



УДК 669.295.5

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТИТАНОВЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

**В. Ф. Топольский, С. В. Ахонин,
Г. М. Григоренко, И. К. Петриченко**

Представлены механические характеристики разработанных в Украине безванадиевых титановых сплавов различных систем легирования, предназначенных для изготовления разнообразных изделий медицинского назначения. Показан высокий уровень биологической совместимости и коррозионной стойкости разработанных титановых сплавов. Проанализированы структурно-фазовые составы новых титановых сплавов после термомеханической обработки, а также металла их сварных соединений. Подтверждена возможность производства таких сплавов способом электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью. Физико-химические свойства разработанных титановых сплавов обуславливают их широкое применение в ортопедии и стоматологии.

Mechanical characteristics of vanadium-free titanium alloys of different systems of alloying developed in Ukraine and designed for manufacture of different products of medical purposes are presented. The high level of biological compatibility and corrosion resistance of developed titanium alloys is shown. Analyzed are the structural-phase composition of new titanium alloys after thermomechanical treatment, as metal of well as their welded joints. The capability of production of these alloys by the method of electron beam cold hearth melting was confirmed. Physical and chemical properties of developed titanium alloys stipulate their wide application in orthopedy and stomatology.

Ключевые слова: титановые сплавы; биологическая совместимость; коррозионная стойкость; механические характеристики

В последнее время титановые сплавы находят все большее применение в различных отраслях медицины, вытесняя широко распространенные ранее нержавеющие стали и кобальто-хромовые сплавы. Интерес к титану, характеризующемуся малым удельным весом, высокой коррозионной стойкостью и хорошей биологической совместимостью, в значительной мере возрос и в связи с развитием хирургии в части замены больных суставов эндопротезами, а также с увеличением объемов использования имплантатов в стоматологии.

Материалы, применяемые в медицине (особенно используемые для изготовления эндопротезов и имплантатов), должны обеспечивать длительный срок службы изготавливаемых из них деталей и потому их следует легировать только биосовместимыми нетоксичными элементами, тогда как легирующие элементы (ванадий, кобальт и никель) могут образовывать в организме человека токсичные соединения

[1]. В целом конструкционные материалы медицинского назначения должны иметь следующие характеристики:

высокую прочность и длительную работоспособность в условиях биологической среды (коррозионная стойкость);

отсутствие нежелательных реакций живой ткани на продукты их износа; способность имплантатов, эндопротезов обрастать костной тканью (биоадгезия);

отсутствие противопоказаний к автоклавной или сухопаровой стерилизации;

высокую пластичность и технологичность;

низкий модуль упругости;

невысокую стоимость.

Однако этим требованиям соответствуют далеко не все титановые сплавы. До настоящего времени для изготовления эндопротезов и имплантатов широко использовали такие материалы, как нелегированный титан и сплав Ti-6Al-4V. Нелегированный титан при высокой коррозионной стойкости имеет недостаточную прочность (400... 500 МПа), что может вызвать нежелательные осложнения не только



Таблица 1. Механические характеристики некоторых титановых сплавов

Материал	$\sigma_{0,2}$	σ_b	σ_{-1}	$E \cdot 10^{-4}$	δ	ψ
	МПа			%		
BT1-0	320	400	170	11,1	25	-
Ti-6Al-4V	795	860	400	11,5	10	25
Ti-6Al-7Nb (Швейцария)	900	1000	-	-	13	-
Ti-Al-Nb-Zr (TM1)	780	800	360	9,6	22	60
Ti-Al-Nb-Zr-Fe (TM2)	920	1000	-	-	16	40
Кость	250	-	200	2,5	0,5	-

при эксплуатации изделия, но и при его изготовлении, а сплав Ti-6Al-4V содержит токсичный ванадий, растворение которого в организме может являться причиной воспалительных процессов с симптомами токсичности.

