



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102455** (13) **C2**
(51) МПК (2013.01)

A61L 27/00

A61F 2/02 (2006.01)

C22C 16/00

B82B 3/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

- (21) Номер заявки: **а 2011 15314**
- (22) Дата подання заявки: **26.12.2011**
- (24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.07.2013**
- (41) Публікація відомостей про заявку: **10.10.2012, Бюл.№ 19**
- (46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.07.2013, Бюл.№ 13**
- (72) Винахідник(и):
**Івасишин Орест Михайлович (UA),
Скиба Ігор Олександрович (UA),
Карасевська Ольга Павлівна (UA),
Марковський Павло Євгенович (UA)**
- (73) Власник(и):
**ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г.В.
КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ,
пр. Вернадського, 36, м. Київ-142, 03680 (UA)**

- (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
RU 2009239 C1; 15.03.1994
RU 2009241 C1; 15.03.1994
US 20090054985 A1; 26.02.2009
RU 2293135 C2; 10.02.2007
UA 11400 U; 15.12.2005
UA 85984 C2; 10.03.2009
Е.В. Безгина, О.Б. Кулаков, Л.В. Чиликин, К.И. Головин. Цирконий и титан. Медицинский алфавит 2002, №7
JP 7188876 (A); 25.07.1995 реферат
RU 2383654 C1; 10.03.2010
JP 10211184 A; 11.08.1998 реферат
V.A. Hendriques, E.T. Galvani, C.A. Cairo, E.B. Taddei. Ti-13Nb-13Zr Foams for Surgical Implants, Materials Science Forum, Advanced Powder Technology VI, pp.24-29
M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani та ін. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-A review. - Progress in Materials Science, v. 54, is.3, 2009, pp.397-425
M. Niinomi. Mechanical biocompatibilities of titanium for biomedical applications. J. of the Mechanical Behavior of biomedical materials, is.1, 2008, pp.30-42
D.Kuroda, M.Niinomi, M.Morinaga, Y.Kato, T.Yashiro. Design and mechanical properties of new b type titanium alloys for implant materials. Materials Science and Engineering: A Volume 243, Issues 1-2, 1998, pp. 244-249
Y.B. Wang, Y.H. Zhao, Q. Lian, X.Z. Liao, R.Z. Valiev, S.P. Ringer, Y.T. Zhu and E.J. Lavernia. Grain size and reversible beta-to-omega phase transformation in a Ti alloy. Scripta materialia 63 (2010), pp. 613-616
L.D. Zardiackas, M.J. Kraay, H.L. Freese, "Titanium, Niobium, Zirconium, and Tantalum for Medical and Surgical Applications", Printed in the U.S.A. ASTM Stock Number: STP1471 (272 стор.)

(54) БІОСУМІСНИЙ СПЛАВ ІЗ НИЗЬКИМ МОДУЛЕМ ПРУЖНОСТІ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ ЦИРКОНІЙ-ТИТАН (ВАРІАНТИ)

(57) Реферат:

Об'єкт винаходу - біосумісний сплав із низьким модулем пружності, що містить цирконій, титан, ніобій, які взяті у наступних співвідношеннях, ваг. %:

цирконій Zr	55-63
титан Ti	16-23
ніобій Nb	16-24.

UA 102455 C2

При цьому Zr основного складу сплаву може бути замінений на однакову кількість атомів гафнію Hf або олова Sn, в межах до 11 ваг. % цирконію Zr. Ніобій Nb основного складу сплаву може бути замінений на однакову кількість атомів танталу Ta в межах до 11 ваг. % ніобію Nb.

Винахід належить до металургії біосумісних матеріалів із низьким модулем пружності на основі системи цирконій-титан у метастабільному наноструктурному стані та може бути використаний для виготовлення медичних імплантатів в хірургії, ортопедії, травматології, стоматології та інше.

5 Відомим металевим матеріалом, який значно частіше за інші використовується в медицині, є нержавіюча сталь, зокрема найчастіше марки 316L із найвагомішими складовими Fe, Cr, Ni, Mo та Ti.

10 Цей сплав має речовини, що викликають різні алергічні реакції та кородує, тому застосовується із платиновим або іншим покриттям. Модуль пружності сплаву 316L значно перевищує модуль пружності біологічних тканин. Крім того, сплав 316L в тонких конструкціях імплантатів недостатньо ослаблює рентгенівські промені, і цієї причини також вимагає нанесення покриття, а також має значну магнітну сприйливість, оскільки містить в значній кількості залізо, тому небезпечний (рухливий) при магнітних методах дослідження.

