

КРИТЕРИИ ВЫБОРА ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Метою роботи є дослідження систем легування титанових сплавів медичного призначення та аналіз впливу легуючих елементів на біосумісність, механічні та пружні властивості.

Титанові сплави широко застосовуються в ендопротезуванні протязі останніх 30 років. За цей час створено велику кількість різноманітних композицій на основі титану, але неповністю вирішено деякі важливі питання, пов'язані з біосумісністю, довговічністю та механічними властивостями цих сплавів. Беручи до уваги той факт, що технології виготовлення та обробки виробів для протезування довгий час залишаються без змін, одним із можливих способів поліпшення їх основних властивостей може бути ефективне легування.

Тому метою роботи є глибокий аналіз принципів легування титанових сплавів для ендопротезування, на основі якого розроблено рекомендації щодо оптимізації складів досліджуваних сплавів для покращення їх біосумісності та механічних властивостей для різних виробів та областей застосування.

Для цього в роботі досліджено основні критерії легування титанових сплавів медичного призначення та вплив легуючих елементів на їх основні властивості.

The main idea of this article is the analysis of alloying elements for medical-applied titanium alloys and investigation of the elements alloying effect on biocompatibility, mechanical and elastic properties.

Titanium alloys are widely used in endoprosthesis for last 30 years. During that time there was created a big amount of different titanium-based compositions, but some problems, connected with biocompatibility, longevity and mechanical properties of the alloys are still exist. Including the fact that production and treatment technologies for prostheses had not changed for a long time, effective alloying could be the one of the possible ways of main characteristics improvement.

That's why the aim of this work is the deep analysis of medical-applied titanium alloys alloying principles. The analysis allowed to develop some recommendations about optimization of alloying elements containment for increasing the main characteristics of medical-applied titanium alloys for different items and fields of application.

The main criteria of alloying for titanium-based medical-applied alloys are investigated.

Использование титановых сплавов в медицине человека интенсивно развивается на протяжении последних тридцати лет [1, 2]. Титан и его сплавы относятся к материалам с отличными показателями биосовместимости и биоинертности в сочетании с превосходными механическими свойствами [1 - 4]. Изучение титана и его сплавов как материалов для эндопротезирования достигло отличных результатов, доказывающих правомерность использования старых композиций и перспективность разработки новых.

Много внимания в вопросах разработки и улучшения биомедицинских сплавов титана уделяется проблеме эффективного легирования материалов, решение которой приводит к улучшению основных рабочих показателей исследуемых сплавов.

Решение задачи нахождения оптимальных составов медицинских титановых сплавов позволило бы существенно усовершенствовать большинство видов эндопротезов – уменьшить риск отторжения, повысить срок службы, регулировать механические свойства и т.д.

Важнейшим из всех параметров медицинских сплавов считается биосовместимость, которая непосредственно связана с коррозионной стойкостью [5]. С этой точки зрения, присутствие некоторых легирующих элементов в титановых сплавах является нежелательным. Ванадий в сплаве ВТ6, например, хоть он и был признан нетоксичным еще в 1986 году [5, 6], все-равно стараются не использовать из-за возможности его проникновения в организм через продукты трения пар эндопротезов (пара трения «бедренная кость – тазобедренный сустав»), когда может быть нарушена целостность оксидной пленки TiO₂. По этой причине во многих странах в 80-е годы проводились исследования по возможности создания и применения безванадиевых композиций [5, 7], которые привели к разработкам таких известных в наши дни сплавов как Ti-6Al-7Nb и Ti-5Al-2,5Fe.

По результатам некоторых исследований токсичность не только ванадия но также алюминия и железа находится под особым вниманием [1, 8-11]. Согласно [10], увеличение концентрации ионов алюминия в человеческом организме может приводит к болезни Альцгеймера, а в работе [11] упоминалось о нежелательности использования железа в роли легирующего элемента. Влияние железа на организм происходит на клеточном уровне, а именно – нарушает работу клеток, препятствует их делению и разрушает клеточные хромосомы при прямом контакте. Проблемы подобного рода и их решение являются основной движущей силой в вопросах развития новых материалов.

