-15Nb (ат. %) для проведения циклических динамических испытаний в жидком электролите. Свидетельство о регистрации ноу-хау НИТУ «МИСиС» №22-367-2019 от 25 декабря 2019 г.

13. Ю.С. Жукова, А.А. Коробкова, Т.О. Теплякова, С.М. Дубинский. Способ оптимизации схемы проведения длительных коррозионных испытаний титановых сплавов медицинского назначения. Свидетельство о регистрации ноу-хау НИТУ «МИСиС» №23-367-2019 от 25 декабря 2019 г.

Другие публикации:

14. Электрохимическое поведение сплавов на основе Ti-Zr медицинского назначения в модельном физиологическом растворе Коробкова А.А., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Прокошкин С.Д., Филонов М.Р. В книге: Сплавы с эффектом памяти формы. Третья международная научная конференция. Сборник материалов конференции. 2018. С. 84.

15. Коробкова А. А. Обработка поверхности сплошных материалов для медицинских имплантатов на основе титана // Сборник материалов конференции «Физико-химия и технология неорганических материалов» – 2016. – С. 207.

16. Коробкова А. А. Исследование пеноматериалов на основе титановых сплавов для медицинских имплантатов с улучшенной биосовместимостью // Сборник материалов конференции «Физико-химия и технология неорганических материалов» – 2015. – С. 138.

17. Коробкова А.А. Получение и исследование пеноматериалов на основе сверхупругого титанового сплава для медицинских имплантатов. // Тезисы докладов Международной конференции «Инжиниринг & Телекоммуникации – En&T 2015 – 2015. – С. 247-249.

18. Коробкова А.А., Казакбиев А.М., Рулев М.С., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Шереметьев В.А., Филонов М.Р. Обработка поверхности сплошных материалов

для медицинских имплантатов на основе титана // Тезисы докладов Второй международной конференции Сплавы с эффектом памяти формы, Санкт-Петербург, 2016, с.26.

19. Коробкова А.А., Жукова Ю.С., Филонов М.Р. Обработка поверхности пористых сплавов на основе Ti-22Nb-6Zr для медицинских имплантатов Сборник трудов Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур ПРОСТ», Москва – 2016. – с.87

20. Коробкова А.А., Казакбиев А.М., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Шереметьев В.А., Филонов М.Р. Поверхностная обработка сплошных и пористых материалов для медицинских имплантатов на основе титана // Тезисы докладов научно-технического семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», Москва – 2016. – с.99

21. Казакбиев А.М., Коробкова А.А., Икбаль М.А., Шереметьев В.А., Дубинский С.М., Браиловский В., Прокошкин С.Д. Получение и аттестация пористых материалов на основе сплава Ti-Nb-Zr медицинского назначения // Тезисы докладов научно-технического семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», Москва – 2016. – с.100

22. Коробкова А.А., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Шереметьев В.А., Ияз Ф.М., Филонов М.Р. Изучения влияния циклической нагрузки на электрохимическое поведение сверхупругого сплава Ti- 22Nb-6Zr в модельном биологическом растворе // В сборнике: Перспективные материалы и технологии Материалы международного симпозиума. В 2-х частях. Под редакцией В.В. Рубаника. – 2017 – С. 48-50.

23. Теплякова Т. Коробкова А.А., Жукова Ю.С., Подгорный Д.А. Изучение электрохимического поведения сверхупругих сплавов на основе Ti-Zr для медицинских имплантатов// Тезисы докладов научно-технического семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», Москва – 2019. – с.102.

24. Шереметьев В. А., Дубинский С. А., Жукова Ю. С., Коробкова А. А., Кудряшова А. С., Филонов М. Р., Браиловский В. Сплошные и пористые биоматериалы из сверхупругих сплавов на основе Ti-Zr-Nb для костных имплантатов // Биотехнология: состояние и перспективы развития. – 2019. – С. 123-125.