15 Відомі також біосумісні матеріали на основі титану для заміни нержавіючої сталі (див. наприклад, патент RU № 2383654, кл. C22F 1/18, B82B 3/00, 2010).

Чистий титан є хорошим біосумісним матеріалом, але, перебуваючи в α -фазовому стані із ГПУ кристалічною ґраткою, відрізняється значними труднощами при механічній обробці (куванням, прокаткою, волочінням) і, крім того, має великий модуль пружності, що призводять до ускладнення технології отримання імплантатів та проблем із його механічною сумісністю.

20 Відомі також біосумісні матеріали на основі сплавів титану (див. наприклад, книгу L.D. Zardiackas, M.J. Kraay, H.L. Freese, "Titanium, Niobium, Zirconium, and Tantalum for Medical and Surgical Applications", Printed in the U.S.A. ASTM Stock Number: STP1471; а також статтю V.A. Hendriques, E.T. Galvani, C.A. Cairo, E.B. Taddei. Ti-13Nb-13Zr Foams for Surgical Implants, Materials Science Forum, Advanced Powder Technology VI, pp.24-29).

25 В сплавах на основі титану Ti-6Al-4V та Ti-Ni використовують V та Ni, які виявилися токсичними для людини.

Другою генерацією титанових сплавів для медичного призначення були Ti-6Al-7Nb і Ti-5Al-2.5Fe. Зараз з'ясовано, що Al викликає хворобу Альцгеймера і тому небажаний легуючий елемент в сплавах. (D.Kuroda, M.Niinomi, M.Morinaga, Y.Kato, T.Yashiro. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. Materials Science and Engineering: A Volume 243, Issues 1-2, 1998, pp. 244-249).

30 Сплави на основі цирконію також були вивчені з точки зору їх медичного призначення як високо біосумісні сплави. Наприклад, запатентовані: сплав Zr₃₀Ti₂₀Al_{12.5}Pd_{2.5} (ат. %) (патент Японії "Amorphous alloy for biological use", Publication No. JP 07-188876 A published on 25-M-1995, МПК C22C 45/10; A61F 2/00; A61L 27/00) та сплав Zr₆₀Al₁₅Ni₅Cu₅Co₅ (ат. %) (патент Японії "Appliance for medical treatment and appliance for medical treatment used in combination with nuclear magnetic resonance imaging method", Publication No. JP 10-211184 A published on 11-Aug-1998, МПК A61B 5/055; C22C 45/10).

40 Ці сплави - аморфні, мають низький модуль пружності і відрізняються значним опором корозії, не магнітні. Проте їх використання обмежується через спеціальні методи отримання ґартуванням з рідкої фази або порошковим компактуванням. Крім того, загальновідомо, що вони при кімнатній температурі складно обробляються в порівнянні із β стабільними або метастабільними сплавами, а при нагріванні в β -область для проведенні обробки втрачають опір корозії.

45 Таким чином, з'ясовано, що застосування металевих імплантатів вимагає, в першу чергу, біологічної та хімічної сумісності хімічних елементів матеріалу, із яких він складається, із біологічними тканинами. Найкращу біосумісність має дуже обмежене число чистих металів, а саме: платина, тантал, титан, цирконій, ніобій, молибден та деякі інші.

Успішне тривале застосування металевих імплантатів вимагає, крім біологічної та хімічної сумісності, максимального наближення ще і їх механічних характеристик до аналогічних показників біологічних тканин. Функціонуюча система "біологічна тканина-імплантат" являє собою біотехнічну систему, у зв'язку з тим, що на поверхні імплантату відбувається цілий каскад різних біомеханічних реакцій, які в кінцевому результаті забезпечують, наприклад, 50 остеоінтеграцію імплантату, тобто його надійне з'єднання з живою кістковою тканиною. Якщо імплантат і біологічна тканина мають різні модулі пружності, то, наприклад, коли матеріал імплантату має високий модуль пружності він несе основне навантаження в системі "біологічна тканина-імплантат", а біологічна тканина (наприклад, натуральна кість) в цій області не навантажена довгий час ні розтягом, ні стисканням, ні крученням. В результаті товщина та вага 55 натуральної кістки значно зменшується та утворює проблеми, такі як остеопороз поблизу імплантату. Реакція відторгнення, асептичне запалення, виникнення капсули із сполучної 60

тканини навколо імплантату, корозія металу, поява негативних судинних реакцій при ендоваскулярних втручаннях, виникнення рестенозу, оклюзії, ригідності - все це, загалом, результат реакції організму реципієнта на чужорідне тіло з відмінними біомеханічними властивостями.

