

УДК 615.47: 669.296

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Н.Н. Пилипенко, А.А. Дробышевская, Р.В. Ажажа, Ю.С. Стадник, И.Г. Танцюра,
Д.В. Ковтеба

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1

E-mail: mpylypenko@kipt.kharkov.ua

Received April 29, 2013

Рассмотрены аспекты получения заготовок из циркония и сплава Zr1%Nb с использованием высокотемпературной деформации для медицинских имплантатов, изучены их физико-механические свойства. Приведены результаты исследований влияния температуры на процесс образования оксидной пленки на поверхности данных материалов. Проанализированы изменения структуры и свойств циркониевых заготовок в результате воздействия термической обработки в воздушной среде до 800 °С.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цирконий, циркониевый сплав, свойства, структура, металлические имплантаты

MATERIALS ON THE BASIS OF ZIRCONIUM FOR CREATING OF MEDICAL IMPLANTS M.M. Pylypenko, A.A. Drobyshevskaya, R.V. Azhazha, Yu.S. Stadnik, I.G. Tantsyura, D.V. Kovteba

National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

Academicheskaya Str. 1, Kharkov, Ukraine, 61108

The aspects of production workpieces from zirconium and alloy Zr1%Nb using high temperature deformation for medical implants are considered, their physical and mechanical properties are studied. The results of the temperature effect on the formation of the oxide film on the surface of these materials are presented. The changes in the structure and properties of zirconium workpieces due to exposure of thermal treatment in the air up to 800 °С are analyzed.

KEY WORDS: zirconium, zirconium alloy, properties, structure, metal implants

МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ ДЛЯ СТВОРЕННЯ МЕДИЧНИХ ІМПЛАНТАТІВ М.М. Пилипенко, А.О. Дробішевська, Р.В. Ажажа, Ю.С. Стадник, І.Г. Танцюра, Д.В. Ковтеба

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»

61108, м. Харків, вул. Академічна, 1

Розглянуто аспекти виготовлення заготовок з цирконію і сплаву Zr1%Nb з використанням високотемпературної деформації для медичних імплантатів, вивчені їх фізико-механічні властивості. Приведено результати досліджень впливу температури на процес утворення оксидної плівки на поверхні даних матеріалів. Проаналізовано зміни структури і властивостей цирконієвих заготовок в результаті впливу термічної обробки в повітряному середовищі до 800 °С.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: цирконій, цирконієвий сплав, властивості, структура, металеві імплантати

Широко известно применение циркония в качестве конструкционного материала в ядерных энергетических реакторах. Сплавы на основе циркония благодаря уникальному комплексу свойств (высокой радиационной и коррозионной стойкости, механической прочности) являются основным конструкционным материалом активных зон атомных реакторов. Однако благодаря своей высокой стойкости против коррозии цирконий находит применение в областях, не связанных с ядерной энергетикой, например, в медицине.

Разработка и использование материалов, совместимых с тканями организма и предназначенных для использования в качестве искусственных органов – одна из первоочередных задач современной медицины. При имплантации различных материалов (сплавы железа, кобальта, серебра, хрома и другие) в костную ткань встает проблема их отторжения. В середине прошлого столетия было открыто явление остеоинтеграции – процесс заживления костной ткани, благодаря чему кость способна срастаться с внедренным в нее имплантатом. Широкое применение для остеоинтеграции получил титан и сплавы на его основе, которые содержат в своем составе алюминий, ванадий и железо, увеличивающие прочностные характеристики сплава.

Однако титановые сплавы не могут считаться оптимальными, так как ванадий является токсическим элементом и негативно влияет на интеграцию искусственной конструкции в живые ткани, алюминий и железо приводят к образованию соединительно-тканной прослойки вокруг имплантата и к значительному загрязнению тканей, что является признаком недостаточной биоинертности металла [1].

Циркониевые сплавы, являясь альтернативой в производстве имплантатов, поскольку не содержат токсических химических элементов. Содержание железа, ванадия и алюминия определяется в титановых сплавах десятками долями процента, в то время как в циркониевых сплавах с ниобием ванадий отсутствует, алюминий содержится в тысячных долях, а железа содержится на 2 порядка ниже.