Таким образом, мы можем наблюдать весьма динамичное развитие исследований в вопросах биосовместимости титановых сплавов в контексте их химического состава. В результате этих исследований во всем мире, многие специалисты пришли к выводу о том, что самыми эффективными легирующими элементами, которые

не понижают биосовместимость титановых сплавов и являются безопасными для организма человека можно назвать Nb, Ta, Mo, Zr и Sn [5, 9, 11-14].

Вторым по важности вопросом для титановых медицинских сплавов является состояние механических свойств. Среди основных требований можно отметить низкий модуль упругости, высокую прочность и высокое сопротивление усталостному разрушению [9]. Твердость, прочность на сжатие, и другие свойства определяются исходя из вида изделия. Например, для стоматологического протезирования не столь важна прочность на разрыв, сколько твердость и прочность на сжатие, всевозможные крепежи для остеоинтеграции, например, должны обладать биосовместимостью и незаурядными механическими свойствами, а для материалов ножек бедренных компонентов эндопротеза тазобедренного сустава существуют особые требования: $\sigma_b \geq 800$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 500$ МПа, $\delta \geq 8\%$, $\sigma_{-1} \geq 400$ МПа. Среди всех титановых сплавов этим требованиям отвечают деформированные $(\alpha+\beta)$ -сплавы [5, 15], но, не так давно сформировалась тенденция широкого использования для целей эндопротезирования β -сплавов титана [9, 13]. Не мало важным дополнением стала потребность получения сплавов с низким модулем упругости, что связано с применением безцементной фиксации протезов. Для решения этой задачи также в большей степени подходят β -сплавы.

Все рассмотренные выше нетоксичные легирующие элементы являются либо β -стабилизаторами титана, либо нейтральными упрочнителями, поэтому можно судить о широких возможностях их использования в разных концентрационных интервалах. Тем не менее, регламентированные требования к эндопротезам заставляют нас изучать влияние рассматриваемых элементов на механические свойства сплавов.

В работе [16] описаны исследования, которые проводились с целью изучения эффекта от легирования титана следующими элементами: Nb, Ta, Zr, Sn и Pd. Для исследований применялись сплавы с разным содержанием указанных элементов. Опыты показали, что прочность сплавов линейно возрастает с увеличением содержания Zr и Sn, при чем, прочность сплава с содержанием Zr до 15% заметно не повышается, в то время как легирование оловом повышает прочность сплава уже при малых его содержаниях. Упрочняющий эффект от Nb и Ta оказался не значительным.

Влияние Nb и Ta на микроструктуру сплавов в отожженном состоянии также оказалось не значительным, в то время как добавки Zr и Sn способствовали появлению тонкой игольчатой структуры. В то же время известно, что в двойных сплавах Ti-Nb и Ti-Ta при содержаниях легирующего элемента свыше 10-20% структура может быть равноосной или игольчатой.

Это значит, что не только содержание определенного элемента в заданном количестве может определять то или иное свойство сплава, а скорее набор и пропорции всех легирующих элементов. Для выяснения принципов оптимального легирования исследуемых титановых сплавов проанализируем изменение механических свойств, начиная с некоторых двойных сплавов.

Существуют работы [9, 11, 17, 18], содержащие данные о свойствах медицинских сплавов двойных систем Ti-Mo, Ti-Ta, Ti-Nb и Ti-Sn, которые дают возможность отследить влияние этих легирующих элементов по отдельности. Как было сказано ранее, молибден, тантал и ниобий не особо упрочняют титан, зато способны заметно влиять на микроструктуру сплавов и их твердость, в зависимости от содержания. При этом максимальный эффект упрочнения следует ожидать от молибдена, а минимальный от тантала [16]. Тот факт, что сплавам двойных систем Ti-Mo, Ti-Ta, Ti-Nb и Ti-Sn присуще сочетание довольно высокой твердости, удовлетворительной прочности и хорошей биосовместимости, делает их привлекательными для рассмотрения в роли материалов стоматологического протезирования. К сожалению, в целях сравнения более полно возможно представить только данные о твердости сплавов (табл. 1). Достоверных значений других механических свойств для всех этих композиций найти не удалось. Что же касается системы Ti-Zr, то данных об использовании этих двойных сплавов найти не удалось.

