

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Научный доклад
по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

**Разработка технологии получения композиционных материалов на основе
титановых сплавов с биосовместимыми покрытиями**

Направление подготовки: 22.06.01 Технологии материалов

Направленность подготовки Порошковая металлургия и композиционные материалы

Научная специальность 05.16.06 Порошковая металлургия и композиционные материалы

Отрасль науки Технические науки

Аспирант



Смирнов Максим Александрович

Научный руководитель:

Д.т.н., чл.-корр. РАН



Колмаков Алексей Георгиевич

Москва 2020 г.

Введение

В настоящее время разработка и создание композиционных материалов, обладающих требуемым комплексом свойств, сочетающим характеристики материала основы (подложки) с преимуществами тонких поверхностных слоев, является перспективным направлением и поддерживается ведущими странами мира, так как в современной медицинской практике для замены поврежденных или дефектных участков ткани широко используются имплантаты из титана или титановых сплавов. Но, применение имплантатов со значительным различием физико-химических и механических свойств костной ткани и сплава, вызывает активное отторжение у организма человека и, как следствие, дальнейшее осложнение в лечении. Чтобы уменьшить отрицательное влияние таких факторов необходимо создать между имплантом и костью переходную зону, которая может иметь прочную связь с материалом имплантата, а также приемлемую для организма макро и микроструктуру. Такая зона должна быть получена в виде покрытия, имеющего развитую морфологию и определенную пористость для более эффективной приживляемости имплантатов. Такие материалы имеют уникальные комбинации необходимых свойств, и поэтому находят применение в многочисленных областях промышленности и жизнедеятельности. Тем не менее, практика имплантации в ортопедии и травматологии требует дифференцированного подхода, учитывающего тип костной ткани и характер травмы, возрастные и иные особенности пациента, планируемую длительность лечения, цели и срок введения имплантата. Таким образом, актуальной является задача целенаправленного регулирования физико-химических свойств покрытия для выполнения конкретных функций. Сочетание биохимических свойств покрытия и физико-механические свойства титана и сплавов на его основе в одном изделии является перспективным решением проблемы создания биосовместимых биоинженерных конструкций для медицинских имплантатов. Необходима разработка эффективных способов формирования на металлических имплантатах поверхностного полимерного слоя, обладающего требуемыми биомеханическими и биологическими свойствами.

Актуальность проблемы

Титановые сплавы получили широкую область применения в различных отраслях промышленности, в частности, для аддитивного производства. Так, например, сферические порошки титановых сплавов считаются наиболее перспективными с точки зрения создания из них изделий аддитивными методами, особенно это актуально для медицинских применений. В настоящее время все большее число имплантатов и протезов создается с помощью аддитивных методов. Важными характеристиками таких изделий являются высокие механические свойства при низкой массе и биосовместимости. Однако, несмотря на большое разнообразие титановых сплавов и их модификаций, отличающихся конструктивными особенностями, почти никто не может обеспечить окончательное устранение такой проблемы как полноценная остеоинтеграция имплантата в организм либо из-за наличия токсичных элементов в составе (как, например, Ni, в составе сплава TiNi), либо из-за отсутствия сверхупругости, эффекта памяти формы и большого различия в показателях прочности и пластичности между сплавом и костной тканью.

Перспективным решением данной проблемы является использование сплава Ti-Nb-Ta-Zr, так как данный сплав наиболее близок по механическому поведению к костной ткани. Главными преимуществами таких сплавов, с точки зрения медицинского применения,

являются более высокая биомеханическая совместимость (более низкий модуль Юнга) по сравнению с титаном и его обычными сплавами и более высокая биохимическая совместимость (отсутствие токсичного никеля и низкобиосовместимых ванадия и алюминия).

Цель работы

Целью работы является разработка технологии получения композиционных материалов на основе титанового сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr с биосовместимым биodeградируемым полимерным покрытием.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Разработать технологию получения проволоки сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr.
2. Провести исследования структуры, механических, физико-химических и биологических свойств сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr.
3. Изучить особенности получения биodeградируемых полимерных пленок.
4. Определить наиболее благоприятные технологические параметры получения композиционного материала с основой из титанового сплава с полимерным биodeградируемым покрытием.

1. Анализ материалов для медицинских применений

1.1. Бета - титановые сплавы

Среди металлических материалов сплавы Ti вызывают большой интерес для различных применений, особенно в медицине, благодаря их относительно низкой плотности, превосходной биосовместимости, лучшим механическим характеристикам, низким модулям Юнга и превосходным электрохимическим свойствам. Сплавы β -титана привлекли внимание благодаря своим потенциальным превосходным формообразующим характеристикам, ожидаемым от их ОЦК структуры. Более того, они предложили возможность холодной деформации в относительно мягком состоянии β -фазы с последующим старением. Однако высокое содержание β -стабилизатора вызывало проблемы как с процессами плавления (множественные стадии плавления), так и с затвердеванием слитков (сегрегация), в дополнение к увеличению плотности (например, $\geq 5,0$ г / см³).

Большое внимание привлекли исследования по оценке влияния содержания тантала на функциональные свойства сплавов системы Ti-Nb-Ta-Zr.

При этом сплавы, содержащие 10 и менее % Ta, состоят из β -фазы и ω -фазы, в то время как сплавы, содержащие более 10 % Ta, состоят только из β -фазы. При этом наиболее совершенные сверхупругие свойства демонстрируют сплавы Ti-30Nb-(5-10)Ta-5Zr, в то время, как сплавы с более высоким содержанием тантала теряют склонность к сверхупругому поведению.

Сплав Ti-Nb-Ta-Zr преопределен для биомедицинского использования также из-за низкого выделения металла *in vitro*, что является преимуществом, особенно для долгосрочных имплантатов. С другой стороны, существенным недостатком этого сплава является его низкая прочность. Несмотря на то, что и Zr, и Ta обеспечивают некоторое упрочнение раствора по сравнению с бинарными сплавами Ti-Nb, предел прочности при растяжении

достигает всего 550 МПа. Основной проблемой для применения этого сплава для изготовления больших суставных имплантатов является повышение его прочности.

1.2. Биосовместимые покрытия

Поскольку биоматериал взаимодействует с биологической средой для замены или улучшения органа или другой функции организма, характеристики и биосовместимость биоматериала или медицинского устройства сильно зависят от взаимодействий между поверхностью биоматериала и его физиологической средой.

Биосовместимость биоматериалов может быть изучена путем измерения угла смачивания для характеристики адгезии клеток к биоматериалу. При измерении углов смачивания на шероховатых поверхностях биоматериала следует учитывать шероховатость поверхности. Определенный уровень пористости является преимуществом для остеоинтеграции, поэтому измерение углов смачивания с поправкой на шероховатость позволяет разделить влияние шероховатости на значения угла смачивания. Адгезия клеток к поверхности биоматериала также может быть одним из основных факторов, опосредующим его биосовместимость и интеграцию.

