

FTAMP 29.19.22

<https://doi.org/10.26577/RCPH.2020.v75.i4.06>

Г.Қ. Мұсабек<sup>1\*</sup>, М.Н. Қалимолдаев<sup>1</sup>, В. Лысенко<sup>2</sup>,  
 К.К. Диханбаев<sup>1</sup>, Ш.Б. Байганатова<sup>1</sup>, Г.А. Амирханова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ақпараттық және есептеуіш технологиялар институты, Қазақстан, Алматы қ.

<sup>2</sup>Клод Бернар атындағы Лион университеті, Франция, Лион қ.

\*e-mail: gauhar-mussabek@mail.ru

## МЕДИЦИНАЛЫҚ ҚОЛДАНЫСТАРҒА АРНАЛҒАН КЕУЕКТІ ТИТАН ҚҰРЫЛЫМДАРЫН АЛУДЫҢ ӘДІСТЕРІН ДАМУ ТУРАЛЫ ЖАҒДАЙЫНА БАҒА БЕРІЛІП ЖӘНЕ БОЛАШАҚТА ОНЫҢ ДАМУЫ ТУРАЛЫ КЕЙБІР БОЛЖАМДАР АЙТЫЛАДЫ

Бірегей құрылымдық, механикалық және химиялық қасиеттерінің арқасында кеуекті титан қазіргі медицинаның перспективті биоматериалдарының бірі болып табылатыны белгілі. Биоүй-лесімділік, беріктік және инерттілік сияқты қасиеттер титан мен оның қорытпаларын ортопедия, травматология және стоматология саласындағы заманауи имплантологияның негізгі материалы етеді. Кеуекті титан биоматериалдарының тығыз металл материалдардан артықшылығы – оның сүйек тінімен жақсы байланысы және тұрақтандыруы болып табылады, бұл импланттың жоғалу қаупін азайтады. Байланыстырылған тері тесігі тіндердің сіңуіне ықпал етеді, осылайша протездің қоршаған сүйекке бекітілуі имплантацияның әлсіреуіне жол бермей, күшейеді. Келтірілген мақала кеуекті титанның құрылымдарын алу әдістері туралы қазіргі заманғы әдебиеттерге шолу, алынған материалдың негізгі физикалық қасиеттерін талқылау және биомедицинадағы қолдану мысалдарының сипаттамасы болып табылады. Мақалада кеуекті металл құрылымдарын алудың жалпы әдістері туралы ақпарат және, сонымен қатар, кеуекті титаннан құрылымдарын алудың кеңінен таралған заманауи әдістерінің сипаттамасы келтірілген. Қорытындылай келе, кеуекті титан құрылымдарының алу және қасиеттерін зерттеу әдістерін дамыту мәселесінің қазіргі жағдайына баға беріліп және болашақта оның дамуы туралы кейбір болжамдар айтылады.

**Түйін сөздер:** кеуекті титан, кеуекті металдар, жентектеу, электрохимиялық жеміру, биомедицина.

G.K. Mussabek<sup>1\*</sup>, M.N. Kalimoldayev<sup>1</sup>, V. Lysenko<sup>2</sup>,  
 K.K. Dikhanbayev<sup>1</sup>, Sh.B. Baiganatova<sup>1</sup>, G.A. Amirkhanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Information and Computational Technologies, Kazakhstan, Almaty

<sup>2</sup>Claude Bernard University of Lyon, Light-Matter Institute, France, Lyon

\*e-mail: gauhar-mussabek@mail.ru

### Recent advances in the development of methods for producing of porous titanium structures for medical applications

Due to the unique structural, mechanical and chemical properties, porous titanium is one of the promising biomaterials of modern medicine. Such properties as biocompatibility, strong mechanical strength, inertness make titanium and its alloys the main material of modern implantology in the field of orthopedics, traumatology and dentistry. The advantage of porous titanium biomaterials over dense metals is its better interconnection with bone tissue and providing better stabilization, which reduces the risk of implant loss. The connected pores contribute to tissue ingrowth and thus the attachment of the prosthesis to the surrounding bone becomes stronger, preventing the weakening of the implant. This article is a review on modern methods for obtaining porous titanium structures, discussions of its physical properties and descriptions of usage in biomedical applications. The paper provides information on both general methods for the formation of porous metal structures and a description of the most common modern methods for producing porous titanium structures. In summary, an assessment of the state of the problem of the development of methods for obtaining and studying the properties of structures of porous titanium is given and some predictions for its development in the future.

