

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМЫХ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ СВЕРХУПРУГИХ СПЛАВОВ Ti-Nb-Zr МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

¹Казакбиев А.М., ¹Шереметьев В.А., ¹Икбаль М.А., ¹Дубинский С.М.,

²Браиловский В., ¹Прокошкин С.Д.

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва, Россия

²Высшая технологическая школа, г. Монреаль, Канада, E-mail: kazakbiev@yandex.ru

Сверхупругие безникелевые сплавы системы Ti-Nb-Zr относятся к наиболее перспективным металлическим материалам для изготовления медицинских имплантатов [1,2]. Основной интерес к этим сплавам обусловлен уникальным сочетанием высокой биохимической и биомеханической совместимости: низкое значение модуля Юнга (40-60 ГПа), сверхупругое поведение, близкое к поведению костной ткани, в составе сплава только биосовместимые компоненты. Несмотря на низкое значение модуля Юнга в сплаве Ti-Nb-Zr по сравнению с применяемыми на данный момент сплавами на основе титана (100-110 ГПа), оно, тем не менее, выше, чем модуль упругости костной ткани (1-30 ГПа). Это обуславливает различие механического поведения костной ткани и материала имплантата, что может привести к резорбции костной ткани и возможной потере имплантата. Последние достижения в области производства пеноматериалов позволяют существенно понизить жесткость конечного изделия, кроме того, пористая структура способствует ускоренному вращению костной ткани в металлический материал, что значительно сокращает период закрепления имплантата и улучшает связь между костью и имплантатом.

Важной особенностью пеноматериалов является структура пор. Известно, что размер взаимосвязанных пор от 100 до 600 мкм провоцирует генерацию костной ткани вглубь пористой структуры. Помимо этого, пеноматериал должен обладать высокой пористостью, близкой к пористости губчатой костной ткани (40-80%), проницаемостью, для проникновения биологических жидкостей, клеток и микроэлементов, способствующих формированию костной ткани.

В качестве метода для получения проницаемых пеноматериалов на основе сплава Ti-Nb-Zr был выбран метод порошковой металлургии: метод удаляемого порообразователя. Этот способ получил широкое применение для получения медицинских металлических биоматериалов [3, 4].

Из выплавленного слитка Ti-20.8Nb-5.5Zr (в ат.%) методом диспергирования индукционно расплавляемого электрода газовым потоком, был получен порошок со сферической формой частиц размером до 150 мкм. В качестве удаляемого порообразователя выбран полиметилметакрилат (ПММА). Этот материал в процессе пиролиза, разлагаясь на газообразные компоненты, полностью покидает объем образца и формирует проницаемую пористую структуру пеноматериала. Процесс получения проницаемых металлических пеноматериалов методом удаляемого порообразователя включает 5 основных этапов [4].

Просеивание. Для отсева использовали просеивающую машину RETSCH AS 400 control. Используя сита, выделяли требуемую фракцию как для металлического (<50 мкм), так и для полимерного (<250 мкм) порошков.

Перемешивание. Важным этапом в создании пеноматериала является равномерное перемешивание. В процессе перемешивания участвуют два компонента металлический и полимерный порошки. Вследствие высокого различия в значениях плотности этих материалов, классические способы перемешивания оказались непригодными, приводили к расслоению компонентов. В связи с этим был разработан способ перемешивания. В качестве емкости для перемешивания изготовлен полый цилиндр с функциональными вставками по внутренним стенкам. Цилиндр приводился во вращение электродвигателем, количество оборотов равно 80. Угол наклона оси цилиндра при перемешивании составлял 40 градусов.

Прессование. На данном этапе использовали гидравлический пресс PLC Hydraulic Press Machine с максимальной нагрузкой 10 т. После получения равномерной смеси порошков, его засыпали в прессформу. Давление, необходимое для прессования смеси полимерного и металлического порошков, должно быть не более

200 МПа. Это оптимальная величина, не приводящая к деформации сферичных частиц ПММА. Компактирование по схеме псевдодвухстороннего прессования (прессование с плавающей матрицей) позволяет получать запрессовки с соотношением высоты к диаметру до 2:1. Получение длинных запрессовок является актуальной задачей при изготовлении образцов для механических испытаний.

Пиролиз. Из-за высокой активности сплава данный этап проводили в вакуумной печи СШВЛ, с величиной вакуума не менее 10^{-3} торр. Из литературных данных получили температуру 450 °С. При данной температуре ПММА мономеризуется, полностью переходя в газообразное состояние. Процесс проводили в 2 ступени: нагрев до 200 °С со скоростью 10 °С/мин, далее скорость нагрева изменяется до 2 °С/мин, а температура в камере поднимается до 450 °С. Это приводит к менее активному выбросу объемов газа, предотвращая разрушение образца в процессе пиролиза. При использовании двухступенчатого нагрева риск разрушения образцов снижается.