Из свойств циркония наибольший интерес представляют такие, как высокая коррозионная стойкость в органических соединениях, биологическая инертность, значительная стойкость к различным химическим

воздействиям, технологичность, прочность.

Химический состав сплава обуславливает его механические свойства. Циркониевые сплавы системы цирконий-ниобий относятся к группе сплавов с твердорастворным упрочнением и отличаются от интерметаллидных, т.е. склонных к намагничиванию, к числу которых относится и титан, высокими характеристиками усталостной выносливости, мало зависящими от структуры металла. Малая структурная чувствительность циркония позволяет расширить спектр технологических воздействий. Следует отметить склонность циркониевых материалов к самозалечиванию поверхностных дефектов и высокую стойкость к образованию трещин. Согласно имеющимся в литературе данным, сплав циркония с ниобием является биоинертным материалом, не влияет на рост костных и тканевых клеток, а также не вызывает видимых морфологических изменений внутренних органов, не обладает бактерицидными свойствами [2-4].

В последние годы в медицинской практике проводятся интенсивные исследования сплавов циркония. Вместе с тем, несмотря на прогресс в использовании циркониевых материалов в медицине, недостаточное внимание уделено изучению технологий их обработки для использования в травматологии и ортопедии. Целью работы является разработка способов получения циркониевых прутков для заготовок медицинских имплантатов и исследование их свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала для изготовления опытной партии заготовок для медицинских имплантатов были использованы слитки циркония и сплава Zr1%Nb. Химический состав слитков сплава представлен в табл. 1. Контроль слитков на наличие внутренних дефектов проводился ультразвуковым методом при помощи прибора марки УД-270 с набором излучателей, который позволяет фиксировать дефекты величиной от 100 мкм.

Таблица 1

Содержание примесей в циркониевых слитках, мас.%

Элемент	N	C	O	Fe	Si	Ni	Ti	Al	Ca	Cr	Mn	Hf	Nb	Содержание Zr с Nb, не менее
мас.%	0,006	0,016	0,14	0,03	0,01	0,01	0,001	0,003	0,03	0,001	0,0005	0,024	1,0	99,7

Ковку слитков проводили с использованием пневматического молота МА4136. Заготовки дляковки нагревали в печи электросопротивления до температуры 850 °С. Так как горячая ковка производилась на воздухе, то на поверхности поковок образовывался оксидный слой. Для удаления этого слоя и поверхностных дефектов поковки обрабатывали механическим методом на токарном станке. Таким методом были получены прутки диаметрами 40, 50, 55 мм, длиной 250 - 300 мм. Для проведения дальнейшей деформации заготовок применялся рекристаллизационный отжиг в вакуумной печи: температура – 650 °С; время – 2 ч; давление – 0,0133 Па.

Последующая деформация проводилась на прокатном стане в профильных валках при комнатной температуре. Максимальный процент деформации не превышал 45 %. После прокатки и рихтовки прутков применялась операция по удалению поверхностных дефектов методом шлифовки. Для этого использовался бесцентровый ленточно-шлифовальный станок для круглого шлифования немецкой фирмы «Fine». После такой обработки были получены заготовки в виде прутков диаметрами 16, 18, 20, 30, длиной 300 – 500 мм. На конечном этапе получения заготовок проводился рекристаллизационный отжиг.

Структура и микротвердость образцов изучались в продольном и поперечном сечении полученных прутков. Микроструктура образцов исследовалась стандартным металлографическим методом на оптическом микроскопе ММР-4. Измерения микротвердости осуществлялись на приборе ПМТ-3, твёрдость по Бринеллю (НВ) определялась на приборе ТШ-2. Исследования механических свойств циркониевых прутков проводились на установке «Инстрон 5581» при температуре 20 °С.

Для измерения параметров шероховатости поверхности образцов использовался переносной профилометр-профилограф TR200 производства компании Time Group Inc. С помощью этого прибора определяли величину R_a – среднее арифметическое отклонение профиля поверхности в соответствии с международным стандартом ISO 4287.