Помимо обеспечения биосовместимости, идеальный имплант также должен обеспечивать надлежащую интеграцию имплантата в тело пациента. Только при достаточном уровне остеоинтеграции можно обеспечить надлежащую фиксацию для удержания имплантата, снижая вероятность расшатывания имплантата и увеличивая его послеоперационный успех. Разработка биоактивных покрытий для имплантатов может улучшить биосовместимость и долгосрочную работу имплантатов.

Одним из видов биосовместимых покрытий являются полимеры - это категория материалов, которая представляет большой интерес для поверхностных покрытий для биомедицинских и биологических применений. Полимеры не только демонстрируют хорошую биосовместимость, они также обеспечивают доставку лекарств, их можно легко модифицировать на поверхности, и они могут со временем растворяться, когда они больше не нужны.

- **Полилактид** - представляет собой биоразлагаемый гидролизуемый алифатический полукристаллический полиэфир, полученный в результате прямой реакции конденсации его мономера, молочной кислоты, в качестве олигомера, с последующей полимеризацией с раскрытием кольца димера циклического лактида. Полилактид имеет низкую максимальную температуру непрерывного использования и обладает высокой поверхностной энергией.

2. Материалы и методики исследований

2.1. Технология получения Ti-Nb-Ta-Zr

Для исследований в данной работе были выбран сплав следующего состава Ti-30Nb-10Ta-5Zr.

В качестве шихтовых материалов использовались йодидный титан, йодидный цирконий, технически чистый ниобий и технически чистый тантал (таблица 1).

Таблица 1. 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

Получение тонкой проволоки Ti-Nb-Ta-Zr происходит в несколько этапов (рис. 1)

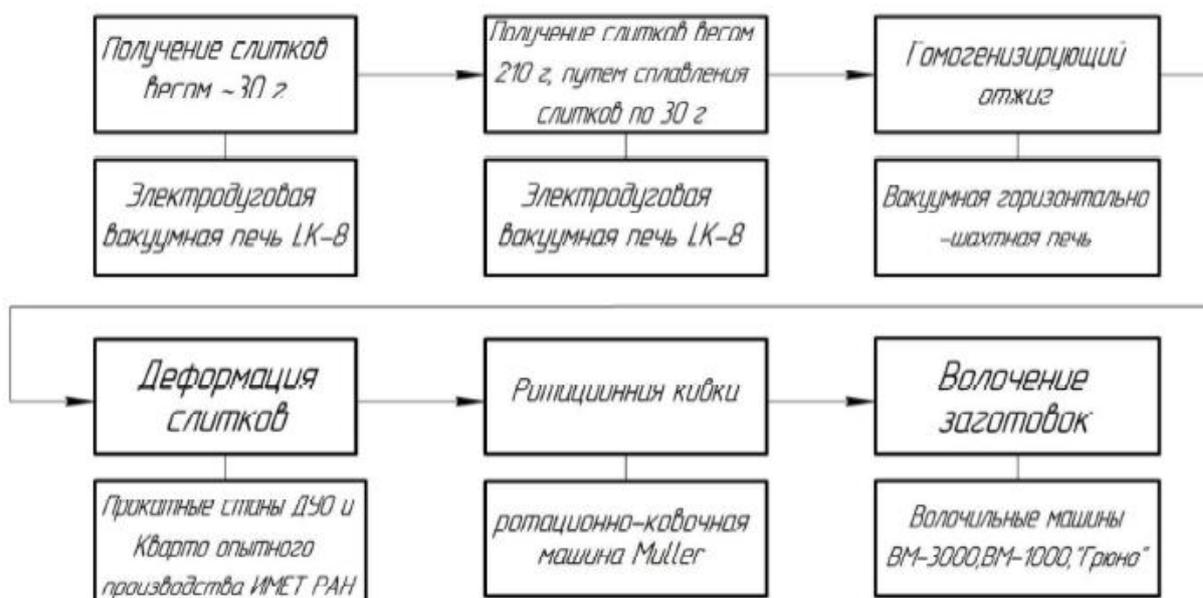


Рисунок 1. Стадии получения тонкой проволоки

На первом этапе получают небольшие слитки. Плавка навесок проводилась в электродуговой вакуумной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом LK8 фирмы LEYBOLD-HERAEUS (Германия). Навески помещались в медный водоохлаждаемый кристаллизатор, после чего рабочая камера герметично закрывалась и вакуумировалась до давления $1 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст. После этого в камеру напускался аргон до давления 2 атм.

В процессе первых 2-3 переплавов получали единый слиток. Форма слитка-двояковыпуклая линза, диаметр 25-30 мм, высота- 10-15 мм. Последующие переплавы направлены на получение равномерного химического состава по всему объему слитка. Длительность каждой плавки одного слитка 1-1,5 мин. Перед плавкой слитка расплавлялся геттер. В качестве геттера использовался слиток йодидного циркония массой 15-20 г.

Далее в этих условиях полученные слитки сплавляются в единый слиток весом 60г за 2 переплава. Конечный слиток имел длину 60-70 мм, ширину 20-25 мм, высоту 10-12 мм.

Стоит отметить, что повышение концентрации тантала способствует укрупнению дендритов, в то время как сопутствующее повышение концентрации ниобия этот рост сдерживает.

Далее проводится гомогенизирующий отжиг полученных слитков. Отжиг осуществляется в вакуумной печи СШВЗ-1.2,5/25-ИЗ. Слитки, переплавленные 7 раз,

дополнительно отжигали в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. при температуре 600°C или 900°C в течении 12 ч. Термообработка проводилась с целью исследования зернообразования в слитках, которые изначально должны формироваться с дендритной структурой.

Деформация слитков (прокатка) проводилась на реверсивном стане ДУО-300 на воздухе до сечения 10×10 мм². Заготовки подогревали на воздухе до температуры 600°C . Нагрев осуществлялся непосредственно перед деформацией в печи KYLS 20.18.40/10 фирмы HANS BEIMLER. Максимальная температура - 1350°C . Прокатный стан с диаметром бочки 300 мм и шириной 250 мм предназначен для прокатки заготовок до требуемой толщины.

Сущность процесса прокатки заключается в том, что заготовка обжимается (сдавливается), проходя в зазор между вращающимися валками, при этом, она уменьшается в своем поперечном сечении и увеличивается в длину. Форма поперечного сечения называется профилем. Процесс прокатки обеспечивается силами трения между вращающимся инструментом и заготовкой, благодаря которым заготовка перемещается в зазоре между валками, одновременно деформируясь. В момент захвата металла со стороны каждого валка действуют на металл две силы: нормальная сила N и касательная сила трения T .

Отжиг прутков осуществлялся в проходной трубчатой электропечи ПТС-2000-40-1200 фирмы ООО "Лори-Термо". Размеры рабочего пространства: диаметр - 40 мм; длина - 2000 мм. Максимальная рабочая температура печи 1200°C . Проходная электропечь подключается к трехфазной сети 380В и имеет один контур управления нагревом. Мощность 15кВт, ток- 23 А.

Ротационная ковка заготовок последовательно проводилась на радиальных ковочных машинах В2129.02, В2127.01, В2123.01 (Россия) с последовательной сменой бойков. Подогрев заготовок на воздухе непосредственно перед деформацией осуществлялся в печи ПТС-2000-40-1200 (Россия).

