

УДК 539.43: 669.295

МІЦНІСТЬ І КОРОЗІЙНО-ЦИКЛІЧНА ТРІЩИНОСТІЙКІСТЬ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ti–Nb–Zr–Si БІОМЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

О. П. ОСТАШ¹, В. Я. ПОДГУРСЬКА¹, Б. Д. ВАСИЛІВ¹,
Л. Д. КУЛАК², М. М. КУЗЬМЕНКО², А. Е. FISK³

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ;

³ Pulse Technologies Inc., Quakertown, Philadelphia, USA

Досліджено вплив хімічного складу та термомеханічної і термічної обробки на конструкційну міцність, яку визначають характеристики міцності і циклічної тріщиностійкості, а також корозійні і корозійно-втомні властивості сплавів систем Ti–Nb–Si і Ti–Nb–Zr–Si, які порівняно зі встановленими для широкоживаного сплаву системи Ti–Al–V біомедичного призначення. Виявлено, що за умови надійного контролю появи і розвитку механічних дефектів (утомних тріщин) у виробках зі сплаву Ti–18,7Nb–1,0Si він є альтернативою сплаву Ti–6Al–4V.

Ключові слова: титанові сплави, термомеханічна і термічна обробки, міцність, циклічна тріщиностійкість, корозія, корозійна втома.

Вступ. Під терміном “біоматеріали” розуміють натуральні або штучні матеріали, призначені для доповнення або заміщення функцій живої тканини [1]. Серед найвідоміших – імплантаційні, які використовують у протезуванні (ортопедичному, дентальному, черепно-лицьовому). При цьому металеві біоматеріали – одні з найпоширеніших серед імплантаційних (поряд з керамікою, полімерами, композиційними матеріалами) [2]. До їх переваг відносять високу міцність, пластичність, в’язкість, опір втомі, а також відповідність модулів пружності цих матеріалів і кістки [3]. Тому їх застосовують для несучих частин штучних суглобів, пристроїв спинної фіксації, зубних протезів тощо [4].

Біоматеріали повинні гарантувати імплантам надійність і довготривалу безпечність, навіть тоді, коли рентгенівський контроль виявив їх пошкодженість. Вони сприймають дію корозивних середовищ людського організму, а також циклічних навантажень [5]. Корозійнотривкі матеріали, зокрема нержавні сталі і титанові сплави, демонструють загалом високий опір впливу корозивних середовищ, який, не зважаючи на це, може значно знижуватися під циклічним навантаженням. Тому втомні властивості біоматеріалів відносять до найважливіших [6–8]. До того ж під час розробки (вибору) матеріалів для імплантів слід базуватися на сучасному принципі допустимості пошкоджень (damage-tolerant design concept), тобто на позиціях структурної механіки руйнування [9]. Тоді вибирають матеріали з оптимальним поєднанням характеристик міцності (яка обумовлює матеріаломіцність (вагу) імплантів) та циклічної тріщиностійкості (що визначає їх надійність і довговічність), тобто за параметром конструкційної міцності $P = [\sigma_U \cdot \Delta K_{th} \cdot \Delta K_{fc}]$, де σ_U – границя міцності, ΔK_{th} – поріг втоми, ΔK_{fc} – циклічна в’язкість руйнування [10].

При цьому умова біохімічної сумісності матеріалів є загальноприйнятною. За цією ознакою метали поділено на такі групи [11]: живі (Ti, Zr, Nb, Ta, Pt); інкап-

сульні (Al, Fe, Mo, Ag, Au); токсичні (Co, Ni, Cu, V). Враховуючи це, основний на сьогодні біоматеріал – сплав Ti–6Al–4V – слід замінити.

Мета цього дослідження – вивчити вплив хімічного складу та режимів термомеханічної і термічної обробки на міцність і циклічну тріщиностійкість, а також корозійні і корозійно-втомні властивості сплавів систем Ti–Nb–Si і Ti–Nb–Zr–Si та порівняти їх зі встановленими для сплаву Ti–6Al–4V.