Диаграммы состояния систем Ti-Mo, Ti-Ta и Ti-Nb весьма схожи, и все три элемента образуют с титаном бесконечный ряд твердых растворов замещения с неограниченной растворимостью одного элемента в другом.

Таблица 1

Твердость двойных сплавов систем Ti-Ta, Ti-Mo, Ti-Nb и Ti-Sn

Состав, масс. %	HV	Состав, масс. %	HV	Состав, масс. %	HV	Состав, масс. %	HV
Ti-5Ta	225	Ti-5Mo	325	Ti-5Nb	319	Ti-1Sn	250
Ti-10Ta	235	Ti-10Mo	345	Ti-10Nb	333	Ti-5Sn	255
Ti-15Ta	230	Ti-15Mo	325	Ti-15Nb	335	Ti-10Sn	270
Ti-20Ta	245	Ti-20Mo	275	Ti-20Nb	341	Ti-20Sn	320
Ti-25Ta	295	Ti-25Mo	280	Ti-25Nb	315	Ti-30Sn	355
Ti-30Ta	285	Ti-30Mo	290	Ti-30Nb	300	—	—
Ti-35Ta	280	Ti-35Mo	310	Ti-35Nb	275	—	—

Отсюда следует, что чем больше молибдена, тантала или ниобия будет в составе сплава, тем выше должны быть его механические свойства. Учитывая тот факт, что тантал – далеко не самый лучший и не самый дешевый упрочняющий элемент, можно прийти к выводу о нецелесообразности его использования с целью повышения прочности. Его роль, как и циркония, заключается скорее в изменении упругих и пластических характеристик материала [8]. В упомянутой ранее работе [16] тантал применялся в концентрациях до 4%, что подтверждает наши умозаключения о его использовании.

Такие элементы как Sn, Zr, Mo и Nb гораздо чаще применяют для легирования титана с целью его упрочнения, и довольно часто их используют вместе и в разных соотношениях. Для понимания роли каждого

елемента в создании свойств тройных сплавов проанализируем некоторые составы с фиксированным значением одного из элементов.

В работе [19] исследовались сплавы Ti-10Mo-xNb, где $x = 3, 6, 9$. В табл. 2 можно увидеть данные, по которым отслеживается закономерность влияния содержания ниобия на свойства сплавов. Так же стоит отметить, что во многокомпонентных медицинских сплавах титана молибден обычно присутствует в концентрациях до 5% масс., либо ровно 10 или 15% масс.

Таблица 2

Механические свойства сплавов Ti-10Mo-xNb, $x = 3, 6, 9$

Сплав	Ti-10Mo-3Nb	Ti-10Mo-6Nb	Ti-10Mo-9Nb
E, ГПа	105	122	120
HV	340	342	342

В термообработанном виде эти сплавы сравнимы по своим показателям с механическими свойствами в отожженном состоянии широко известного сплава BT6 ($\sigma_b=985$ МПа, E=115 ГПа).

Сплавы системы Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Zr-Sn рассматривались в работе [20] как суперэластичные сплавы, пригодные для медицинского применения. Данные в табл. 3 помогут оценить влияние содержания ниобия, циркония и олова на упругие характеристики сплавов указанных систем. Прочность всех приведенных сплавов находится в пределах 600-800 МПа. Также в табл. 4 приведены свойства (отожженное состояние) других сплавов системы Ti-Nb-Zr с несколько меньшим содержанием одного или нескольких легирующих элементов [21].