Поэтапная технология ротационнойковки:

1. Переход на В2129.02. Подогрев заготовок до 600° . Диаметры последовательно сменяющихся бойков: 13; 12; 11; 10; 9; 8; 7,2; 6,5; 5,8; 5; 4,7; 4,25. Конечный диаметр заготовки 4 мм.
2. Переход на В2127.01. Диаметры бойков: 3,8; 3,4. Подогрев 600°C . Конечный диаметр заготовки 3 мм.
3. Переход на В2123.01. Диаметры бойков: 3; 2,7; 2,45; 2,2; 2,0; 1,6. Подогрев 600°C на воздухе. Конечный диаметр заготовки 2 мм. Отжиг в течении 10 мин при 600°C на воздухе.

Волочение проволоки проводили до диаметра 280 мкм. волочение производилось на машине С7328/ZF фирмы «THE NORTHWEST MACHIBE CO.LTD» (Китай). Волочение проходило на воздухе. В качестве смазки использовался аквадаг.

Поэтапная технология волочения сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr:

1. Волочение до диаметра 0,4 мм на С7328/ZF.
2. Подогрев проволоки до 150°C . Подогрев фильеры до 150°C . Скорость волочения 2-6 м/мин. Шаг диаметра фильер 0,1 мм. Волочение до диаметра 1 мм. Нагрев до 600°C , выдержка в течении 10 мин и закалка в аквадаг.
3. Волочение до диаметра 0,28 мм на UDZWGW 100/8.

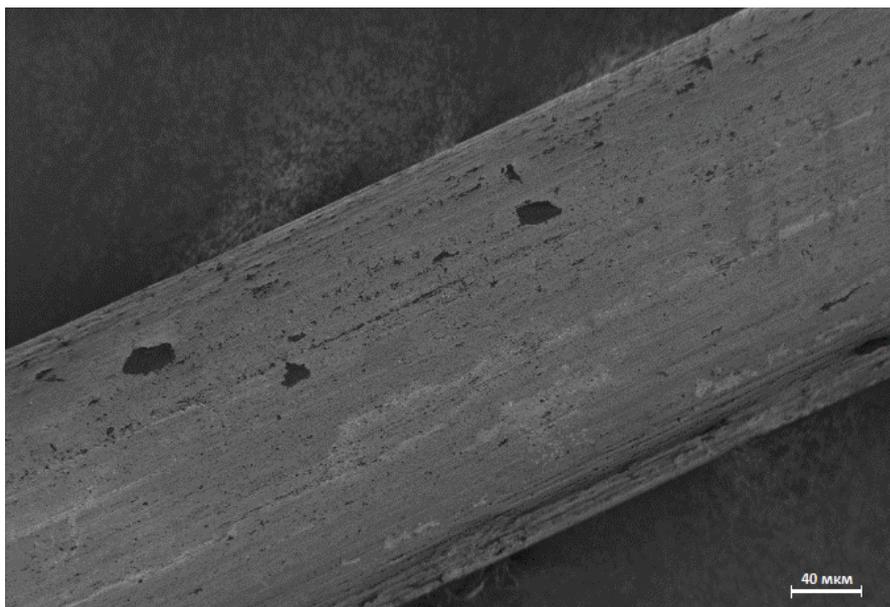


Рисунок 2. Проволоки из сплава Ti-Nb-Ta-Zr: проволока диаметром 280 мкм

Проволоку также подвергали термической обработке, в т.ч. уже на конечном диаметре с целью стабилизации структуры и свойств материала. Процедуру также проводили в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. при температуре 600°C в течении 12 ч.

2.2. Механическая обработка поверхности

Механическая обработка поверхности исследуемого сплава проводилась с целью определения её влияния на механические свойства полученной проволоки. Устранение загрязнений и различных дефектов, образовавшихся в ходе получения проволоки, должно привести к повышению механических свойств. Так же многими исследователями было отмечено повышение коррозионной стойкости и, как следствие, биосовместимости Ti-Nb-Ta-Zr за счет улучшения качества поверхности.

Механическая обработка производилась путем последовательной шлифовки проволоки вдоль её оси наждачной бумагой зернистостью от 180 до 1000 grit и конечной обработке постой Гои до зеркальной поверхности.

2.3. Исследование структуры и её свойств

В данной работе исследовались образцы Ti-Nb-Ta-Zr – проволока диаметром 280 мкм и тонкие пластины, толщиной 2 мм с целью изучения микроструктуры в исходном состоянии, после термической обработки. Образцы помещались в специальную пластиковую цилиндрическую форму, диаметром 40 мм, а затем заливались самотвердеющей пластмассой Протакрил-М, которая представляет собой композицию акриловой группы холодного отверждения типа «порошок-жидкость».

После получения шлифов, проводились исследования микроструктуры с помощью светового с сканирующего электронного микроскопа. Исследовали статические свойства полученного материала (Предел текучести (физический и условный), предел пропорциональности (условный) и временное сопротивление. Проводили рентгеноструктурное исследование и исследование плотности. Были также проведены калометрические и дилатометрические анализы материала.

2.3.1. Исследование биodeградации

Для оценки поведения полимера в организме, были проведены исследования по биodeградации. Исследования проводили при различных рН среды, имитирующие различные жидкости организма. Так, при рН = 5.8 имитируется жидкость нижней части кишечника, при рН = 7 имитируется кровь организма, а при рН = 9 имитируется жидкость толстой кишки. Биodeградацию пленок определяли по потере массы. Образцы, в контрольный момент времени, извлекались из буферных растворов, промывались в дистиллированной воде и высушивались в течении двух суток при $T = 37^{\circ}\text{C}$.

2.3.2. Биологическая совместимость

Диплоидные дермальные фибробласты человека выращивали в смеси питательных сред DMEM/F12 (Биолот, Россия) с добавлением 10% эмбриональной сыворотки крупного рогатого скота (Gibco, США), при 37°C в условиях 5% содержания CO_2 в воздухе. В экспериментах использовались клетки 3-4 пассажей.

Для анализа цитотоксичности клетки высевали в 12-ти луночные культуральные планшеты в концентрации $1,5 \times 10^4$ клеток/ cm^2 . Через 5 часов от момента посева к клеткам были добавлены образцы материалов ($n=4$). Цитотоксичность оценивали по отношению количества живых клеток в опытных и контрольных (без добавок образцов) культурах после 72 часов культивирования от момента добавления агентов. Для этого питательную среду и исследуемые образцы из лунок удаляли. Клетки промывали фосфатным буфером и окрашивали, добавляя 0,2% раствор кристаллического фиолетового в 20% этаноле на 10 мин. После этого клетки промывали, добавляли 1% раствор додецила сульфата натрия для того, чтобы лизировать клетки, и измеряли оптическую плотность при 560 нм, используя планшетный спектрофотометр (Infinite F200, Tecan). Лунки, инкубированные с ростовой средой без клеток, обрабатывались таким же образом и использовались для определения фоновой оптической плотности. Цитотоксический эффект оценивали по отношению разности между оптической плотностью в опыте и фоном к разности между оптической плотностью в контроле и фоном.