Матеріали і методика. Випробовували сплави системи Ti–Nb–Zr–Si різного хімічного складу (варіанти 1–8 в табл.1), отримані в Інституті проблем матеріалознавства НАН України [12, 13]. Використовували електронно-променево плавлення в атмосфері аргону та різні режими термомеханічної обробки виливок і термічної обробки деформованих напівфабрикатів (прутків). Для порівняння (варіант 9) визначали характеристики сплаву Ti–6Al–4V (ELI) у стані постачання (пруток \varnothing 16 mm виробництва США).

Таблиця 1. Матеріали та режими їх оброблення

№ варіанта сплаву	Система легування	Термомеханічна і термічна обробки
1	Ti–18,7Nb–1,0Si	Гвинтове вальцювання (950°C, охолодж. у воді); без термічної обробки
2		Термомеханічна обробка за варіантом 1; гартування (1050°C, 40 min, у воді)
3		Термомеханічна обробка за варіантом 1; гартування (1050°C, 40 min, у воді) і відпуск (415°C, 1 h)
4		Ротаційне кування і гвинтове вальцювання (950°C); без термічної обробки
5		Термомеханічна обробка за варіантом 4; гартування (1050°C, 30 min, в оливі)
6	Ti–18,0Nb–3,9Zr–1,0Si	Вільне кування і гвинтове вальцювання (950°C); гартування (1050°C, 30 min, в оливі)
7		Термомеханічна обробка за варіантом 6; гартування (1050°C, 30 min, в оливі) і відпуск (415°C, 1 h)
8	Ti–11,6Nb–3,5Zr–1,1Si	Термомеханічна обробка за варіантом 6; гартування (1050°C, 30 min, в оливі)
9	Ti–6Al–4V (ELI)	Стан постачання

Примітка: гвинтове вальцювання – screw rolling; ротаційне кування – rotary forging; вільне кування – free forging.

Статичну границю міцності σ_U і пластичність (відносне видовження δ) матеріалів визначали на стандартних циліндричних зразках (діаметр робочої частини 6 mm). Характеристики циклічної тріщиностійкості (ЦТ) – за залежностями швидкості росту втомної тріщини da/dN від розмаху коефіцієнта інтенсивності напружень (КІН) ΔK , побудованими за стандартною методикою [14]. Призматичні зразки розміром 5×10×50 mm з боковим гострим ($\rho = 0,1$ mm) вирізом випробовували у повітрі при 20°C за схемою триточкового згину за частоти 10 Hz і асиметрії $R = 0,1$ циклу навантаження. За характеристики ЦТ приймали поріг

втоми ΔK_{th} – значення КІН ΔK , коли $da/dN \approx 10^{-10}$ m/cycle, а також циклічну в'язкість руйнування ΔK_{fc} – критичне значення ΔK , коли $da/dN \approx 10^{-5}$ m/cycle.

Корозійно-механічні та електрохімічні дослідження виконували у 3%-му водному розчині NaCl, дія якого близька до впливу фізіологічного середовища [8]. Вивчали кінетику корозійно-втомних тріщин і потенціалу вільної корозії та будували стандартні поляризаційні криві. Характеристики корозійних процесів досліджували за температури $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ у потенціодинамічному режимі з використанням потенціостата ІРСрго. Швидкість зміни потенціалу 2 mV/s. Вимірювали за триелектродною схемою: робочий електрод – досліджуваний сплав, електрод порівняння – хлоридсрібний Ag/AgCl, допоміжний – платиновий.

Мікроструктурні і мікрофрактографічні дослідження та кількісний електронно-спектральний аналіз розподілу елементів виконували на сканівному електронному мікроскопі Zeiss EVO-40XVP.

Результати та їх обговорення. Використовувані сплави володіють досить високою міцністю і задовільною пластичністю (табл. 2). Гартування після гвинтового вальцювання підвищує їх міцність за незначного зниження пластичності (варіант 2 проти 1). Після гартування і відпуску суттєво зростає міцність, проте значно падає пластичність (варіант 3), що пов'язано з дисперсійним зміцненням силіцидами [15]. Модифікація термомеханічної обробки (ротаційне кування і подальше гвинтове вальцювання) не дає додаткового позитивного ефекту (варіант 4 проти 1 і варіант 5 проти 2). Після вільного кування і гвинтового вальцювання виливки сплаву, додатково легованого цирконієм, міцність знижується (варіант 6 проти 1, варіант 7 проти 3). При цьому підтверджується негативний вплив дисперсійного зміцнення після гартування і відпуску, коли значно падає пластичність матеріалу (варіанти 7 і 3).