Разработанные в странах ЕС титановые сплавы медицинского назначения Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2,5Fe-Ag и др. отличаются хорошим сочетанием механических характеристик и коррозионной стойкости [2, 3], а также не содержат токсичных легирующих элементов. Однако в состав этих сплавов входит большое количество дорогостоящих легирующих компонентов, что делает их довольно дорогими. Эти недостатки присущи и разработанным в последние годы титановым сплавам на основе β -фазы Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-30Ta, β -21S (Ti-3Al-15Mo-2,6Nb-0,2Si), которые хотя и отличаются относительно низким модулем упругости, но все же не являются изопластичными [1].

Таким образом, возникла необходимость в разработке отечественных медицинских титановых сплавов, не содержащих дорогостоящие легирующие элементы в больших количествах и отвечающих указанным требованиям. Важным параметром новых сплавов должна быть хорошая свариваемость.

В ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины разработаны два сплава медицинского назначения (TM1 системы Ti-Al-Nb-Zr [4] и TM2 системы Ti-Al-Nb-Fe-Zr [5]), рассчитанных на различный уровень прочности.

Для изготовления данных сплавов использовали технологию электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ). Суть процесса ЭЛПЕ заключалась в горизонтальной подаче расходимой заготовки с заданной скоростью в зону плавки и ее плавлении электронными лучами над промежуточной емкостью. При наполнении последней жидкий металл сливался в кристаллизатор с поддоном, где происходило формирование слитка. В процессе плавки поверхность жидкого металла в промежуточной емкости и кристаллизаторе обогревали электронными лучами пушек. По мере наплавления

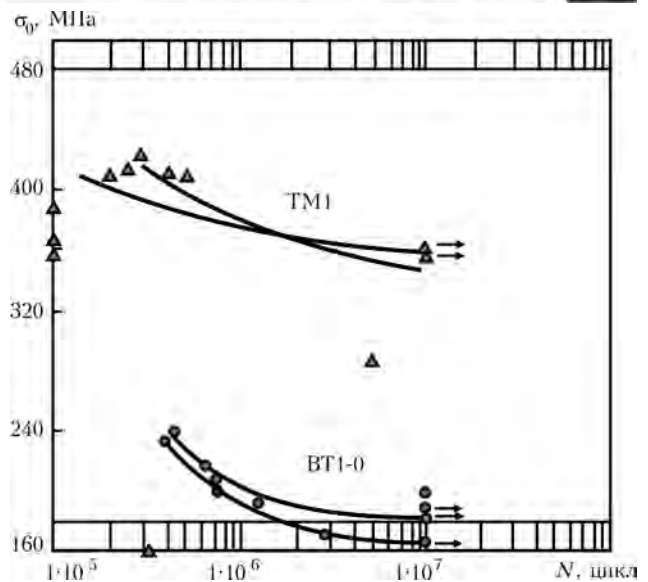


Рис. 1. Усталостные характеристики титановых сплавов

слитка его вытягивали из кристаллизатора механически. Процесс продолжали до полного расплавления исходной заготовки.

Расходуемую заготовку для переплава формировали из чистых шихтовых компонентов в виде полос титана марки BT1-00 и алюминия марки А95, а также стружки ниобия марки Н6-1, циркония марки Э100 и технически чистого железа (армо) марки 10895 (сплав TM2) таким образом, чтобы в любом ее поперечном сечении сохранялось заданное процентное содержание легирующих элементов и основы сплава.

Поскольку процесс ЭЛПЕ осуществляется в высоком вакууме (0,01...0,1Па), то легирующие элементы с упругостью пара, превышающей таковую титана, испаряются интенсивнее, чем основа, что приводит к изменению состава сплава по сравнению с исходной шихтовкой. В рассматриваемых сплавах это касается алюминия. Поэтому для компенсации его потерь на испарение при выплавке слитков в исходную шихту вводили дополнительное количество алюминия, рассчитываемое согласно ранее установленным закономерностям процессов испарения компонентов сплавов из титана при ЭЛПЕ [6].

Из выплавленных слитков путем термомеханической деформации на двухвалковом реверсивном стане получали заготовки толщиной 6 мм, которые затем подвергали релаксационному отжигу.