2.4. Технология создания модельных покрытий-пленок поли(гликолид-лактида)

Поли(гликолид-лактид) растворим в большинстве растворителей, в том числе хлорсодержащих растворителях, тетрагидрофуране, ацетоне, этилацетате. В работе в качестве растворителя был выбран хлороформ. В сравнении с другими растворителями в нем наблюдается более высокая степень растворения используемых полимеров даже при комнатной температуре. При этом предполагается, что в процессе получения полимерных покрытий он будет полностью испаряться, не оставляя негативного биологического воздействия в конечном изделии.

Варьируя концентрации полимеров в растворителе возможно контролировать толщину пленки, а значит, и время резорбции.

В качестве исходных и вспомогательных материалов для получения пленок полилактида и поли(гликолид-лактида) использовали следующие реактивы:

- 1) Поли(гликолид-D,L-лактид) мольное соотношение 30/70 (45 кДа, ООО "МЕДИН-Н, Россия)
- 3) Поли(гликолид-D,L-лактид) мольное соотношение 30/70 (180 кДа, ООО "МЕДИН-Н, Россия)

4) Хлороформ (ОСЧ, поставщик ООО «Компонент-Реактив», Россия).

Полученным образцы представлены в таблице 2:

Таблица 2. Шифры образцов модельных покрытий – пленок

Полимер	Молекулярная масса, кДа	Концентрация, г на 100 мл хлороформа
Поли(гликолид-DL-лактид) 30/70	45	3
Поли(гликолид-DL-лактид) 30/70	180	3

2.5. Получение композиционного материала

Композиционный материал из сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr с биоразлагаемым поверхностным слоем на основе поли(гликолид-лактида) различной молекулярной массы получали по следующей схеме: хлороформ объемом 200 мл помещается в колбу объемом 500 мл и нагревается до 80 °С на магнитной мешалке, 2 г поли(гликолид-лактида) растворяют до гомогенного состояния в хлороформе при 80 °С в течение 1 часа при постоянном перемешивании с помощью электронной верхнеприводной мешалки. При температуре раствора 30 °С; полученный однородный раствор методом окунания со скоростью погружения и извлечения 5 мм/с наносился на проволоку из сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr диаметром 280 мкм после финальной обработки, промывки в спирте, дистиллированной воде и сушки. Полученные образцы ставят сушиться в термостате при температуре 37°С в течение 48 часов.

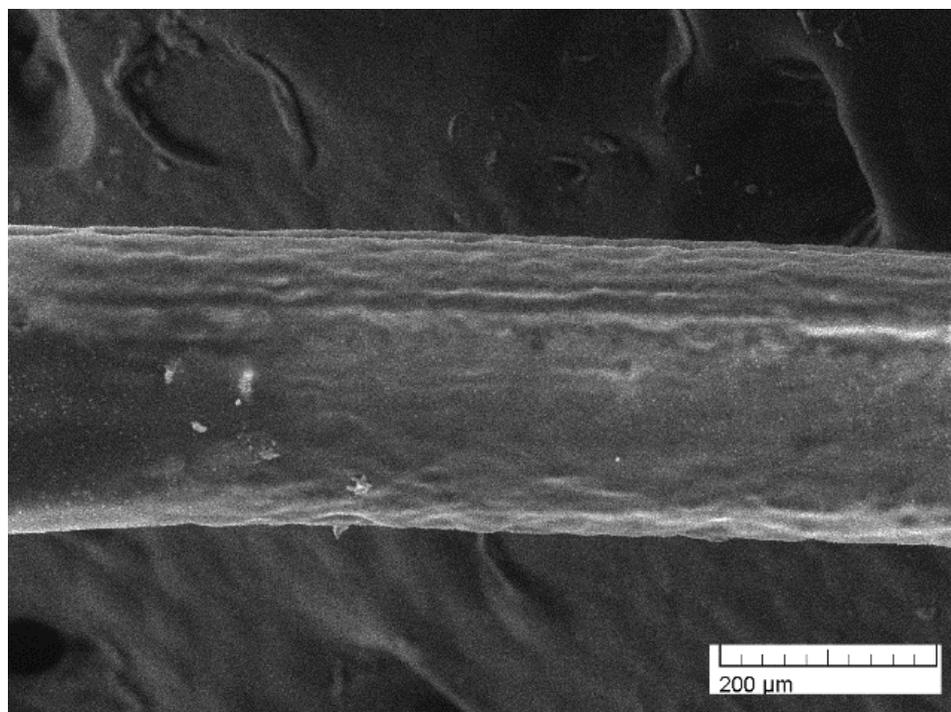


Рисунок 3. Изображение СЭМ Композиционный материал из сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr с биоразлагаемым поверхностным слоем на основе ПГЛА 30/70 (молекулярной массы: 180 кДа)

Структура поверхности композита однородная, плотная, без значительных дефектов. Основа композиционных материалов – проволока из сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr – покрыта целиком. Толщина полученного поверхностного полимерного слоя составила порядка 30-40 мкм.

3. Исследование проволоки сплава Ti-30Nb-10Ta-Zr

3.1. Структура сплава

У сплавов после выплавки имеется дендритная структура, характерная для сплавов, полученных литьем. Видны оси 1-ого, 2-ого и 3-его порядков.

Пластическая деформация слитков проходила с подогревом и отжигом до 600° на воздухе, но границы зерен не протравливаются при микроструктурном анализе, что свидетельствует об отсутствии рекристаллизации в сплавах всех составов. Таким образом в результате пластической деформации, возможно, получена проволока с наноструктурой.

Морфология поверхности проволоки сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr представлена на рисунке 4. Отмечена высокая шероховатость и неоднородность. Представляло интерес изучить структуру поверхности в отличающихся друг от друга и при этом регулярно повторяющихся областях.