Таблиця 2. Характеристики міцності, пластичності і циклічної тріщиностійкості досліджуваних сплавів

№ варіанта сплаву ^{*)}	σ_U , МПа	δ , %	ΔK_{th}	ΔK_{fc}
			МПа·м ^{1/2}	
1	1069	13,2	6,9	22
2	1188	10,7	9,0	31
3	1346	6,0	8,0	25
4	1086	8,3	9,5	24
5	1234	7,4	5,0	22
6	1008	13,7	5,0	33
7	1175	5,4	4	28
8	1193	11,7	5,5	27
9	1094	9,0	9,0	60

Примітка: ^{*)} – згідно з табл. 1.

Водночас встановили, що порівняно високих міцності і пластичності можна досягнути за легування цирконієм і пониженого вмісту ніобію (варіант 8 проти 2). Тоді отримуємо матеріал, який за цими характеристиками переважає відомий сплав Ti-6Al-4V (варіант 8 проти 9).

Для сплаву Ti-18,7Nb-1,0Si після гвинтового вальцювання (варіант 1) зафіксували специфічний тип діаграми швидкостей росту втомної макротріщини, де

традиційно прямолінійна середньоамплітудна ділянка ($da/dN = 10^{-8} \dots 10^{-6}$ m/cycle) трансформується у криволінійну (рис. 1а), що, очевидно, характерно для матеріалів після термомеханічної обробки зсувом. Зокрема, такий же тип діаграми при тамааний металу шва зварного з'єднання, отриманого тертям з перемішуванням [16]. Після гартування цього сплаву (варіант 2) ЦТ помітно підвищується, але після відпуску гартованого сплаву (варіант 3) знижується: менше – поріг втоми ΔK_{th} і більше – циклічна в'язкість руйнування ΔK_{fc} (рис. 1b; табл. 2).

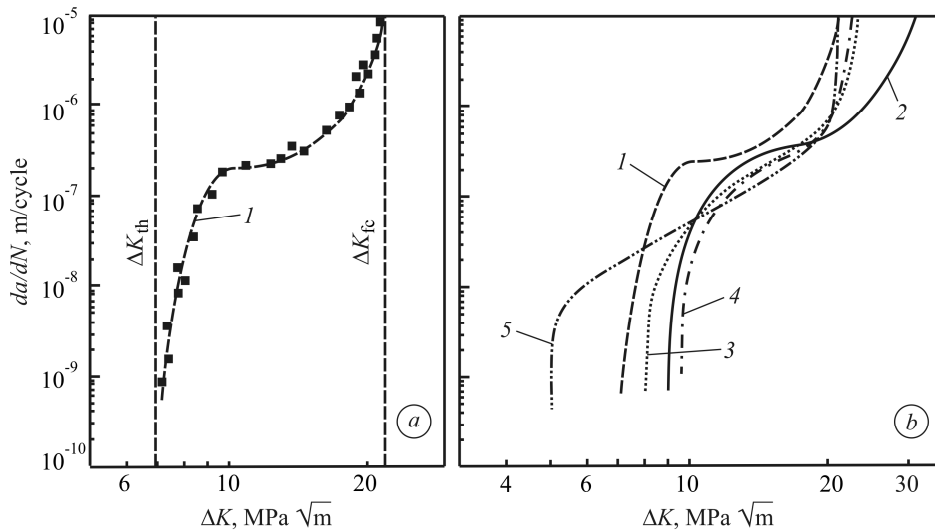


Рис. 1. Діаграми швидкостей росту втомиї макротріщини сплаву Ti–18,7Nb–1,0Si за різних режимів термомеханічної і термічної обробок. Номер кривих відповідає варіанту сплаву у табл. 1.

Fig. 1. Fatigue macrocrack growth rates of Ti–18,7Nb–1,0Si alloy after different modes of thermomechanical and heat treatments. Numbers of curves correspond to the alloy variants in Table 1.