Механические свойства разработанных и применяемых в медицине сплавов представлены в табл. 1.

При создании стоматологических, ортопедических и кардиологических протезов важно, чтобы материал имел не только оптимальное соотношение механических свойств, но и отличался высоким уровнем сопротивления переменным нагрузкам и усталостных характеристик.

Исследования усталостных характеристик сплава TM1 для сравнения сплавов BT1-0 и Ti-6Al-4V, проводили в ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ по методике и на установке, описанном в работе

Таблица 2. Скорость коррозии титановых сплавов, мм/год

Среда	ТМ1	ТМ2	ВТ1-0
1 % HCl	–	0,0001	0,0035
5 % HCl	0,0019	0,0002	0,0042
10 % HCl	0,029	0,027	0,079
5 % H ₂ SO ₄	–	0,0002	0,0039
10 % H ₂ SO ₄	0,0005	0,0005	0,0063
20 % H ₂ SO ₄	0,0005	0,0007	0,055
Концентрированная H ₂ SO ₄	0,14	–	1,425

[7]. Усталостные кривые представлены на рис. 1. Сопоставление усталостных свойств сплава ТМ1, технического титана ВТ1 и сплава ВТ6 показало, что сопротивление усталости у сплава ТМ1 несколько ниже, чем у сплава ВТ6, но приблизительно в 2 раза выше, чем у технического титана.

Сплавы ТМ1 и ТМ2 характеризуются хорошей свариваемостью, что позволяет выполнять сварные

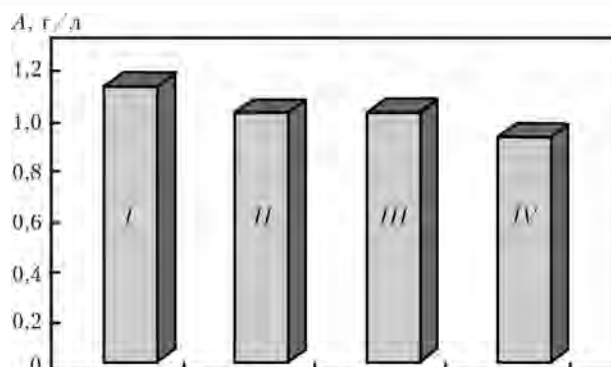


Рис. 2. Морфологические характеристики некоторых металлов: I – хромокобальтовый сплав; II – золото; III – титан; IV – ТМ1; А – концентрация иммуноглобулина

конструкции при изготовлении аппаратов и инструментов медицинского назначения.

Сплавы ТМ1 и ТМ2 прошли испытания в УкрНИИхиммаше на общую коррозию в растворах серной и соляной кислот при комнатной температуре (табл. 2).

Анализ полученных результатов (табл. 2) показал, что скорость коррозии сплавов ТМ1 и ТМ2 в разбавленной соляной и серной кислотах на поря-