**Key words:** porous titanium, porous metals, sintering, electrochemical etching, biomedicine.

Г.К. Мусабек<sup>1\*</sup>, М.Н. Калимолдаев<sup>1</sup>, В. Лысенко<sup>2</sup>,  
К.К. Диханбаев<sup>1</sup>, Ш.Б. Байганатова<sup>1</sup>, Г.А. Амирханова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт информационных и вычислительных технологий, Казахстан, г. Алматы

<sup>2</sup>Лионский университет им. Клода Бернара, Франция, г. Лион

\*e-mail: gauhar-mussabek@mail.ru

### Современные достижения в области развития методов получения структур пористого титана для медицинского применения

Благодаря уникальным структурным, механическим и химическим свойствам пористый титан является одним перспективных биоматериалов современной медицины. Такие свойства как биосовместимость, прочность, инертность делают титан и его сплавы основным материалом современной имплантологии в области ортопедии, травматологии и стоматологии. Преимущество пористых титановых биоматериалов перед плотными металлическими заключается в его лучшей взаимосвязи с костной тканью и обеспечением лучшей стабилизации, что приводит к снижению риска потери имплантата. Связанные поры способствуют вращению ткани и, таким образом, крепление протез к окружающей кости становится крепче, предотвращая ослабление имплантата. Настоящая статья представляет собой обзор данных современных литературных источников, сообщающих о методах получения структур пористого титана, обсуждению основных физических свойства получаемого материала и описанию примеров применения в биомедицине. В работе представлена информация как об общих методах формирования пористых металлических структур, так и описание наиболее распространённых современных методов получения структур пористого титана. В заключении приведена оценка состояния проблемы развития методов получения и исследования свойств структур пористого титана и приведены некоторые прогнозы на ее развитие в будущем.

**Ключевые слова:** пористый титан, пористые металлы, спекание, электрохимическое травление, биомедицина.

## 1 Кіріспе

Қазіргі таңның озық технологиялары қасиеттері ерекше тартымды наноөлшемді материалдарды қолданумен тығыз байланысты екені анық. Зерттеушілердің қызығушылығын тудырып, назарларын тарып отырған осындай наноөлшемді материалдардың ішінен кеуекті наноматериалдар классын бөліп атап айтсақ болады. Қызығушылық аталмыш наноматериалдардың көлемдік модификацияларына қарағанда күрт өзгеше физикалық және химиялық қасиеттерге ие болуына байланысты. Кеуекті наноматериалдардың осындай ерекше қасиеттері оларды микро-және наноэлектроника [1], медицина [2], жеңіл және ауыр өнеркәсіп [3], энергетика [4] және қоршаған ортаны қорғау [5] сияқты салалардың болашағы зор материалдарына айналдырған. Осыған орай кеуекті наноқұрылымды материалдарды алу технологияларын жетілдіру және оларды қолдану заманауи материалтану саласының ең өзекті сұрақтарының бірі болып табылады.

Кеуекті наноматериалдардың ішінде кеуекті металдардың мен метал қорытпаларының қолданбалы мәртебесі ерекше артуда. Осындай материалдар қатарына енетін кеуекті титан құрылымдарының қолданылу аясы адамзат үшін өте маңызды денсаулық сақтау және

биомедициналық жетістіктерді арттыру жөнінде кең ауқымды таралуда [6]. Сондай-ақ кеуекті титан қаптамалары сүйек имплантологиясы мен тіс ортопедиясында қолданыс тапқан [7]. Мұның себебі кеуекті титанның жоғары биоүйлесімді және уландыру қабілеті төмен болуында. Мамандардың титан негізіндегі кеуекті құрылымды қабықшаларды зерттеуінің бірден бір себебі олардың бірегей физикалық және химиялық қасиеттері, биологиялық қабылдануы, сенсорлық және оптикалық қасиеттері мен катализдік белсенділігіне байланысты. Осындай кеуекті микро- және наноқұрылымды титан қабықшаларын алудың заманауи әдістері, олардың физикалық қасиеттері және қолдану аясына қықаша тоқталып өтейік.