Коррозионные испытания сводились к выдержке образцов на воздухе при температурах 500 - 800 °С со взвешиванием в начале и в конце испытаний на микроаналитических весах ВЛР-200 с точностью до 0,5 мг. Время выдержки образцов в указанном диапазоне температур составляло от нескольких минут до 10 ч. Параметрами оценки коррозионных свойств образцов являлись: характеристика внешнего вида (сплошность, однородность цвета оксидных плёнок) и скорость коррозии, определяемая привесом образца на единице поверхности за период испытаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом свободнойковки при высокой температуре и горячей прокатки были получены прутки для дальнейшего использования при изготовлении ортопедических имплантатов. Микроструктура образцов

заготовок, полученных ковкой в поперечном сечении, приведена на рис. 1. Видно, что полученная в процессековки структура неоднородна. Микротвёрдость данных заготовок составляла $H_{\mu}=2100$ МПа при нагрузке 50 г, твёрдость по Бринеллю $HV=2500$ МПа при нагрузке 1000 кг.

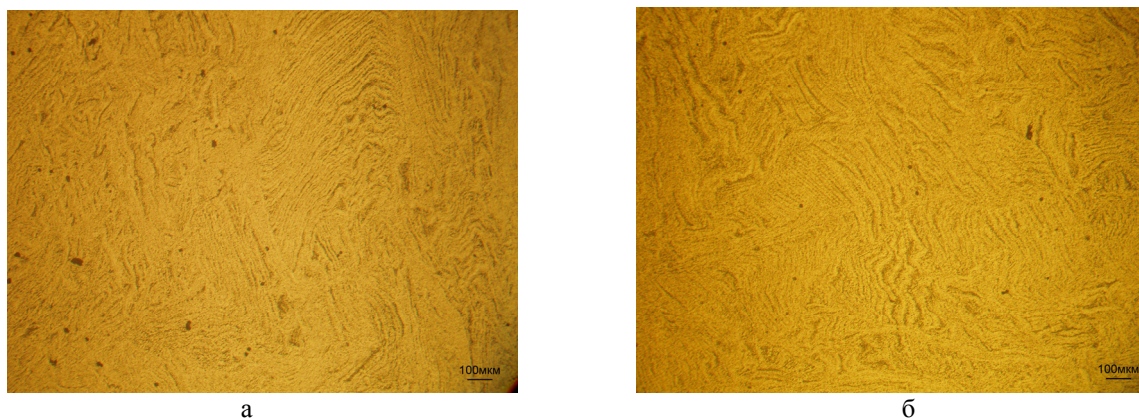


Рис. 1. Микроструктура заготовок, полученных ковкой в поперечном сечении
а – центральная часть, б – периферийная часть

Микроструктура заготовок, полученных прокаткой в продольном и поперечном сечениях (вдоль и поперек прокатки), приведена на рис. 2. Микротвёрдость образцов составляла $H_{\mu}=2360$ МПа, твердость $HV=2770$ МПа.