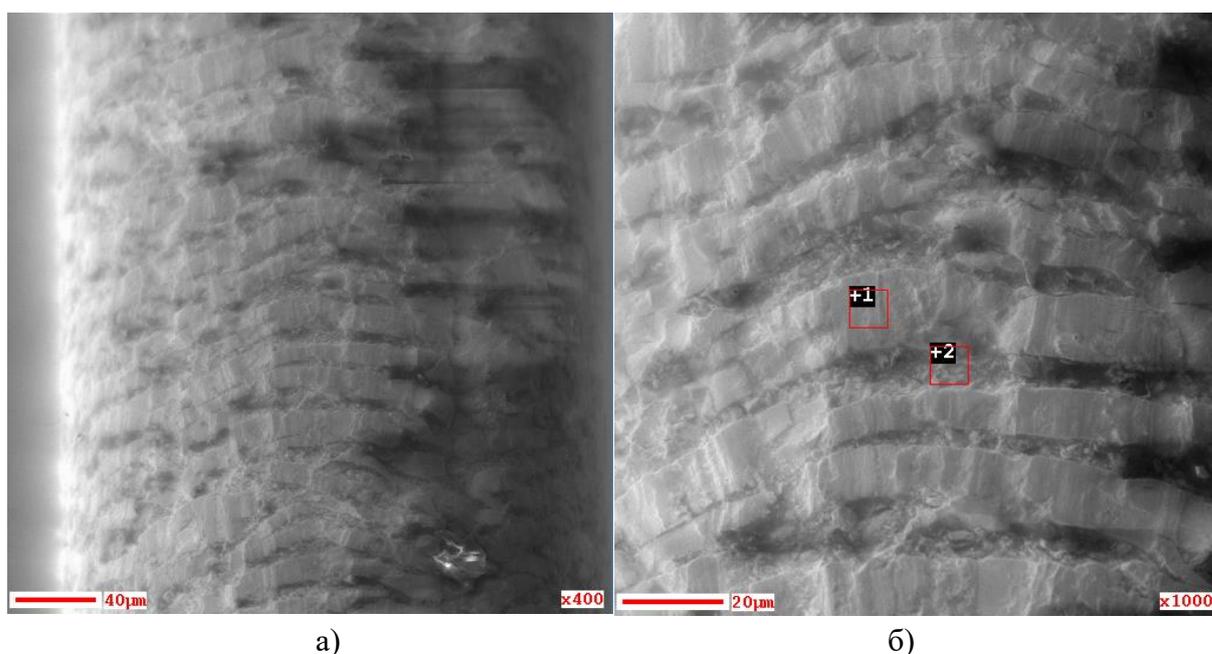


Рисунок 4. Поверхность проволоки сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr (а); области химического анализа (б)

Состав поверхности проволоки отличается – наблюдаются участки с высоким содержанием углерода, предположительно оставшегося после волочения (использовалась углерод-содержащая смазка) и припекшийся во время многочисленных отжигов. В других участках наблюдается высокое содержание кислорода, что вполне закономерно – титана и тантал активно адсорбируют этот элемент, образуя оксиды, и почти любой новой поверхности свойственно их формирование.

Сплав обладает серо-металлическим цветом, однородным по поверхности и объемному сечению.

Согласно исследованным данным, трехкратный переплав слитков уже позволяет получить достаточно гомогенный химический состав, но для дальнейшей выплавки слитков решено использовать семикратный переплав. Масса слитков не сильно повлияла на однородность распределения элементов по сечению. Для дальнейшей выплавки слитков решено делать двадцатиграммовые навески.

Заметно довольно равномерное распределение элементов по объему слитков, а также хорошее совпадение полученных величин концентраций металлов в сплаве с расчетными величинами, ожидаемыми на основании подобранных навесок шихтовых материалов. Отмечено, что равномерная структура получена для всех составов, до и после гомогенизирующего отжига. Был сделан вывод, что разработанная технология получения и обработки слитков успешно способствует выполнению поставленной перед ней задачи.

Слиткам присуща дендритная структура, характерная для сплавов, полученных литьем. Видны оси 1-ого, 2-ого и 3-его порядков. При этом ниобий и цирконий распределены равномерно по всему объему образцов, тантал сконцентрирован в самих дендритах, титан преимущественно находится в областях между осями дендрита, но встречается и в нем. Рентгеновская дифрактометрия свидетельствует, что элементы сплава не распределены в нем отдельными фрагментами, а соединены в единую структуру

Оптимальная температура отжига сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr отмечена в диапазоне от 600 до 900°C.

Пластическая деформация слитков проходила с подогревом и отжигом до 600° на воздухе, но границы зерен не протравливаются при микроструктурном анализе, что свидетельствует об отсутствии рекристаллизации. Возможно формирование наноструктуры.

Морфология проволок любого состава после волочения проявляет высокую неоднородность, в т.ч. перемежаются 2 типа поверхности различного состава – наблюдаются участки с высоким содержанием углерода, предположительно оставшегося после волочения (использовалась углерод-содержащая смазка) и припекшийся во время многочисленных отжигов, и с высоким содержанием кислорода.

После шлифовки поверхности возрастает ее однородность

Плотность сплавов значительно превосходит плотность чистого титана в связи с введением в состав более «тяжелых» по сравнению с титаном элементов ниобия и тантала (наибольший вклад, закономерно оказывает тантал).

По полученным данным можно сделать вывод, что в составе Ti-30Nb-10Ta-5Zr имеется в исследуемом диапазоне температур два фазовых перехода: первый начинается при температуре немногим ниже 600 °С, второй – около 700 °С. Температуры фазовых переходов отличаются у каждого сплава незначительно.

3.2. Механические свойства

Исследование прочности при растяжении проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. Начальную расчетную длину измеряли с погрешностью $\pm 0,1$ мм. Начальный диаметр измеряли с погрешностью $\pm 0,001$ мм. Определялись значения условного предела текучести $\sigma_{0,2}$, предела прочности σ_b и модуль Юнга δ .

Усредненные результаты испытаний приведены в таблице 3

Таблица 3. Механические свойства сплавов без отжига и с отжигами при разных температурах

Сплав	Предел текучести	Предел прочности	Модуль Юнга
	(МПа)	(МПа)	(GPa)
Ti-30Nb-10Ta-5Zr	После волочения		
	603 ± 3	713 ± 5	46 ± 2
	Отжиг 600С, 20минут, вакуум		
	616 ± 2	675 ± 6	53 ± 1
	Отжиг 700С, 20минут, вакуум		
	537 ± 6	596 ± 8	45 ± 3
	Отжиг 800С, 20минут, вакуум		
674 ± 3	767 ± 4	49 ± 1	

На основании полученных данных можно сделать вывод, что условный предел текучести на образцах не ниже 537 МПа, прочность при растяжении до 596 МПа и модуль Юнга 45 ГПа. Сплав обладает высокими механическими характеристиками, а также низким модулем Юнга. Сплав проявляет высокую стойкость к воздействию физиологической среды и имеет хорошую коррозионную стойкость.

3.3 Рентгеноконтрастность

Результаты расчета линейного коэффициента ослабления для материала Ti-30Nb-10Ta-5Zr приведены в таблице 4.

Таблица 4. Линейный коэффициент ослабления материалов

Материал	Плотность	Линейный коэффициент ослабления
	г/см ³	см ⁻¹
Ti-30Nb-10Ta-5Zr	7,11	24,52
Ti	4,51	5,40
Nb	8,58	55,00
Ta	16,68	94,95
Zr	6,53	38,90

Исходя из того, что проволочки сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr имеют диаметр от 0,27 до 0,29 мм, а это меньше диаметра проволочных эталонов из меди и железа со схожей контрастностью, можно заключить, что линейный коэффициент ослабления материала Ti-30Nb-10Ta-5Zr схож с медью и равен около 22,758 см⁻¹. Следует отметить, что полимерная плёнка никак не влияет на рентгеноконтрастность материала основы.

Из полученных данных можно утверждать, что материал Ti-30Nb-10Ta-5Zr обладает рентгеноконтрастностью.