Таким чином, після з'ясування проблеми цитотоксичності хімічних елементів на перший план висувається проблема отримання механічної сумісності медичного матеріалу із живими тканинами людини (кістки, судин та ін.). Для механічної сумісності з біотканинами необхідні матеріали з низьким значенням модуля пружності (E), наближеним до аналогічних характеристик органічних тканин. Найбільш придатні з точки зору біологічної сумісності є чисті метали, але вони, як і всі інші метали, не мають необхідної механічної сумісності, тобто відповідних значень модуля пружності E. Так, в біосумісних металах такі значення модуля пружності: у Zr-E ~ 95ГПа, Mo-E~105ГПа, Ti-E~110ГПа, Hf-E~135ГПа, Pt - E~150ГПа, Ta - E~175ГПа, Mo- E~290ГПа, тоді як у кістці E ~ 20-30 ГПа. Тому, для отримання низького значення E, потрібно створювати особливі сплави, в яких фізико-механічні властивості формувалися б за рахунок утворення спеціального фазового та структурного стану (M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani та ін. Ti based biomaterials, the ultimate choice for ortopaedic implants-A review. - Progress in Materials Science, v. 54, is.3, 2009, pp.397-425; M. Niinomi. Mechanical biocompatibilities of titanium for biomedical applications. J. of the Mechanical Behavior of biomedical materials, is.1, 2008, pp. 30-42).

У зв'язку із все більшим використанням новітніх медичних методів, таких як рентгенівського випромінювання під час ендоваскулярного оперативного втручання та магнітних методів дослідження (МРТ) до імплантатів висуваються також особливі вимоги. До них відносяться достатній рівень загасання і контрастності в рентгенівських променях на додаток до незначної магнітної сприйнятливості.

Відомий біосумісний сплав із низьким модулем пружності на основі системи цирконій-титан, що містить (ваг. %):

цирконій Zr	5-8
ніобій Nb	37-41
титан Ti	решта,

а також додаткові елементи тантал Ta, гафній Hf, молибден Mo, олово Sn, які замінюють один або декілька елементів основного складу в межах до 3 ваг. % (див. заявку США 2011/0070121, кл. C22C 14/00, публ. 2011).

Цей сплав складається із виключно біосумісних матеріалів та задовольняє хімічній і біологічній сумісності із живими тканинами. Він має модуль пружності на рівні 50-55 ГПа, що для металевих сплавів є значним досягненням, покращує механічну сумісність металевих імплантатів із біотканинами. Фазовий стан цього сплаву за рахунок значного зниження (нижче кімнатної) температури поліморфного ОЦК(β) \leftrightarrow ГПУ(α) перетворення внаслідок великої кількості 0-стабілізуючих домішок (37-41 ваг. % Nb, 5-8 ваг. % Zr, а також додаткових елементів Ta, Hf, Mo, Sn) належить до класу β -стабільних сплавів. Але для забезпечення необхідної механічної сумісності металеві матеріали повинні крім низького модуля пружності мати і оборотну деформацію, яка притаманна біологічним тканинам. Оборотна деформація в металевих матеріалах має дві складові: пружна деформація, що є незначною (<0,5 %) в порівнянні із біологічними тканинами (>2 %), і деформація за рахунок оберненого фазового перетворення. Отримати оборотну деформацію в металевих сплавах дозволяє обернене мартенситне перетворення, в якому метастабільні фази із різним об'ємом кристалічних комірок перетворюються одна в одну під дію прикладених напружень, тобто виконується обернене фазове перетворення. У відомому сплаві таке перетворення неможливе, оскільки його фазовий стан є стабільним і під дією напружень не змінюється.