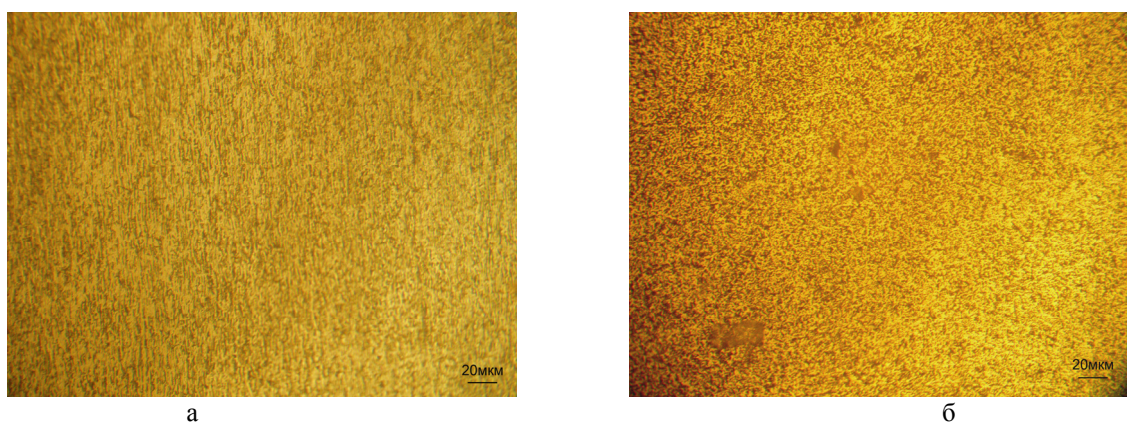


Рис. 2. Микроструктура заготовки, полученной прокаткой
а - продольное сечение, б – поперечное сечение

При сравнении приведенных изображений видно, что последующая прокатка кованой заготовки позволила существенно измельчить структуру и привела к формированию мелкодисперсной однородной структуры. Таким образом, металлографический анализ показал, что в результате применения методов свободнойковки при высокой температуре и горячей прокатки, получены прутки циркониевых сплавов в мелкодисперсном состоянии.

Для снятия внутренних напряжений, возникающих при механической обработке, были проведены рекристаллизационные отжиги полученных заготовок циркония. Микроструктура после отжига в вакууме принципиально не изменилась, в то время как микротвёрдость уменьшилась и составила $H_{\mu}=2210$ МПа, твердость $HV=2090$ МПа. Вследствие рекристаллизационного отжига из деформированных зерен вырастают новые кристаллы в состоянии, близкому к равновесному, поэтому твердость образцов снижается.

Механические свойства полученных циркониевых прутков, а также для сравнения, данные для титановых сплавов, приведены в табл. 2. При сравнительном анализе этих данных видно, что по указанным параметрам циркониевый сплав отвечает требованиям стандарта ISO 5832 (имплантаты для хирургии) и имеет более высокие физико-механические свойства, чем титановые сплавы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что применение циркониевого сплава со специальной механической и термической обработкой, по сравнению с традиционными титановыми сплавами, позволяет получать конструкционные элементы с преимущественно более высоким уровнем механических свойств, ответственных за эксплуатационную стойкость изделия.

В ряде случаев эндопротезы (имплантаты) испытывают опорно-вращательные нагрузки, например, в тазобедренном суставе. Такие имплантаты помимо коррозионного воздействия подвержены постоянному истиранию поверхности за счет трения материалов шаровой поверхности головки и чашки имплантатов. Все пары трения, которые используются в эндопротезах подвижных суставов, должны быть износостойкими и долговечными, а продукты трения не токсичными.

Таблица 2

Сравнение механических характеристик сплавов титана и циркония

Характеристика	BT-1-0*	BT-1-00*	BT-6**	Zr1%Nb	
				после деформации	после отжига
Предел прочности на растяжение, МПа	400-450	300-450	860	910-920	630-670
Предел текучести, МПа	300-420	250-380	780	630-660	340-390

* – ГОСТ 26492-85

** – ISO 5832-3

В последнее время все большее распространение получают головки из циркониевых сплавов, которые обладают хорошей устойчивостью к трению, меньше корродируют в месте контакта материалов, а продукты износа малотоксичны. Для повышения долговечности таких изделий из циркониевых сплавов их поверхность необходимо покрывать защитной оксидной пленкой, стабилизирующей процесс коррозии и повышающей износостойкость.

Известно, что циркониевые сплавы не являются химически инертными материалами, их поверхность быстро покрывается оксидной пленкой, которая и обеспечивает им высокую антикоррозийную устойчивость, необходимую для ортопедических имплантатов. Исследование процессов образования оксидной пленки на поверхности циркония и сплава Zr1%Nb при нагревании образцов на воздухе до 800 °С проводились на цилиндрических образцах, вырезанных из прутков, полученных методами свободнойковки при высокой температуре и горячей прокатки.