4. Получение полимерных модельных покрытий

В ходе данной работы были получены 2 типа модельных покрытий поли(гликолид-лактида) (ПГЛА) с различной молекулярной массой с различных концентраций растворения в хлороформе ПГЛА 45кДа 3x100 и ПГЛА 180кДа 3x100

Анализируя структуры модельных покрытий-пленок поли(гликолид-лактида) можно сделать следующие выводы:

1. Поверхностность модельных покрытий-пленок поли(гликолид-лактида) представляет собой характерную стекловидную поверхность без существенных дефектов.

2. Однородность состава без заметных дефектов наблюдается и по всему объему полимера, судя по СЭМ изображениям срезов.

3. Толщина модельных покрытий – пленок составляла от 154 - 155 мкм в зависимости от используемого вида полимера, его молекулярной массы и концентрации раствора полимера в хлороформе, при этом меняя объемы растворов можно получать пленки одинаковой толщины при любых этих условиях.

4. В случае анализа поверхности полимерной пленки, обращенной в подложке, на которой она была выращена, заметно четкое соответствие морфологии этих поверхностей. Таким образом, наблюдается крайне высокая способность полимеров к заполнению впадин любой шероховатости, что должно способствовать высокой адгезии полимера к будущей основе разрабатываемого композиционного материала.

Из полученных результатов механических испытаний можно определить, что предел текучести модельных покрытий-пленок поли(гликолид-лактида), их пластичность и прочность напрямую связана с концентрацией раствора и молекулярной массой вещества. Увеличение концентрации полимера в растворе способствует уменьшению текучести, тем самым увеличивая пластичность и прочность полимерной пленки.

Были проведены исследования биологических свойств модельных покрытий-пленок поли(гликолид-лактида) и проведен цитотоксический тест. Все используемые в работе образцы поверхностей модельных покрытий-пленок поли(гликолид-лактида) не отличались от контрольных образцов (стекло) и шлифованный нитинол (материал из которого изготавливаются импланты). Все используемые в работе образцы поверхностей модельных покрытий-пленок поли(гликолид-лактида) не оказывали краткосрочного токсического действия на клетки, обрастающие эти поверхности *de novo*.

Проведен морфологический анализ клеток SH-SY5Y на поверхности материалов через 3 суток культивирования. Показано, что поверхности исследуемых образцов пригодны для прикрепления и распластывания клеток. Через 3 суток культивирования на поверхности всех образцов клетки не формируют слившийся монослой, а только его отдельные элементы. На поверхности образца стекла формирование неразрывного монослоя не происходит, клетки занимают около 65% доступной для роста поверхности. На поверхности шлифованного нитинола клетки занимают чуть менее 80% доступной для роста поверхности. В среднем на всех исследуемых образцах клетки занимают около 70-80% доступной для роста поверхности, однако на данных модельных покрытий-пленок поли(гликолид-лактида) кроме образования монослоя, в ряде мест наблюдается образование многослойной клеточной культуры. В целом, если на подложках из шлифованного нитинола можно регистрировать примерно 2500 клеток на одном квадратном миллиметре, для исследуемых подложек данный показатель может достигать 4000 клеток на одном квадратном миллиметре.

Таким образом, токсичности всех образцов не обнаружено, что помимо прочего подтверждает предположение, что токсичный растворитель полностью испаряется при сушке модельных покрытий-пленок поли(гликолида-лактида), независимо от концентрации раствора и молекулярной массы ПГЛА.

Биодеградация поли(гликолида-лактида) происходит в 2 этапа. При малом времени скорость биодеградации растет незначительно. Однако с увеличением молекулярной массы (45 и 180 кДа) этот период сокращается. Так для поли(гликолида-лактида) с молекулярной массой 45 кДа он составляет 21 день, а для 180 кДа – 3 дня. Далее идет резкий рост скорости биодеградации, который доходит примерно до 80 % разрушения полимера, после чего выходит на плато. Предположительно, на первом этапе происходит сорбция воды по аморфным участкам и гидролиз, а на втором – распад кристаллитов под действием сорбированной воды и фосфатов.

При увеличении массы пленок (исходной концентрации полимера в растворителе) на основе поли(гликолида-лактида) скорость биодеградации увеличивалась. Для образцов пленок, приготовленных из поли(гликолида-лактида) массой 10 г, степень биодеградации на 30 день достигала 80%. А для 2 г – на 60 день доходила только до 37 %. Такое изменение скорости биодеградации связано с тем, что процесс гидролиза поли(гликолида-лактида) протекает по всему объему полимера. Увеличение массы полимера при изготовлении пленок вело к росту толщины получаемой пленки и, соответственно, росту ее объема, ускоряя процесс биодеградации.

5. Получение и исследование композиционного материала «Ti-Nb-Ta-Zr» с полимерным покрытием»

Как отмечалось ранее материалы, применяемые в медицине, должны проявлять комплекс свойств, обеспечивающих биомеханическую совместимость медицинского изделия и организма. При этом сложнocomпонентная система должна функционировать как единый материал, поэтому крайне важно определить показатели адгезионного сцепления между компонентами и их изменение после приложения разрушающих нагрузок.

Приложение механических нагрузок гипертрофированно моделирует реальные физиологические условия, выявляя рабочие диапазоны материала.

В таблице 5 показаны механические свойства проволоки и композиционного материала различного состава. Исходя из данных, можно сказать, что нагрузка разрушения композиционного материала в абсолютных единицах (кг) соответствует нагрузке разрушения материала основы (проволоке Ti-30Nb-10Ta-5Zr), а в относительных единицах (МПа) предел прочности и предел текучести снижается пропорционально площади поперечного сечения. Из этого можно заключить, что поверхностный слой не оказывал влияние на механические свойства композиционных материалов.

Таблица 5. Механические свойства композиционного материала

№	Материал	Предел текучести ($\sigma_{0,2}$)	Предел прочности (σ_B)	Диаметр (d)
		(МПа)	(МПа)	(мм)
1	Ti-30Nb-10Ta-5Zr	674±4	767±2	0,280 ±0,005

2	КМ «Ti-30Nb-10Ta-5Zr – ПГЛА 180кДа» 1 окунание	489±3	608±5	0,311 ±0,005
3	КМ «Ti-30Nb-10Ta-5Zr – ПГЛА 180кДа» 2 окунания	496±2	629±6	0,317 ±0,005

Поверхностный полимерный слой, разрушался в месте разрушения проволоки. На рисунке 5 можно увидеть плотное прилегание поверхностного слоя к поверхности основы, за счет заполнения полимерным слоем даже самых мелких неровностей проволоки.

Местом зарождения приводящей к разрушению магистральной поперечной трещины, в которую сливаются образующиеся поры, являются наиболее крупные дефекты на поверхности образца в зоне шейки. В случае композиционных материалов таким дефектам в наибольшей степени соответствуют радиальные трещины в поверхностном слое.

Толщина поверхностного полимерного слоя составляла от 3 до 95 мкм в зависимости от состава композиционного материала и количества окунания проволоки, но чаще всего толщина составляла 20 мкм. Можно заметить, что при двух окунаниях проволоки толщина поверхностного слоя такая же или меньше, чем при одном окунании. Это, скорее всего, связано с тем, что при втором окунании в раствор на проволоке растворяется 1 слой полимера.