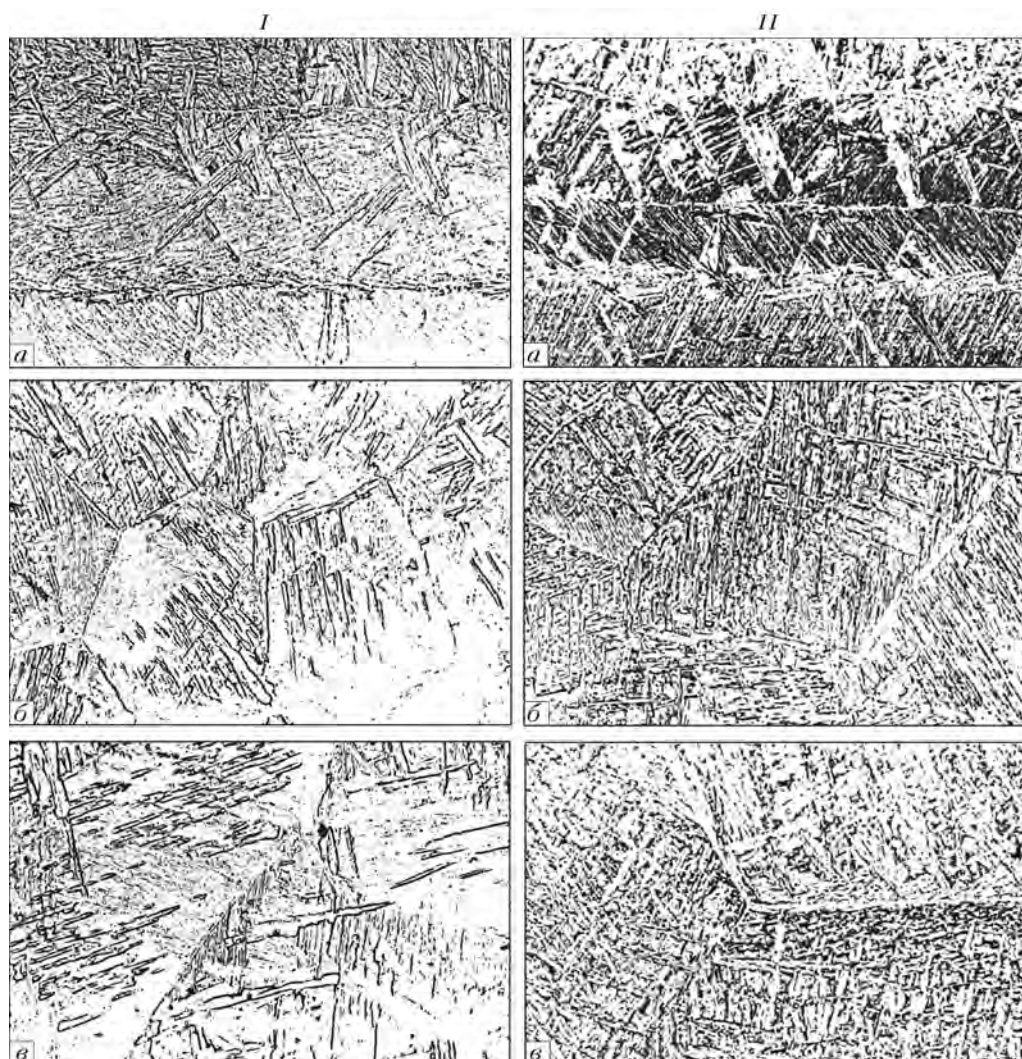


Рис. 3. Микроструктуры сварных соединений сплавов ТМ1 (Ti–Al–Nb–Zr) I, $\times 250$ и ТМ2 (Ti–Al–Nb–Fe–Zr) II, $\times 300$; а – основной металл; б – зона термического влияния; в – металл шва



док ниже, чем у нелегированного титана марки VT1-0 в тех же средах. В 10%-м растворе HCl скорость коррозии ниже, чем у нелегированного титана, как минимум, в 2 раза, а в 10- и 20%-м растворах H₂SO₄ скорость коррозии в созданных титановых сплавах ниже, чем у нелегированного титана соответственно на один и два порядка.

Помимо механических и коррозионных свойств, всесторонне изучали сплавы TM1 и TM2 с точки зрения возможности их применения в медицинской практике.

В Украинском НИИ травматологии и ортопедии исследовали новые сплавы на коррозию, биостойкость и биосовместимость в организме животных и реакции костной и параоссальной тканей при имплантации в них образцов из этих сплавов. Эксперименты проводили на 40 взрослых кролях, срок наблюдения за подопытными животными достигал 180 сут. В результате исследований сделан вывод о биологической инертности и совместимости исследованных образцов новых титановых сплавов, что позволяет их использовать в качестве материалов для изготовления компонентов эндопротезов.

В Институте экологии и токсикологии им. Л. И. Медведя НАНУ проведены санитарно-гигиенические исследования сплавов TM1 и TM2, сделаны выводы об их допуске к производству медицинских полуфабрикатов и изделий.