Найбільш близьким до сплаву, що заявляється, за складом та за результатами, що досягаються, є біосумісний сплав із низьким модулем пружності на основі системи цирконій-титан, що містить (ваг. %):

цирконій Zr	25-60
титан Ti	25-50
ніобій Nb	5-30
тантал Ta	5-40,

за умови, що вагове співвідношення Zr до Ti знаходиться в межах 0.5-1.5, вагове співвідношення Nb до Ta знаходиться в межах 0.125-1.5, а також принаймні один із основних елементів сплаву може бути замінено на Ni, Cu, Pd, Pt, Al, Si, Cr, Mn, Co, V, Fe, Ag, Au, Sn, Mo, Hf, Zn, Ga, W, Tc, Ru, Rh, Cd та інші із їх ваговим вмістом в межах 0.01-5 ваг. %. (див. патент

СПА № 6 767 418 В1, публ. 2004, та європейський патент-аналог EP 1 046 722 A1, "Ti-Zr type alloy and medical appliance formed thereof", кл. C22C 14/00, C22C 16/00, A61L 27/00, публ. 2000).

Основні елементи цього сплаву (Ti, Zr, Nb та Ta) є біосумісні, що є запорукою його придатності із хімічної та біологічної точок зору. Однак, коли принаймні один із основних елементів сплаву пропонується замінити на Ni, Cu, Pd, Pt, Al, Si, Cr, Mn, Co, V, Fe, Ag, Au, Sn, Mo, Hf, Zn, Ga, W, Tc, Ru, Rh, Cd та інші, в більшості яких не існує біологічної та хімічної сумісності, сплав - прототип стає обмеженим для медичного використання, насамперед, як матеріал для імплантатів. Крім того, значні концентраційні інтервали компонентів сплаву - прототипу не дозволяють чітко визначити фазовий склад цих сплавів і тому в сплавах - прототипу можливо утворення β -метастабільних, β -стабільних та двофазних $\alpha + \beta$ фазових станів. Концентраційні інтервали компонентів сплаву - прототипу, які призводять до утворення β -метастабільних та β -стабільних станів дозволяють отримувати низький модуль пружності (~ 50 ГПа), тоді як двофазні $\alpha + \beta$ сплави є високо модульними і тому непридатні в якості низько модульних сплавів. В β -стабільних сплавах, як вже відмічалось раніш, неможливо отримати оборотні деформації під дією напруги, внаслідок відсутності оберненого фазового перетворення. Із цієї причини вони також не придатні для імплантатів. β -метастабільні сплави відрізняються можливістю отримання низького модуля пружності і оборотної деформації під дією напруги за рахунок оберненого фазового перетворення. Концентраційні межі сплаву - прототипу відповідають оберненому мартенситному $\beta_{\text{мет}} \leftrightarrow \alpha$ фазовому перетворенню. З протіканням $\beta_{\text{мет}} \leftrightarrow \alpha$ оберненого перетворення пов'язана оборотна деформація, яка може бути задовільною для забезпечення механічної сумісності імплантатів, але вона має ряд недоліків. Перш за все, при реалізації цього мартенситного перетворення, яке відбувається за механізмом ковзання значних об'ємів матеріалу на значну відстань, утворюється поверхневий рельєф з великою кількістю дефектів кристалічної будови, наслідком чого є зміна геометричних розмірів виробу (імплантату), причому подібні зміни зростають зі збільшенням кількості циклів оберненого мартенситного $\beta_{\text{мет}} \leftrightarrow \alpha$ перетворення. Також звертає на себе увагу нелінійний характер кривих напруга - деформація, великий гістерезис цього перетворення і порівняно невисокий рівень міцності сплаву (межа міцності ~ 800 МПа). Особливості співвідношення обсягу елементарних об'ємів кристалічних $\beta_{\text{мет}} \leftrightarrow \alpha$. ґраток такі ($\Omega_{\alpha} > \Omega_{\beta_{\text{мет}}}$), Що призводять до реалізації оберненого $\beta_{\text{мет}} \leftrightarrow \alpha$ мартенситного перетворення тільки за додатку до матеріалу розтягуючих напружень. У разі стискаючих напруг, які також мають місце при експлуатації різних імплантатів, таке фазове перетворення не реалізується. Таким чином, імплантати, що вироблені із сплавів прототипу або не мають потрібного низького модуля пружності, або при низькому модулі пружності їх оборотна деформація спостерігається тільки в умовах розтягу і при стискаючих напруженнях вони втрачають необхідні властивості. Крім того, легуючі елементи сплаву - прототипу мають значну різницю температури плавлення і ускладнюють процес легування та отримання хімічної однорідності матеріалу. На додаток, деякі з них мають значну магнітну сприйливість і, знаходячись в імплантаті, будуть спотворювати результати МРТ дослідження та впливати власне на імплантат, наприклад, зміщувати його розташування в організмі людини. Таким чином, склад та концентраційні межі легуючих елементів сплаву - прототипу не дозволяють навіть у всьому запропонованому широкому концентраційному інтервалі отримувати необхідні властивості матеріалу для імплантатів в умовах розтягу та стискання.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення біосумісного сплаву із низьким модулем пружності на основі системи цирконій-титан шляхом використання виключно не токсичних хімічних елементів в такому їх співвідношенні, яке знижує температуру фазового $\beta + \alpha$ переходу, чим забезпечується отримання його хімічної однорідності та формування $\beta_{\text{мет}}$ - фазового стану із необхідними біомеханосумісними властивості матеріалів для імплантатів як в умовах розтягу, так і в умовах стискання.