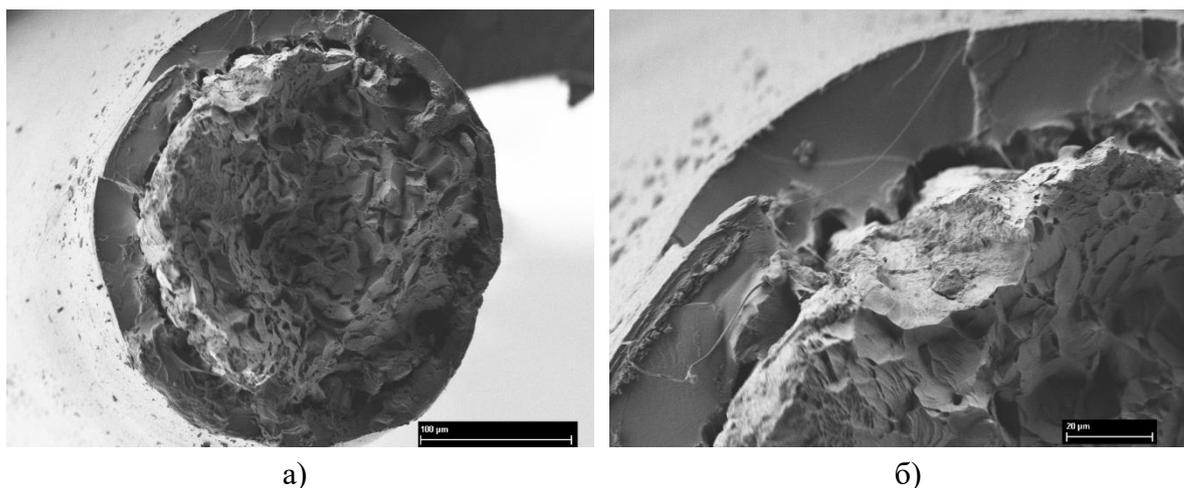


Рисунок 5. Композиционный материал «Ti-30Nb-10Ta-5Zr – ПГЛА 180кДа» 1 окунание: а – х700 б – х2000

На основании полученных данных можно отметить хорошие показатели механических свойств (условный предел текучести на образцах достигает 489 МПа, прочность при растяжении до 7608 МПа). При этом материал разрушался вместе с поверхностным слоем и это свидетельствует о плотном прилегании поверхностного слоя к проволоке.

5.1. Биосовместимость *in vitro*

Данные о влиянии пленок на жизнеспособность клеток представлены в таблице 6. Все используемые в работе образцы поверхностей композиционных материалов значительно не отличались от контрольных образцов (стекло). Используемые в работе образцы поверхностей композиционных материалов не оказывали достоверного краткосрочного токсического действия на клетки, растущие на этих поверхностях в течение 3-х суток.

Таблица 6. Токсичность поверхностей изучаемых образцов.

Шифр	Количество живых клеток, %	Количество мертвых клеток, %
Контроль	96,8 ± 1,0	3,2 ± 1,0
Композиционный материал «Ti-Nb-Ta-Zr – полимерный слой»		
ПГЛА 45кДа	96,8 ± 1,3	3,2 ± 1,3
ПГЛА 180кДа	96,1 ± 1,7	3,9 ± 1,7

Проведен морфологический анализ клеток SH-SY5Y на поверхности материалов через 3 суток культивирования. Показано, что поверхности исследуемых образцов пригодны для прикрепления и распластывания клеток. Через 3 суток культивирования на поверхности всех образцов клетки не формируют слившийся монослой, а только его отдельные элементы. На поверхности образца стекла формирование неразрывного монослоя не происходит, клетки занимают около 65% доступной для роста поверхности. В среднем на всех исследуемых образцах клетки занимают около 60-80% доступной для роста поверхности, однако на данных покрытиях кроме образования монослоя, в ряде мест наблюдается образование многослойной клеточной культуры.

5.2. Биосовместимость *in vivo*

Исследование биосовместимости материалов проводили *in vivo* с помощью подкожной имплантации.

После операции все исследуемые образцы не вызывали воспалений, отеков и геморрагий. Заживаемость швов у животных была сопоставима с животными, которым была проведена контрольная операция (без имплантирования). Все животные чувствовали себя удовлетворительно и были выведены из эксперимента через 14 суток после операции. Материал эксплантировался и исследовался макроскопически. Показано, что при исследовании всех образцов не было выявлено следов воспаления или некроза тканей.

6. Опробование методики селективного лазерного плавления на модельном порошке

Получение изделий и порошков разработанного сплава, в т.ч. и с использованием 3D- технологий, может рассматриваться очень перспективным направлением дальнейших исследований.

Для отработки методики получения изделия из порошкового материала, в качестве модельного объекта был взят порошок никелида титана (Ti-45Ni), производства АО «Полема», как наиболее близкий по свойствам к сплаву Ti-30Nb-10Ta-5Zr. Порошок был получен методом газовой атомизации с последующей плазменной сферидизацией. Частицы порошка имели средний размер порядка 60 мкм и форму, близкую к сферической (рис. 6).

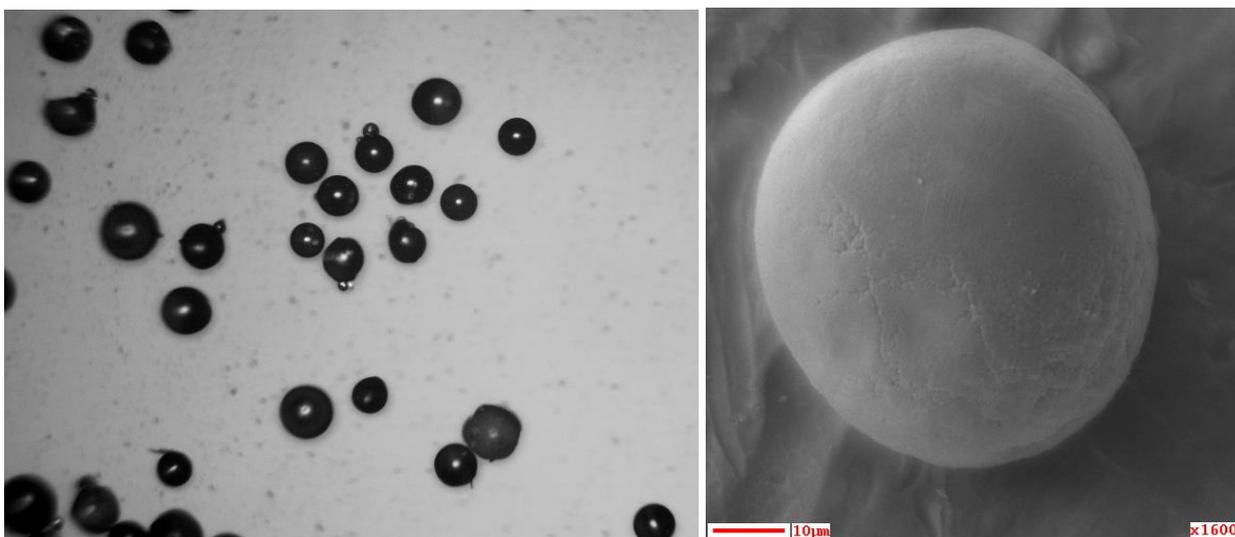


Рисунок 6. Порошок никелида титана

Методом селективного лазерного плавления из порошка никелида титана был изготовлен опытный образец для исследования механических свойств. Были проведены измерения ряда механических свойств образца методом наноиндентирования на наноиндентометре Nano-Hardness Tester (CSM Instruments), используя стандартный индентор Берковича. Было проведено 25 индентирований. Расстояние между отпечатками составило 20 мкм по оси X и 15 мкм по оси Y. Результаты эксперимента представлены в таблице 7