Це обумовлено інтенсифікацією виділення силіцидної фази вздовж меж зерен (рис. 2а), що спричиняє зміну мікромеханізму руйнування від переважно в'язкого ямкового (рис. 2b) до змішаного в'язко-крихкого (рис. 2c). Ротаційне кування перед гвинтовим вальцюванням сплаву Ti–18,7Nb–1,0Si (варіанти 4 і 5) не поліпшує характеристики ЦТ, особливо у гартованому стані (варіант 5), коли отримали низьке значення ΔK_{th} (див. рис. 1b; табл. 2). Порівняння ЦТ цього сплаву після різних режимів термомеханічної і термічної обробок свідчить, що найкращим є варіант 2.

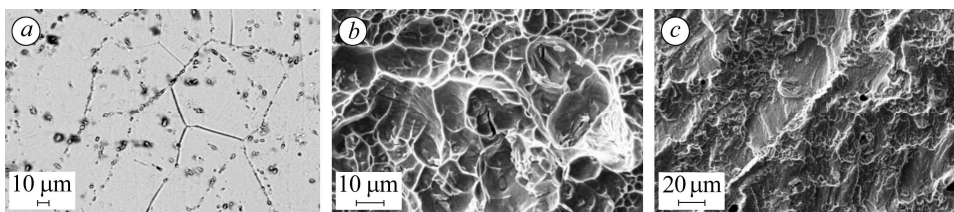


Рис. 2. Мікроструктура (а) і мікрофрактограми при $da/dN \sim 10^{-6}$ m/cycle (b, c) для сплавів варіантів 2 (b) і 3 (a, c).

Fig. 2. Microstructure (a) and microfractograms at $da/dN \sim 10^{-6}$ m/cycle (b, c) for alloys of variants 2 (b) and 3 (a, c).

За додаткового легування цирконієм і вільного кування замість ротаційного з подальшим гвинтовим вальцюванням і гартуванням (варіант 6 в табл. 1) ЦТ зростає за високих розмахів ΔK та знижується за низьких порівняно з варіантом 2 (рис. 3). При цьому зростає пластичність, але помітно знижується міцність сплаву (табл. 2). Як і раніше (варіант 3), проявляється негативний вплив відпуску після гартування цього сплаву (варіант 7) на характеристики пластичності і ЦТ (табл. 2; рис. 3), коли значення δ і ΔK_{th} найнижчі. За пониженого вмісту ніобію (варіант 8) переваг цього сплаву проти варіанта 2 за міцністю, пластичністю і ЦТ не зафіксували (табл. 2; рис. 3).

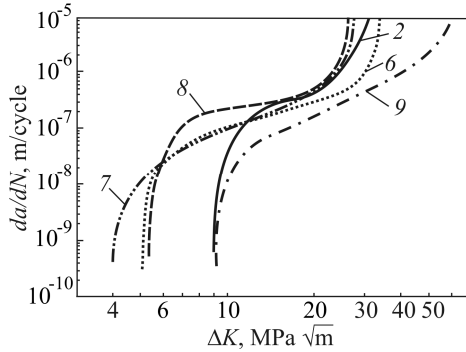


Рис. 3. Порівняння діаграм швидкостей росту втомної макротріщини досліджуваних матеріалів. Номер кривих відповідає варіанту сплаву в табл. 1.

Fig. 3. Comparison of the fatigue macrocrack growth rates of studied materials. Numbers of curves correspond to the alloy variants in Table 1.

Для ширококовживаного сплаву Ті-6Al-4V (ELI) (варіант 9) отримали типову діаграму швидкостей росту втомної макротріщини (рис. 3). Його поріг втоми ΔK_{th} такий самий, як і сплаву варіанта 2, але циклічна в'язкість руйнування ΔK_{fc} значно вища (табл. 2), що обумовлено дисперсною гомогенною мікроструктурою (рис. 4a) та енергоємним борозенчастим (striation) мікромеханізмом втомного руйнування (рис. 4b).

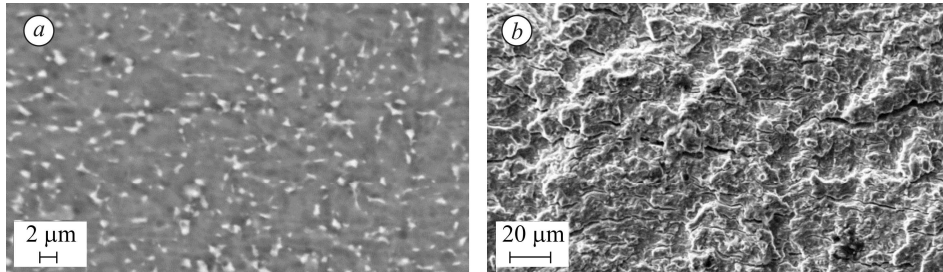


Рис. 4. Мікроструктура (a) і мікрофрактограма при $da/dN \sim 10^{-6}$ m/cycle (b) сплаву варіанта 9.