Поставлена технічна задача вирішується тим, що у біосумісному сплаві із низьким модулем пружності на основі системи цирконій-титан, що містить цирконій, титан, ніобій, згідно з винаходом, компоненти сплаву знаходяться в наступному співвідношенні (ваг. %):

цирконій Zr	55-63
титан Ti	16-23
ніобій Nb	16-24.

Другим варіантом біосумісного сплаву є те, що цирконій Zr основного складу замінюють на однакову кількість атомів гафнію Hf або олова Sn, в межах до 11 ваг. % цирконію Zr.

Третім варіантом біосумісного сплаву є те, що ніобій Nb основного складу сплаву замінюють на однакову кількість атомів танталу Ta в межах до 11 ваг. % ніобію Nb.

Цирконій Zr основного складу сплаву може бути також замінений на однакову кількість атомів гафнію Hf або олова Sn одночасно із заміною ніобію Nb - на однакову кількість атомів танталу Ta, при цьому сумарну заміну обох компонентів основного складу здійснюють в межах до 11 ваг. % у сумі ваги цирконію Zr і ніобію Nb.

Відміною від прототипу є використання Ti в меншій кількості в різних варіантах сплаву (16-23 ваг. %), звуження концентраційних меж Nb (16-24 ваг. %) і Zr (55-63 ваг. %), та можливість цілеспрямованої заміни елементів основного складу сплаву, що пропонується, (крім Ti), а саме: атомів Zr на однакову кількість атомів Hf або Sn і атомів Nb на однакову кількість атомів Ta в межах до 11 ваг. % для отримання $\beta_{\text{мет.}} \leftrightarrow \alpha$ оберненого перетворення та задовільного загасання рентгенівського випромінювання в конструкціях імплантатів малої товщини (<0.5мм).