Таблица 7 - Результаты измерений

Среднее значение твердости, ГПа	Среднее значение модуля упругости, ГПа	Ср. знач. глубины погружения индентора, нм	Ср. знач. глубины после снятия нагрузки, нм
6,9	96,3	238,1	136,35

Зная средние значения глубины погружения индентора и глубины после снятия нагрузки, была подсчитана величина упругого восстановления R, которая составила 42.73 ГПа.

Исходя из полученных данных и кривых нагружения, было определено, что средние значения твердости и модуля упругости большинства отпечатков соотносятся со значениями для высокотемпературной аустенитной фазы В2.

Полученные механические характеристики свидетельствуют о потенциальной возможности получения изделий из разработанного сплава с использованием метода селективного лазерного плавления.

Выводы

1. Разработана технология выплавки сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr на вакуумных электродуговых печах при варьировании развеса слитков и числа переплавов. Были проведены комплексные исследования данного сплава. Получены полуфабрикаты из

сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr в виде прутков сечением 3,8-4,2 мм путем первичного гомогенизирующего отжига и обработки давлением слитков.

2. Разработана принципиально новая технология получения проволоки из сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr с диаметром 280 мкм с помощью метода пластической деформации путем постепенного утончения волочением и промежуточных отжигов. Было проведено комплексное исследование физико-химических свойств проволоки на основе Ti-30Nb-10Ta-5Zr. Показано, что сплав проявляет высокую стойкость к воздействию физиологической среды и коррозионную стойкость материала. Заметно наличие двух фазовых переходов: первый начинается при температуре около 500-600 °С, второй – около 700 °С. Т. На первом фазовом переходе предполагается разрушение мартенсита деформации и его переход в β-Ti, а на втором - начало процессов рекристаллизации при 700 °С.

3. Созданы модельные покрытия на основе поли(гликолид-лактида) различной молекулярной массы и концентрации. Проведены исследования механических и биологических свойств разработанных покрытий. Показано, что сформированные покрытия отличаются однородностью и аморфностью. Наблюдается крайне высокая способность полимеров к заполнению впадин любой шероховатости, что должно способствовать высокой адгезии полимера к основе разрабатываемого композиционного материала. Установлено отсутствие токсичности образцов.

4. Создан новый композиционный материал на основе титанового сплава Ti-30Nb-10Ta-5Zr с биосовместимым биodeградируемым полимерным покрытием и разработаны основы технологии его получения.

5. Проведено исследование микроструктуры разработанного композиционного материала и его механических свойств, а также адгезии его компонентов, исследованы физико-химические и биологические свойства в условиях, моделирующих среду организма человека. Композиционный материал имеет высокие механические характеристики, соответствующие характеристикам основы (предел текучести ≈ 670 МПа, предел прочности ≈ 760 МПа), хорошие показатели адгезии компонентов друг к другу, обладает требуемой биосовместимостью и рентгеноконтрастностью. Согласно рентгеноструктурному анализу полимер имеет полностью аморфную структуру.

Публикации по теме диссертации:

Статьи в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus

1. Kaplan M.A., Nasakina E.O., Sevostyanov M.A., Sergienko K.V., Baikin A.S., Konushkin S.V., Kolmakov A.G., Smirnov M.A., Izvin A.V., Ustinova Yu.N. Influence of annealing on mechanical properties of TiNi (55.8 mass % of Ni) wire made for medical purposes // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 347 (2018) 012022 doi:10.1088/1757-899X/347/1/012022
2. M A Smirnov, M A Kaplan and M A Sevostyanov. Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 347 (2018) 012033 doi:10.1088/1757-899X/347/1/012033
3. Smirnov M.A., Kaplan M.A., Kirsankin A.A., Kalaida T.A., Nasakina E.O., Sevostyanov M.A. Investigation of the properties of heat-resistant spherical powders // IOP Conference

Статьи в журналах, входящих в RSCI и список ВАК

4. Каплан М.А., Смирнов М.А., Кирсанкин А.А., Севостьянов М.А. Свойства изделий из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом селективного лазерного плавления // Физика и химия обработки материалов 2019, № 3, с. 46-57 DOI: 10.30791/0015-3214-2019-3-46-57

Материалы конференций

5. Domashenkov, M. Doubenskaia, I. Smurov, M. Smirnov, A. Travianov. Selective laser melting of NiTi powder. In: Lasers in Manufacturing Conference 2017, #171, 2017
6. Смирнов М.А. Технология получения титанового образца с помощью аддитивных технологи // Сборник тезисов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва. 16-19 октября 2018 г. – М: ИМЕТ РАН, 2018, с. 254
7. Смирнов М.А. Технология получения жаропрочных образцов методом селективного лазерного плавления // Сборник тезисов XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва. 16-19 октября 2018 г. – М: ИМЕТ РАН, 2018, с. 485-486
8. Смирнов М.А. Технология получения жаропрочных образцов методом селективного лазерного плавления // Сборник тезисов XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва. 16-19 октября 2018 г. – М: ИМЕТ РАН, 2018, с. 485-486
9. Каплан М.А., Смирнов М.А., Калайда Т.А., Кирсанкин А.А., Севостьянов М.А. Исследование свойств сферического порошка Ti-6Al-4V // Материалы международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Россия, Москва, 25-27 февраля 2019 г.) – М.: ООО «РЭД ГРУПП», 2019. 636с. – С. 92-97
10. Смирнов М.А. Получение порошка никелида титана методом плазменной сфероидизации // Сборник тезисов XVI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва. 1-4 октября 2019 г. – М: ИМЕТ РАН, 2019, с. 253-354
11. Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Смирнов М.А., Севостьянов М.А. Содержание примесей в сферических порошках из жаропрочных материалов // Сб. статей четв. межд. науч. форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва. 27-30 ноября 2018 г./ Сборник материалов. ТОМ III - М: ООО «Буки Веди», 2018 г с. 131-132
12. Смирнов М.А., Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Калайда Т.А., Севостьянов М.А. Фракционный анализ сферических порошков жаропрочных сплавов // Сб. статей четв. межд. науч. форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва. 27-30 ноября 2018 г./ Сборник материалов. ТОМ III - М: ООО «Буки Веди», 2018 г с. 307-309