Таблица 3

Значение модуля упругости сплавов системы Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Zr-Sn

Сплав	E, ГПа	Сплав	E, ГПа
Ti-20Nb-4Zr	70	Ti-20Nb-4Zr-3,5Sn	72
Ti-20Nb-8Zr	68	Ti-20Nb-4Zr-7,5Sn	68
Ti-20Nb-12Zr	62	Ti-20Nb-4Zr-11,5Sn	56
Ti-24Nb-4Zr	66	Ti-22Nb-4Zr-3,5Sn	70
Ti-24Nb-8Zr	62	Ti-22Nb-4Zr-7,5Sn	62
Ti-24Nb-12Zr	53	Ti-22Nb-4Zr-11,5Sn	63
Ti-28Nb-4Zr	63	Ti-24Nb-4Zr-3,5Sn	63
Ti-28Nb-8Zr	56	Ti-24Nb-4Zr-7,5Sn	46
Ti-28Nb-12Zr	52	Ti-24Nb-4Zr-11,5Sn	72
Ti-32Nb-4Zr	64	Ti-26Nb-4Zr-3,5Sn	66
Ti-32Nb-8Zr	60	Ti-26Nb-4Zr-7,5Sn	48
Ti-32Nb-12Zr	58	Ti-26Nb-4Zr-11,5Sn	71

Сплавы тройной системы с содержанием 24-28 масс.% Nb и 12 масс. % Zr, как видим, имеют наилучшие упругие свойства. Для четырехкомпонентных сплавов лучшими композициями можно считать 24-26 масс.% Nb, 4 масс. % Zr и 7,5 масс.% Sn. В после термообработки эти сплавы способны иметь прочность в пределах $\sigma_b=1000...1200$ МПа. Дополнительно повышать прочность сплавов титана можно увеличивая содержания в них кислорода и азота.

Таблица 4

Механические свойства некоторых серийных сплавов системы Ti-Nb-Zr

Сплав	Ti-8Nb-13Zr	Ti-13Nb-13Zr	Ti-18Nb-13Zr	Ti-41,1Nb-7,1Zr
σ_b , МПа	763	870	698	499
E, ГПа	88	62	70	65

Как и в случае с предыдущими сплавами, свойства сплавов, приведенных в таблице 4, значительно улучшаются после термообработки. Для сплава Ti-13Nb-13Zr прочность доходит до значений $\sigma_b=1200...1300$ МПа, при одновременном увеличении модуля упругости до 77-79 ГПа.

Анализ литературных источников, проведенный в работе, позволяет сделать следующие выводы о том, какое легирование для титановых сплавов медицинского назначения можно считать эффективным, зависимо от типа изделия и области применения.

1. Для титановых сплавов, которые используются в эндопротезировании необходимо использовать в качестве легирующих элементов Zr, Nb, Mo, Ta и Sn. Это позволит обеспечить сплавам наивысшую биологическую совместимость. Такое легирование также соответствует тенденции разработки и использования в протезировании β -сплавов титана.

2. Для двойных систем Ti-Me, где Me – Zr, Nb, Mo, Ta или Sn характерна высокая твердость и довольно низкие значения модуля упругости: 60-120 ГПа.

3. В трёх- и четырехкомпонентных системах молибден и ниобий не влияют на твердость, но понижают модуль упругости, особенно если сплавы предать пластической деформации. Цирконий и тантал снижают модуль упругости. При этом тантал снижает модуль упругости больше циркония и имеет меньший упрочняющий эффект.

4. Наилучшим упрочняющим элементом для титановых сплавов является олово, особенно в сочетании с ниобием и цирконием. Сплавы Ti-(24-26)Nb-(7-8Sn)-4Zr отличаются наименьшими значениями модуля упругости (42-48 ГПа) и отличными показателями прочности (~1100 МПа).

5. В работе исследовано влияние нетоксичных легирующих элементов на основные механические свойства медицинских титановых сплавов. Проведен анализ двух-, трех- и четырехкомпонентных сплавов, который дает возможность прогнозировать механические свойства, в зависимости от того, сколько и каких компонентов используется для легирования.