За рахунок використання в сплаві, що заявляється, біосумісних металів із найнижчими модулями пружності Zr, Ti та Nb досягається і найнижчий модуль пружності у початковому стані сплаву. Визначені концентрації компонентів сплаву використовують оптимальну розмірну невідповідність радіусів атомів сплаву (Rd), яка призводить до найменшої температури фазового $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення, отримання β - метастабільного фазового стану сплаву із зниженим модулем пружності. Особливість визначення необхідної розмірної невідповідності радіусів атомів компонентів сплаву (Rd), що заявляється, полягає в тому, що β -стабілізатори (Ti, Nb) в цирконії вибрані на основі близькості значень їх атомних радіусів. Атомні радіуси компонент сплаву Ti~1.46Å, Nb ~1.45Å, Zr~1.60Å, і можна вважати, що сплав складається із атомів двох розмірів. Вагове співвідношення компонент сплаву вибрано таким, що кількість атомів Zr дорівнює кількості атомів β -стабілізаторів (Ti та Nb), тобто відношення атомних концентрацій Zr/(Ti+Nb) складає -50/50. Збільшення (або зменшення) концентрації Zr, яке одночасно визначає зменшення (або збільшення) концентрації β -стабілізаторів (Ti та Nb) призводить до порушення оптимальної β -стабілізації за рахунок розмірної невідповідності атомів сплаву. Визначення окремих значень концентрацій β -стабілізаторів Ti і Nb в сплаві пов'язано із необхідністю подальшої β -стабілізації вже за рахунок концентрації валентних електронів на атом (с/а). В Zr та Ti, як елементах 4 групи періодичної системи Менделєєва, значення концентрації валентних електронів с/а= 4ел./ат., а в Nb, елементі 5 групи цієї системи, - с/а = 5ел./ат. Легування ніобієм збільшує концентрацію валентних електронів сплаву і дозволяє керувати зміною фазового складу загартованих сплавів. Із збільшенням значення с/а спостерігається зміна фазового складу загартованих сплавів системи Zr-Ti-Nb в такій послідовності α , $\beta_{\text{мет.}}$, $\beta_{\text{стаб.}}$ і Далі розпад $\beta_{\text{мет.}}$ - фази на α' , α'' , ω фазові складові. (С.Г. Федотов. О метастабільных фазах в сплавах титана и условия их образования. В сб.: "Металловедение титана". М.; Наука, 1964, с. 308-315; Н.И. Талуц. Закономерности структурных и фазовых превращений в цирконии и его сплавах с переходными металлами IV-VIII групп периодической системы элементов, Автореф. докт. дисс, Екатеринбург - 2006). Для отримання необхідного фазового складу в сплаві, що заявляється, концентрація Nb повинна становити 4.16-4.20 ел./ат., тобто вміст ніобію повинен коливатися у сплаві в межах 16-20 ат. % (або 16-24 ваг. %), а тоді концентрація Ti 28-32 ат. % (або 16-23 ваг. %). В цьому випадку в сплаві реалізується $\beta_{\text{мет.}} \leftrightarrow \omega$ фазове перетворення. Концентрації Nb і Ti, як β -стабілізаторів в сплаві, що заявляється, пов'язані між собою вище означеним вибором оптимальної розмірної стабілізації сплаву. Збільшення концентрації Nb, як і зменшення концентрації Ti, веде до утворення β - стабільного фазового стану сплаву, що неодмінно зменшує обернену деформацію сплаву, оскільки вона в цьому випадку відповідає тільки пружній деформації матеріалу. Зменшення концентрації Nb, як і збільшення концентрації Ti, веде до утворення β -метастабільного фазового стану сплаву, але вже із $\beta_{\text{мет.}} \leftrightarrow \alpha''$ фазовим перетворенням, недоліки якого згадані вище. β -метастабільний фазовий стан сплаву, що заявляється, під дією напружень змінюється, і тоді утворюється метастабільна ω -фаза за механізмом зміщення прилеглих атомів. Зміщення прилеглих атомів в $\beta_{\text{мет.}}$ фазі супроводжується виникненням спотворень кристалічної ґратки за рахунок їх різних об'ємів. Внаслідок близьких значень деяких параметрів кристалічних ґраток $\beta_{\text{мет.}}$ і ω -фаз виникають когерентні або напівкогерентні границі, що, в свою чергу, веде до утворення додаткової міжфазної спотвореної β (ОЦК) структури навколо ω -часток об'ємом, порівняним із об'ємом цієї ω -фази. Це уповільнює збільшення частинок ω -фази, зупиняє зміщення атомів в нанорозмірній області (5-50 нм) і призводить до оберненого характеру фазового $\beta_{\text{мет.}} \leftrightarrow \omega$ перетворення. (Y.B. Wang, Y.H. Zhao, Q. Lian, X.Z. Liao, R.Z. Valiev, S.P. Ringer, Y.T. Zhu and E.J. Lavernia. Grain size and reversible beta-to-omega phase transformation in a Ti alloy. Scripta materialia 63 (2010), pp. 613-616.).

Наслідком утворення нанорозмірної ω -фази в $\beta_{\text{мет.}}$ матриці сплаву, що заявляється, є формування структурно-фазового стану, який характеризується високою оберненою

деформацією при низькому модулі пружності як в умовах розтягуючих, так і стискаючих напружень.

По результатах співставлення непрозорості сплаву, що розробляється, і стандартного імплантату із сплаву 316L із платиновим покриттям, було констатовано, що для конструкцій малої товщини ($\leq 0,5$ мм) необхідно збільшити рентгенівське загасання сплаву, що розробляється. Тому у складі сплаву, що заявляється, цілеспрямовано замінялися більш легкі елементи на важкі, але так, аби не втратити найбільш важливі фізичні параметри сплаву - c/a і R_d . Цілеспрямована заміна в сплаві, що заявляється, Zr на однакову кількість атомів Hf або Sn і Nb на Ta зберігає необхідну розмірну невідповідність радіусів атомів компонентів сплаву та концентрацію валентних електронів на атом. Радіуси атомів Zr, Hf і Sn близькі і дорівнюють - 1.60Å - 1.595Å і - 1.615Å, відповідно, а радіус атома Ta - 1.46Å наближений до Nb - 1.45Å. Крім того, три елементи - Zr, Hf, Sn це метали 4 групи періодичної системи Менделєєва, які мають подібні електронні будови атомів із 4(s+d) валентними електронами, а пара елементів Nb та Ta - метали 5 групи періодичної системи Менделєєва, також мають однакову кількість, 5(s+d), валентних електронів. Всі компоненти сплаву, що заявляється, Zr, Ti, Nb, Hf, Sn, Ta є парамагнітні із незначною магнітною сприйнятливістю.