Спекание. После пиролиза образцы довольно хрупкие, могут разрушиться при приложении небольших усилий. Для упрочнения связи между частицами необходимо провести спекание. Процесс, проводимый при температуре ниже температуры плавления. Был выбран следующий режим спекания: давление 10^{-4} торр, температура 1400 °С, выдержка 3 часа. В результате были получены образцы пеноматериалов с пористостью, близкой по значению к объему замешанного порообразователя. На рисунке 1 показан шлиф пеноматериала с пористостью 50%.

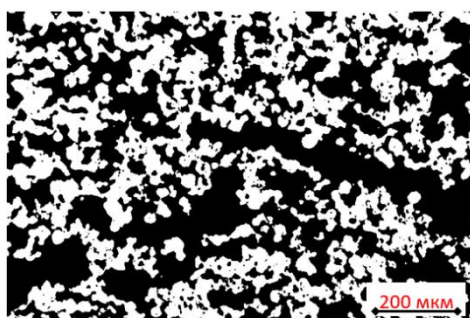


Рисунок 1 – Бинаризованное изображение поверхности шлифованного пеноматериала, где черное – поры, белое – металл

Для измерения пористости были применены два способа: графический метод по микрофотографии и метод Архимеда. Образец заполняли эпоксидной смолой, чтобы избежать заваливания пор при последующей полировке – получали шлиф. С помощью металлографического микроскопа получали фотографии пористой структуры. Согласно принципу Кавальери[5]: соотношения объемов, находящихся между параллельными плоскостями, соответствуют соотношениям площадей сечений этих объемов параллельными плоскостями. Иными словами, по отношению площадей пор и металла, входящих в структуру образца, можно определить пористость образца. В качестве другого способа определения пористости использовали метод Архимеда. Суть метода основана на взвешивании образца в различных средах: в сухом состоянии, в воде, смоченный водой. Пористость (Π_n) вычисляли по формуле:

$$\Pi_n = \frac{m_M - m_c}{m_M - m_{вод}} \cdot 100\%$$

где m_M – это масса образца, смоченного жидкостью, г; m_c – масса сухого образца, г; $m_{вод}$ – масса пористого образца в воде, г.

Коэффициент проницаемости определяли по методике, описанной в [6], согласно стандарту ISO4022. Полученные образцы подвергали циклическим испытаниям на сжатие на испытательной машине *Instron 5966* с постепенным увеличением деформации на 2% в каждом цикле вплоть до $\epsilon=50\%$ или до разрушения образца. По полученным диаграммам деформации-разгрузки определяли механические характеристики пеноматериалов (условный предел текучести, модуль Юнга и

максимальную нагрузку на сжатие). Все характеристики пеноматериалов, определенные в этой работе, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики полученных пеноматериалов

Образец	Пористость металлографическим методом, %	Пористость по методу Архимеда, %	Коэффициент проницаемости, $\cdot 10^{-11} \text{ м}^2$	Условный предел текучести, МПа	Модуль Юнга, ГПа	Максимальная нагрузка на сжатие, МПа
1	26	24	0,2	397	21	770
2	40	38	12,2	120	16	349
3	45	44	14,9	107	9	281

По результатам проведенных испытаний показано, что при увеличении пористости существенно возрастает проницаемость. Величина модуля Юнга пеноматериалов с пористостью от 24 до 44% меняется от 9 до 21 ГПа, что соответствует требованиям биомеханической совместимости с костной тканью (1-30 ГПа). Прочностные характеристики снижаются с увеличением пористости, но остаются на достаточно высоком уровне (значительно выше, чем у кости).

Список литературы:

1. V. Brailovski, S. Prokoshkin, M. Gauthier, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Petrzhik, and M. Filonov, Bulk and porous metastable beta Ti-Nb-Zr(Ta) alloys for biomedical applications, Mater. Sci. Eng. C, 31, 2011, p. 643–657.
2. S. Miyazaki, H. Y. Kim, H. Hosoda, Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys, Mater. Sci. and Eng. A., 2006, v. 438-440, pp. 18-24.
3. Rivard, V. Brailovski, S. Dubinskiy, S. Prokoshkin. Fabrication, morphology and mechanical properties of Ti and metastable Ti-based alloy foams for biomedical applications. Mater. Sci. and Eng.: C 45 (2014) 421-433.
4. W. Niu, C. Bai, G. Qiu et al., Processing and properties of porous titanium using space holder technique, Mater. Sci. Eng A, 2009, v. 506, pp. 148-151.
5. Howard Eves, «Two Surprising Theorems on Cavalieri Congruence», The College Mathematics Journal, volume 22, number 2, March, 1991), pages 118-124.
6. Шереметьев В.А., Дубинский С.М., Икбаль М.А., 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.