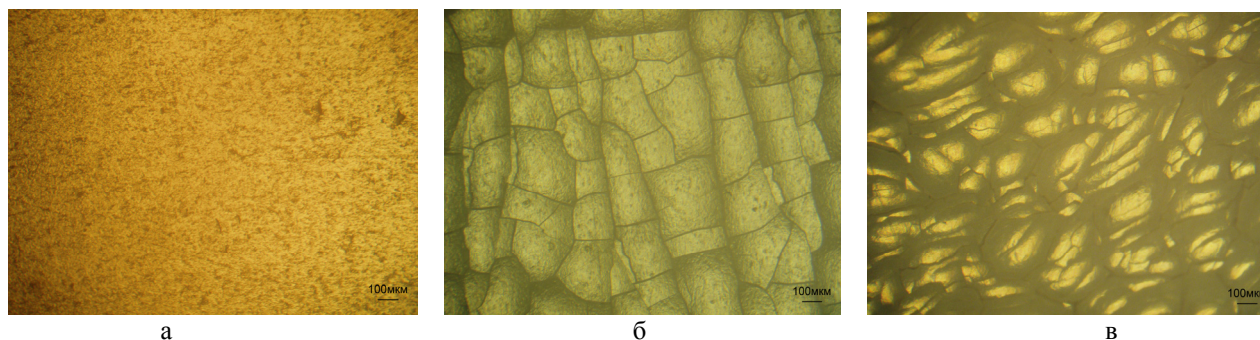


Рис. 3. Внешний вид поверхности образцов после окисления в течение 10ч
а – цирконий при 500°С, б – цирконий при 800°С, в - сплав Zr1%Nb при 800°С

Результаты испытаний показали, что процесс образования оксидной пленки при высоких температурах нагрева в диапазоне 500-800 °С на воздухе происходит довольно быстро: всего за несколько минут образцы покрываются черной оксидной пленкой. Структура оксидного слоя во многом определяется температурой и продолжительностью процесса [5]. Также существенно влияет состав сплава. При исследовании процесса окисления было обнаружено, что для чистого циркония и циркония, легированного ниобием, температура начала отслоения оксидной пленки разная. На рис. 3 приведено изображение внешнего вида поверхности циркония и сплава Zr1%Nb после окисления при 500 и 800 °С в течение 10 ч. Видно, что при отжиге 500 °С образцы покрыты сплошной глянцевой пленкой, в то время как при 800 °С для сплава Zr1%Nb образуется неоднородная структура, с некоторым разделением на фрагменты, а для чистого циркония отчетливо заметны трещины вследствие образования меньшего количества тетрагональной фазы в оксидном слое. Из-за низкой объемной доли тетрагонального оксида вязкость разрушения оксидного слоя становится значительно ниже, оксидный слой восприимчив к микротрещинам, теряет свою прилегающую защитную структуру [6]. В структуре сплава Zr1%Nb после окисления наблюдается присутствие значительного количества светлой, то есть тетрагональной фазы, поэтому образование микротрещин в слое оксида происходит не так интенсивно, как в случае чистого циркония.

Таким образом, при отжиге на воздухе до 600 °С на поверхности циркония и его сплава образуется прочная черная оксидная пленка однородной структуры. Дальнейшее увеличение температуры до 800 °С приводит к росту оксидной пленки, при этом происходит образование трещин и ее разрушение.

Минимальная толщина пленки, необходимая для защиты металла и стабилизации процесса коррозии, зависит от многих факторов: температуры, химического состава, структуры, подготовки поверхности образца и др. Исследования кинетики окисления циркониевых прутков показали, что с повышением времени выдержки прирост массы образцов увеличивается и значительно зависит от температуры. На рис. 4 приведены результаты этих исследований, представлена зависимость прироста массы образцов при окислении от продолжительности отжига

при определенных температурах. Видно, что рост оксидной пленки в изотермических условиях в интервале температур 500-800 °С не подчиняется какому-либо одному закону и не может быть описан одним кинетическим уравнением.