Суть запропонованого сплаву, що заявляється, пояснюється таблицями, а саме: таблиця 1 - хімічний склад сплавів; таблиця 2 - властивості сплавів.

Сплави 1-18 були отримані литвом із використанням технічно чистих компонентів сплавів (Zr, Ti, Nb, Hf, Sn, Ta) із неусувними домішками (O, C, H, Fe та ін.) які складають в сумі менше 1 ваг. %, шляхом 6-ти кратного переплаву в електронно - дуговій печі із водоохолоджуванним мідним подом та невитратним вольфрамовим електродом в атмосфері гетерізованого аргону. Після виплавки злитки піддавалися гомогенізуючому відпалу у вакуумі 10^{-3} Па при температурі 1000 °C протягом 2-х годин, з подальшим охолодженням з піччю; швидкість охолодження в інтервалі від температури відпалу до 400 °C становила ~ 15 °C / хвилину. Зразки необхідного розміру (діаметром від 8 до 0,3 мм і довжиною від 120 до 30 мм) для випробування властивостей сплавів виготовлялися прокаткою і волочінням. Дротяні зразки піддавалися одновісному розтягу, стисканню та циклічному навантаженню-розвантаженню за допомогою розривної машини HOUNSFIELD і програмного забезпечення QMAT Professional. Швидкість розтягування (стискання) складала $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$. Визначали модуль пружності по нахилу лінійної ділянки кривій навантаження, величину оборотної деформації як різницю деформацій навантаження - розвантаження, максимальне напруження навантаження. По стандартній методиці визначали твердість по Вікерсу.

Сплави 2-10, 12, 14-18 (табл. 1) мають склад компонентів, що заявляється, а в сплавах 1, 13 є відхилення концентрації компонентів від тих, що заявляються. Сплави 19-23 є сплавами із патенту - прототипу, а 24 і 25 - контрольні сплави із добре знаними властивостями. Результати випробування контрольних сплавів співпадають із загальновідомими їх властивостями, що підтверджує методичну правильність випробувань.

Результати механічних випробувань (табл.2) довели, що сплави 2-10, 12, 14-18 мають результати по модулю пружності (47-54) і оберненій деформації при розтягу (2.70-3.01) на рівні та перевищують найкращі із сплавів - прототипу (55-60.5) і (2.61-2.85) відповідно, а при стисканні не втрачають оборотну деформацію (1.92-2.42) і значно перевищують аналогічні показники сплавів із патенту - прототипу (0.37-0.41). Найкращі значення по модулю пружності і оборотній деформації отримані для сплавів 4-6, 17, 18, що відповідають середині концентраційних інтервалів компонентів сплаву, що заявляється. Модуль пружності в цих сплавах нижче 50 МПа, що є найкращим результатом для металевих матеріалів, а оборотна деформація складає 3.01-2.4 % при розтягу і стисканні, тобто задовольняє вимогам механобіосумісності матеріалів для імплантатів. Крім того, необхідно відзначити також зростання межі міцності сплавів, що заявляються, порівняно із аналогічними даними сплаву - прототипу.

Дослідження гістотоксичності та механобіосумісності сплаву, що заявляється, показало незмінність динаміки і характеру росту клітинних елементів та відсутність гістотоксичного впливу на клітини. При імплантації в організм експериментальної тварини спостерігалася в місці імплантації загальна типова реакція на чужорідне тіло, але по типу асептичного запалення, що свідчить про механобіосумісність сплаву. Структурний стан такого сплаву розглядається як особлива наноструктура, стабілізована електронною взаємодією атомів легуючих елементів з матричними атомами, в основі якого лежить процес $\beta_{мет.} \leftrightarrow \omega$ контрольованого розвитку фазового перетворення під дією напруги.