Список литературы

1. A. Vadiradj, M. Kamaradj. Fretting fatigue behavior of surface modified biomedical titanium alloys// Transactions of the Indian Institute of Metals. – Vol. 63, issues 2-3. – april-june 2010. – p. 217-223.
2. K. Muller, E. Valentine-Thon. Hypersensitivity to titanium: Clinical and laboratory evidence// Neuroendocrinology Letters. – Vol. 27, 2006. – p. 31-35.
3. Casting better bones: almost routine today, surgically-implanted castings are regularly replacing knee, hip and shoulder joints with amazing results //Modern Casting. – 2003. - #2. – pp. 29-32
4. Металлы. Справочник/ под ред. Майкла Бауччио.– С. Питербург. – 1998. – 614 с.
5. А.А. Ильин, С.В. Скворцова, А.М. Момонов, В.Н. Карпов. Применение материалов на основе титана для изготовления медицинских имплантатов// Металлы. – №3. – 2002. – с. 97-104
6. Титан: Совместное издание программы ООН по окружающей среде: пер. с англ. М.: Медицина, 1986.
7. Okazaki Y., Sshimura E. Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and biocompatibility of new Ti alloys without V for medical implants // Proc. 9th World conf. of titanium. St. Peterburg. – 1999. – p. 1135-1150
8. Silva H.M., Schnedek S.G., Neto C.M. Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications// Materials Science and Engineering C. – #24 (5). – 2004. – p. 679-682.
9. Xu Li-juan, Xiao Shu-long, Tian Jing, Chen Yu-yong, Huang Yu-dong. Microstructure and dry wear properties of Ti-Nb alloys for dental prostheses// Transactions of nonferrous metals Society of China. – 2009. – #19. – p. 639-644.
10. Wang K. The use of titanium for medical applications in USA// Material Science and Engineering. – 1996. – vol. 213. – p. 134-137
11. Jiří Kudrman, Jiří Fousek, Vítězslav Březina, Radka Míková, Jaroslav Veselý. Titanium Alloys for Implants in Medicine// Kovove Mater. – 2007. – vol. 45. – # 4. – p. 199-208.
12. Kikuchi M., Takada Y., Kiyosu E., and others. Mechanical properties and microstructures of cast Ti-Cu alloys// Dental materials. – 2003. – # 19 (3). – p. 174-181.
13. Ho W. F., Ju C. P., Chern Lin J. H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys// Biomaterials. – 1999. – # 20 (22). – p. 2115-2122.
14. M. Balazic, J. Kopac, M. J. Jackson, W. Ahmed. Review. Titanium and titanium alloy applications in medicine// International Journal of Nano and Biomaterials. – # 1. – 2007. – p. 3-34.
15. International standard. ISO. 5832.
16. Yoshimitsu Okazaki, Yoshimasa Ito, Atsuo Ito, Tetsuya Tateshi. Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants// Materials transactions JIM. – Vol 34. – #12. – 1993. – p. 1217-1222.
17. Mitsuo Niinomi. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications// Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. –Vol. 1, Issue 1. – Jan 2008. – p. 30-42.
18. Hsueh Chuan-Hsu, His-Chen Lin, Shih Ching Wu, Yu-Sheng Hong, Wen Fu Ho. Microstructure and grindability of as-cast Ti-Sn alloys// J. Mater. Sci. – # 45. – 2010. – p. 1830-1836.
19. Sinara Borborema Gabriel, Jean Dille, Carlos Angelo Nunes, Gloria de Almeida Soares. The effect of niobium content on the hardness and elastic modulus of heat-treated Ti-10Mo-xNb alloys// Materials research. – #13 (3). – 2010. – p. 333-337.
20. Unaited States patent US 7722805 B2, 25.05.2010
21. S. Shneider, S.G. Shneider, H.M. da Silva, C. de Moura Neto. Study of the Non-Linear Stress-Strain Behavior in Ti-Nb-Zr Alloys// Materials Research. – Vol. 8. – No. 4. – 2005. – p. 435-438.