Fig. 4. Microstructure (a) and microfractogram at $da/dN \sim 10^{-6}$ m/cycle (b) alloy of variant 9.

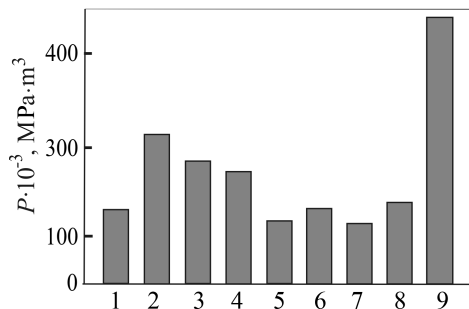


Рис. 5. Зміна параметра конструкційної міцності P різних варіантів сплавів (згідно з табл. 1).

Fig. 5. Change of the structural strength parameter P of different alloys according to Table 1.

Отримані механічні характеристики проявились у зміні параметра кон-

струкційної міцності P сплавів (рис. 5): найвище його значення має сплав системи Ti–Al–V (варіант 9), а серед сплавів системи Ti–Nb–Zr–Si найкращий за цим параметром – сплав варіанта 2. За конструкційною міцністю він помітно поступається сплаву варіанта 9 через порівняно низьку циклічну в'язкість руйнування ΔK_{fc} на стадії росту достатньо довгої макротріщини.

Щоб оцінити поведінку цих сплавів у фізіологічному середовищі людського організму, вивчали їх електрохімічні і корозійно-втомні характеристики. За часовими залежностями зміни потенціалу вільної корозії (рис. 6a) та поляризаційними кривими (рис. 6b) встановили, що їх електрохімічні властивості практично однакові. На початку анодної ділянки поляризаційних кривих обох сплавів присутній пік пасивації, що свідчить про інтенсивне утворення захисної пасиваційної плівки на поверхні металу, яка визначає високу корозійну тривкість цих сплавів.

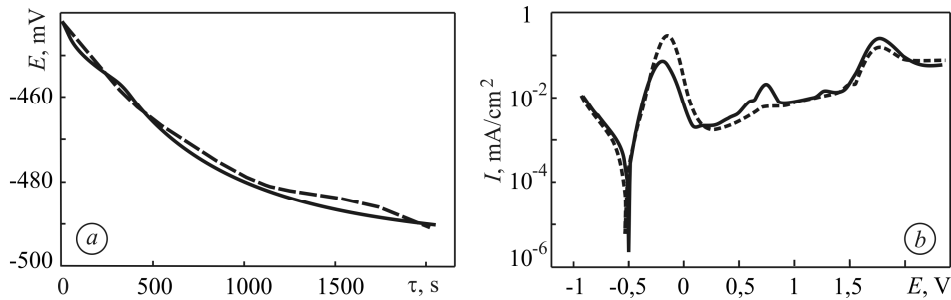


Рис. 6. Кінетика встановлення потенціалу вільної корозії (a) та поляризаційні криві (b) у 3%-му розчині NaCl для сплавів варіантів 2 (суцільні криві) і 9 (штрихові).

Fig. 6. Free corrosion potential kinetics (a) and polarization curves (b) in 3% NaCl solution of alloys of variants 2 (solid curves) and 9 (dashed).