Якісний та кількісний склад сплаву, що заявляється, призводить до оберненого $\beta_{мет.} \leftrightarrow \omega$ фазового перетворення, якій відповідає низькому модулю пружності і достатній оборотній

- деформації при розтягу та стисканні, дозволяє знизити температуру фазового $\beta \leftrightarrow \alpha$ переходу, що забезпечує отримання його хімічної однорідності. Таким чином, покращується хімічна, біологічна та механобіосумісність сплаву із живими тканинами при низькому модулі пружності, досягається достатня оборотна деформація при розтягу або стисканні, а також необхідне загасання і контрастність в рентгенівських променях та мала магнітна сприятливість.

Таблица 1

Хімічний склад сплавів

№№ сплавів	Хімічний склад, ваг. %						
	Zr	Ti	Nb	Ta	Al	Sn	Hf
Сплави що заявляються							
1	65	19	15				
2	63	21	16				
3	63	19	18				
4	60	19	21				
5	58.7	19.8	21.5				
6	58	20.1	21.9				
7	56	20	24				
8	55	21	24				
9	60	20	20				
10	63	16	21				
11	66	14	20				
12	57	23	20				
13	54	25	21				
14	56	21	21				2
15	55	21	20				4
16	50	22.2	19.8				8
17	56.5	20	18.5	3.5			1.5
18	55.4	20	20.4	1.6		1	1.6
Сплави - прототипи (табл.3 і з патенту EP 1046722 A1)							
19	30.4	34.8	11.8	23			
20	34.4	29.8	12.2	23.6			
21	38.7	24.5	12.5	24.3			
22	30	34.4	11.7	22.7	1.2		
23	31.6	36.2	12.3	12		7.9	
Сплави контрольні							
24	100						
25		100					

Таблиця 2

Властивості сплавів

№№ сплавів	Властивості сплавів				
	Міцність на розтяг (МПа)	Модуль пружності (ГПа)	Твердість по Вікерсу (Hv)	Обернена деформація при розтягу, %	Обернена деформація при стисканні, %
1	930	62	270	2.56	2.12
2	1180	52	311	2.88	2.33
3	1205	52	331	2.87	2.35
4	1280	48	350	3.00	2.4
5	1270	47	355	2.98	2.25
6	1275	47	345	3.01	2.42
7	1160	50	340	2.86	2.02
8	1080	52	328	2.82	2.1
9	1100	54	295	2.77	1.88
10	1060	55	295	2.72	1.68
11	1020	58	290	2.65	1.79
12	1130	54	325	2.70	1.92
13	990	64	275	2.35	1.55
14	1110	60	310	2.53	1.65
15	1346	52	401	2.97	1.99
16	1485	56	418	2.88	1.98
17	1280	47	372	3.03	2.15
18	1230	49	352	3.00	2.1
Сплави - прототипи (табл.3 із патенту EP 1046722 A1)					
19	1070	55	350	2.85	0.37
20	985	60.5	365	2.73	0.19
21	1000	58	370	2.61	0.28
22	1500	65.2	420	2.4	0.16
23	1100	55	350	2.87	0.41
Сплави контрольні					
24	328	99	180	<0.2	<0.2
25	346	106	170	<0.2	<0.2

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Біосумісний сплав із низьким модулем пружності на основі системи цирконій-титан, що містить цирконій, титан, ніобій, який **відрізняється** тим, що компоненти взяті у наступних співвідношеннях, ваг. %:
- цирконій Zr 55-63
титан Ti 16-23
ніобій Nb 16-24.
- 10 2. Біосумісний сплав із низьким модулем пружності на основі системи цирконій-титан, що містить цирконій, гафній, титан, ніобій, який **відрізняється** тим, що компоненти взяті у наступних співвідношеннях, ваг. %:
- цирконій Zr 51-59
гафній Hf 0,1-11
титан Ti 16-23
ніобій Nb 16-24.
3. Біосумісний сплав із низьким модулем пружності на основі системи цирконій-титан, що містить цирконій, титан, ніобій, тантал, який **відрізняється** тим, що компоненти взяті у наступних співвідношеннях, ваг. %:
- цирконій Zr 55-63
титан Ti 16-23
ніобій Nb 11-19
тантал Ta 0,1-11.

4. Біосумісний сплав із низьким модулем пружності на основі системи цирконій-титан, що містить цирконій, гафній, олово, титан, ніобій, тантал, який **відрізняється** тим, що компоненти взяті у наступних співвідношеннях, ваг. %:

цирконій Zr	51-59
гафній Hf + олово Sn	0,1-11
титан Ti	16-23
ніобій Nb	11-19
тантал Ta	0,1-11.

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601