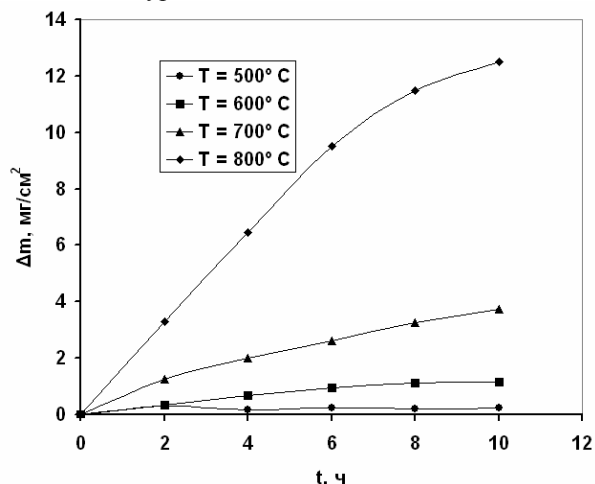


Рис. 4. Увеличение массы образца сплава Zr1%Nb при окислении на воздухе в зависимости от времени

отличаются. Например, микротвердость образцов при нагрузке 100 г, нагретых при 500 °С в течение 5 ч, составляла 2970 МПа, при 600 °С в течение 3 ч – 3830 МПа, при 700 °С в течение 1 ч – 6420 МПа. Микротвердость исходных образцов составляла 2360 МПа.

Таким образом, несмотря на то, что коррозия является деструктивным процессом, формирование плотных оксидных пленок на поверхности циркониевых материалов при оптимальном сочетании температуры и времени отжига приводит к позитивным эффектам за счет создания защитного барьера на пути дальнейшей деградации материала.

ВЫВОДЫ

Проведены исследования процессов получения циркониевых прутков методами свободнойковки при высокой температуре и горячей прокатки для использования в производстве медицинских имплантатов. Получены прутки сплавов циркония в мелкодисперсном состоянии, пригодные для изготовления эндопротезов.

Установлено, что выбор оптимальных значений температуры и времени окисления позволяет создавать на поверхности циркониевых материалов плотные биоинертные оксидные покрытия, необходимые для ортопедических имплантатов.

Показано, что сплавы циркония являются альтернативой в производстве ортопедических имплантатов, а по отдельным позициям имеют приоритет перед ранее используемыми материалами в данной области. Благодаря высоким коррозионным и технологическим свойствам, достаточным для преемственной обработки и получения требуемых геометрических размеров и качества поверхности, циркониевые сплавы являются перспективным отечественным материалом для применения в клинической онкологии, травматологии и ортопедии в качестве компонентов модульных эндопротезов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sidel'nikov A.I. Sravnitel'naja harakteristika materialov gruppy titana, ispol'zuemyh v proizvodstve sovremennyh dental'nyh implantatov // M., zh. Info-Dent. – 2000. № 5. - S. 10-12.
2. Shaposhnikov Ju.G., Sherepo K.M. i dr. Cirkonij dlja jeksplantatov v travmatologii i ortopedii // Ortopedija, travmatologija i protezirovanie. Har'kov. – 1993. - № 1. S. 31-33.
3. Luk'janchenko V.V., Maljasova M.G. Metally v implantologii // Ortopedija, travmatologija i protezirovanie. Har'kov. – 2010. - № 3. - S. 130-132.
4. Sherepo K.M., Parfenov A.B., Zusmanovich I.S. K voprosu o primenении cirkonievych spлавov dlja jendoprotezov i sredstv osteosinteza // Zh. Medicinskaja tehnika. – 1992. - № 5. - S. 14-16.
5. Pilipenko N.N., Azhazha R.V., Tancjura I.G., Kovteba D.V., Stadnik Ju.S. Vlijanie temperatury na process obrazovanija oksidnoj plenki na poverhnosti сплава Zr1%Nb // Materialy Mezhdunarodnoj konferencii po fizike radiacionnyh javlenij i radiacionnomu materialovedeniju. Alushta. - 2012. – S. 241.
6. Pilipenko N.N. Vlijanie flora na vospriimчивost' сплавов Zr-Nb k vysokotemperaturnomu окислению // VANT. Serija: «Vakuum, chistye materialy, sverhпроводники». – 2011. - №6(76). – S.18-23.