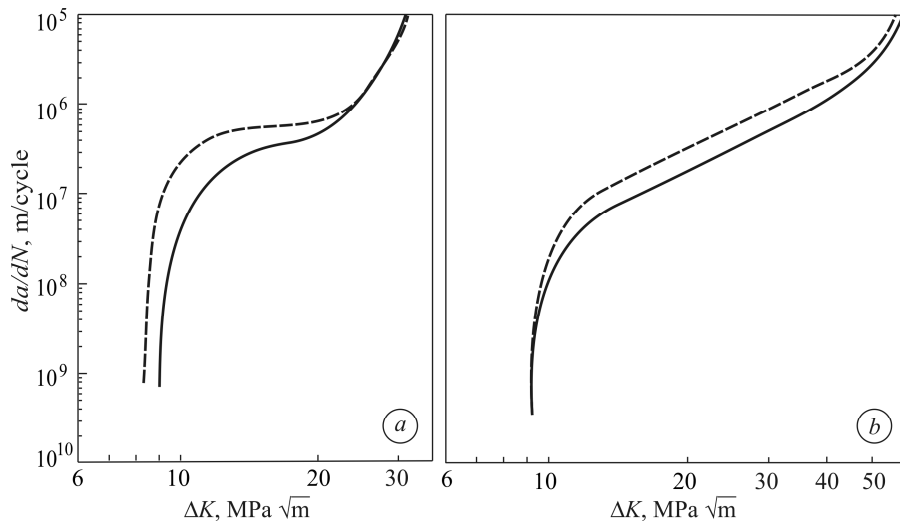


Рис. 7. Діаграми швидкостей росту втомної макротріщини у повітрі (суцільні криві) та у 3%-му розчині NaCl (штрихові) для сплавів варіантів 2 (a) і 9 (b).

Fig. 7. Fatigue macrocrack growth rates in air (solid curves) and in 3% NaCl solution (dashed) of alloys of variants 2 (a) and 9 (b).

Під час циклічного навантаження порушується пасивний шар і зароджуються численні мікротріщини, через що збільшується площа поверхні металу, яка контактує з агресивним середовищем. У результаті під механічними напружен-

нями швидкість корозії в околі вершини мікротріщин може зростати на порядки, що призводить до формування і росту макротріщини та корозійної втоми металу. Діаграми швидкостей росту втомною макротріщини для сплавів варіантів 2 і 9 у повітрі та в корозивному середовищі свідчать (рис. 7a, b), що їх опір корозійно-втомному руйнуванню високий: корозивне середовище практично не змінює поріг втоми ΔK_{th} і циклічну в'язкість руйнування ΔK_{fc} . Лише на середньоамплітудній ділянці швидкість росту корозійно-втомної тріщини незначно підвищується: в сплаві варіанта 2 дещо більше, ніж варіанта 9. Це можна пов'язати з його вищою електрохімічною активністю, обумовленою гетерогенністю мікроструктурою (див. рис. 2a і 4a), зокрема, впливом силіцидної фази, а також меншим піком пасивації (рис. 6b).

ВИСНОВКИ

Виявлено негативний вплив ротаційного кування та відпуску на пластичність і циклічну тріщиностійкість термомеханічних і гартованих сплавів систем Ti-Nb-Si і Ti-Nb-Zr-Si. Легуванням цирконієм (до 4%) і зменшенням вмісту ніобію (з 18 до 12%) не вдається підвищити параметр їх конструкційної міцності P . За міцністю і циклічною тріщиностійкістю оптимальним виявився литий сплав Ti-18,7Nb-1,0Si після гвинтового вальцювання і гартування, але за параметром P він помітно поступається широкоживаному сьогодні сплаву Ti-6Al-4V (ELI), який має суттєво вищу циклічну в'язкість руйнування ΔK_{fc} . Проте корозійна і корозійно-втомна поведінка цих сплавів подібна, а за однакового порога втоми ΔK_{th} сплав Ti-18,7Nb-1,0Si має вищу міцність і не містить токсичних хімічних елементів. Тому він перспективний матеріал біомедичного призначення як альтернатива сплаву Ti-6Al-4V (ELI) за умови надійного контролю появи і розвитку механічних дефектів (утомних тріщин) у виробках.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние химического состава, термомеханической и термической обработок на конструкционную прочность, которую определяют характеристики прочности и циклической трещиностойкости, а также коррозионные и коррозионно-усталостные свойства сплавов систем Ti-Nb-Si и Ti-Nb-Zr-Si, которые сравнены с установленными для часто используемого сплава системы Ti-Al-V биомедицинского назначения. Показано, что при надежном контроле за появлением и развитием механических дефектов (усталостных трещин) в изделиях сплав Ti-18,7Nb-1,0Si является альтернативой сплава Ti-6Al-4V (ELI).