На кафедре ортопедической стоматологии Национального медицинского университета проведены морфологические исследования титанового сплава TM1; при этом изучали динамику образования иммуноглобулина (клетки иммунной защиты) при введении инородного тела. Наилучшим образом, по сравнению с наиболее распространенными в стоматологии хромо-кобальтовым сплавом, золотом и техническим титаном, иммунная система организма реагирует на сплав TM1 (рис. 2).

На основании исследований Государственной санитарной эпидемиологической службой Министерства здравоохранения Украины выдано разрешение на применение сплавов TM1 и TM2.

Кроме определения механических, усталостных и коррозионных характеристик, изучены структуры разработанных титановых сплавов. Поскольку изготовление изделий медицинского назначения не исключает применения сварки, то исследовали структуру как самих сплавов, так и их сварных соединений.

Сплав TM1 (системы Ti-Al-Nb-Zr) относится к титановым псевдо α -сплавам и является термически стабильным. В состоянии после прокатки он состоит из сильно деформированных, вытянутых в

направлении прокатки первичных β -зерен. Внутренняя структура представлена колониями пластичной α -фазы с различной кристаллографической ориентацией. В металле зоны термического влияния (ЗТВ) и шва на границах первичных β -зерен выделяется α' -фаза с более грубой морфологией, чем в основном металле (рис. 3).

Сплав TM-2 (системы Ti-Al-Nb-Fe-Zr) можно отнести к титановым ($\alpha+\beta$)-сплавам мартенситного класса. В прокатанном состоянии этот сплав также имеет структуру, созданную пластинчатой α -фазой, но в промежутках между α -пластинами имеется β -фаза, количество которой зависит от режима термической обработки. Структура металла ЗТВ представлена равноосными зернами, а шва — равноосными и вытянутыми первичными β -зернами с мартенситной внутренней α -фазой (рис. 3).

Сплавы TM1 и TM2, как и их сварные соединения, имеют структуру, характерную для сплавов соответствующих классов. В ходе микроструктурных исследований сварных швов этих сплавов не обнаружены дефекты сварки.

Таким образом, разработанные в ИЭС им. Е. О. Патона титановые сплавы TM1 и TM2 характеризуются высоким уровнем механических свойств, а также хорошей коррозионной стойкостью и биологической совместимостью, что позволит им найти широкое применение в таких областях медицины, как ортопедия и стоматология.

1. Mutsuo Niinomi Titanium alloys for Biomedical, Dental and Healthcare Application // Proc. of the 11th World Conf. on Titanium (Kyoto, Japan 3-7 June 2007). — Kyoto: The Japan Inst. of Metals, 2007. — P. 14117-1424.
2. Microstructural Evolution of b-TiNb(Sn) Orthopaedic Alloys During High Energy Mechanical Milling and Consolidation / P. Cao, D. Zhang, B. Gabbitas, K.-D. Woo // Ibid. — Kyoto: The Japan Inst. of Metals, 2007. — P. 1509-1512.
3. Иголкин А. И. Титан в медицине // Титан. — 1993. — № 1. — С. 7-10.
4. Пат. 7385 Украина, МПК С 22 С 14/00. Термически упрочняемый коррозионностойкий титановый сплав / Б. Е. Патон, В. Н. Замков, В. Ф. Топольский. — Оpubл. 29.09.95, Бюл. № 3.
5. Пат. 7386 Украина, МПК С 22 С 14/00. Термически стабильный высококоррозионностойкий титановый сплав / Б. Е. Патон, В. Н. Замков, В. Ф. Топольский. — Оpubл. 29.09.95, Бюл. № 3.
6. Патон Б. Е., Тригуб Н. П., Ахонин С. В. Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высокоактивных металлов. — Киев: Наук. думка, 2008. — 306 с.
7. Луговской Ю. Ф. Методика усталостных испытаний композиционных материалов при изгибе, полученных электронно-лучевым испарением // Пробл. спец. электроталлургии. — 1987. — № 4. — С. 61-65.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 17.10.2011