Ключевые слова: титановые сплавы, термомеханическая и термическая обработки, прочность, циклическая трещиностойкость, коррозия, коррозионная усталость.

SUMMARY. The influence of chemical composition and thermomechanical and thermal treatments on the structural strength, determined by the characteristics of strength and cyclic crack growth resistance, as well as the corrosion and corrosion-fatigue properties of Ti-Nb-Si alloys and Ti-Nb-Zr-Si alloys are investigated. These characteristics are compared to those determined for a widely used Ti-Al-V alloy of biomedical application. It is shown that under reliable control of the appearance and development of mechanical defects (fatigue cracks) in products the Ti-18.7Nb-1.0Si alloy is an alternative to the Ti-6Al-4V alloy.

Keywords: titanium alloys, thermomechanical and thermal treatments, strength, cyclic crack growth resistance, corrosion, corrosion fatigue.

1. Katti K. S. Biomaterials in total joint replacement // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2004. – **39**. – P. 133–142.
2. Davis J. R. (ed.) Handbook of Materials for Medical Devices. – Ohio: ASM International, 2004. – P. 341–342.
3. Biomedical applications of titanium and its alloys / C. N. Elias, J. H. C. Lima, R. Valiev, M. A. Meyers // J. of Minerals. – 2008. – **60**. – P. 46–49.
4. Niinomi M. Recent Titanium R&D for Biomedical Applications in Japan // J. of Minerals. – 1999. – **40**. – P. 32–34.

5. *Hayashi K.* Biodegradation of implant materials // ISME Int. J. – 1987. – **30**. – P. 1517–1525.
6. *Higo Y. and Tomita Y.* Evaluation of mechanical properties of metallic biomaterials // ASTM STP1173. – 1994. – P. 148–155.
7. *Yu J., Zhao Z. J., and Li L. X.* Corrosion fatigue resistances of surgical implant stainless steels and titanium alloy // Corros. Sci. – 1993. – **35**. – P. 587–597.
8. *Fatigue crack growth behaviour of metallic biomaterials in a physiological environment / M. Nakajima, T. Shimizu, T. Kanamori, K. Tokaji // Fatigue Fract. Engng Mater. Struct.* – 1998. – **21**. – P. 35–45.
9. *Механіка руйнування і міцність матеріалів: Довідн. пос. / Під заг. ред. В. В. Панасюка. Т. 15: О. П. Осташ Структура матеріалів і втомна довговічність елементів конструкцій.* – Львів: СПОЛОМ, 2015. – 312 с.
10. *Патент України № 105440. Спосіб термічної обробки високоміцних низьколегованих вуглецевих сталей / О. П. Осташ, О. А. Гайворонський, В. Д. Позняков, В. В. Кулик.* – Опубл. 25.03.2016; Бюл. № 6.
11. *Long M. and Rack H. J.* Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective // Biomaterials. – 1998. – **19**. – P. 1621–1639.
12. *Дослідження структури загартованих литих біосумісних стопів Ti–18Nb–xxSi / О. М. Шевченко, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, А. В. Котко, С. О. Фірстов // Металлофізика и новейшие технологии.* – 2017. – **39**, № 6. – С. 823–837.
13. *US Patent 9,039,963. Titanium based ceramic reinforced alloy for use in medical implant / A. E. Fisk, A. Demchyshyn, M. Kuzmenko, S. Firstov, L. Kulak.* – 2015.
14. *Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates.* – ASTM – E647, 2002.
15. *Сплави системи Ti–Al–Zr–Si для експлуатації за високих температур / С. О. Фірстов, Л. Д. Кулак, М. М. Кузьменко, О. М. Шевченко // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2018. – **54**, № 6. – С. 30–35.
16. *Підвищення конструкційної міцності зварних з'єднань листів зі сплаву системи Al–Cu–Mg / Ю. В. Головатюк, А. Г. Покляцький, О. П. Осташ, Т. М. Лабур // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2018. – **54**, № 3. – С. 112–119.
(*Elevation of the structural strength of welded joints of sheets made of alloys of the Al–Cu–Mg system / Yu. V. Holovatyuk, A. H. Poklyats'kyi, O. P. Ostash, T. V. Labur // Materials Science.* – 2018. – **54**, № 3. – P. 412–420.)

Одержано 17.04.2019