## 2 Титан туралы жалпы мәлімет

Титан ерекше қасиетті жеңіл әрі берік метал болып танылады. Элементтердің периодтық жүйесінде IV топтағы химиялық элемент, атомдық нөмірі 22, атомдық массасы 47,88. Табиғатта массалық саны 46-50 болатын титанның жасанды жолмен алынатын тұрақты 5 радиоактивті изотопы белгілі. Титан – жер бетінде кең таралған элементтердің бірі, оның Жер қыртысындағы салмақ мөлшері шамамен 0,57% құрайды. Титанның тығыздығы 4,505 г/

см<sup>3</sup>, балку температурасы 1668°C және қайнау температурасы 3330°C құрайды [8].

Титан химиялық активті ауыспалы элемент, оның тотығу дәрежесі көбінесе +4 тең болады, сирек жағдайда +3 және +2 дәрежеде кездеседі. Титанды жоғары тазалықта алу өте қиын, алғанымен сол таза қалпында сақтап қалу да оңай емес. Сондықтан да таза титанға ие болып қана қоймай, оны сыртқы әсерлесулерден де сақтау керек. Сыртқы орта температурасы 500-550°C-қа дейін жетпей метал бетінде оксид қабаты пайда болмайды, сондықтан ол ауада, теңізде, ылғал хлор ортасында, хлоридтер мен азот қышқылы ерітінділерінде, күкірт қышқылы мен сілтілердің сұйытылған ерітінділерінде коррозияға тұрақты болады. Бөлме температурасында титан HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CCl<sub>3</sub>COOH, HCOOH қышқылдарымен әрекеттеседі, ал қыздырғанда оттегі (400-500°C), азот (600°C-тан жоғары), көміртек және кремниймен (1800°C-тан жоғары) әрекеттесіп, сутегі және басқа да ауа газдарын өзіне сіңіреді. Титан фтормен 150°C-та, хлормен 300°C-та, иодпен 550°C-та әрекеттесіп, сәйкес галогенидтерін түзеді. Одан бөлек бор, көміртек, селен, кремниймен әрекеттесіп, металға ұқсас қосылыстар түзеді. Титан қосылыстарының балқуы қиын, өте қатты, түстері әр түрлі болып келеді [9].

Титанды өндірісте алу үшін кентас концентраттарын хлорлап, алынған хлорлы концентраттарды магниймен (кейде натриймен) тотықсыздандырып, титан кірмесін (губка) алады. Кейін титан кірмесін вакуумдық доғалы пештерде балқытып, кесек метал алынады.

Осындай физикалық және химиялық қасиеттеріне байланысты титанды «болашақтың металы» деп атайды. Алғашында титанды әскери және қорғаныс мақсатында шығарып, қолдана бастады. Бірақ күннен күнге бұл металдың қолданыс аясы әр түрлі облыстарда артып келеді. Титанның қолданыс аясының ең маңызды және кеңінен таралған салалары 1 суретте көрсетілген. Титан өнімін қолданатын негізгі өнеркәсіп авиакұрылыс болып табылады. Дәл осы салада титан қолданыстарының кеңеюі ары қарай авиациялық титан өндірісінің қалыптасып, өркендеуіне себеп болды. Өзінің физикалық-механикалық қасиеттеріне байланысты титан қорытпалары әмбебап конструкциялық материал болып табылады. Сондай-ақ, аталмыш метал ғарыштық техникасында жиі қолданылатын материал екені анық. Титанның көмегімен авиациядағы дыбыстық кедергілерді еңсеріп, ғарыштық кеңістікке шығуға жол ашылды. Ғарыш аппараттарының құрылысында және

ғарыштық техникада титан іс жүзінде таптырмас метал. Титан және оның қорытпаларының негізінде жасалатын әр түрлі функциялы бөлшектердің беріктігі мен сенімділігі машина жасау саласының озық дамуының бірден бір себебі болып отырғанына күмән жоқ.

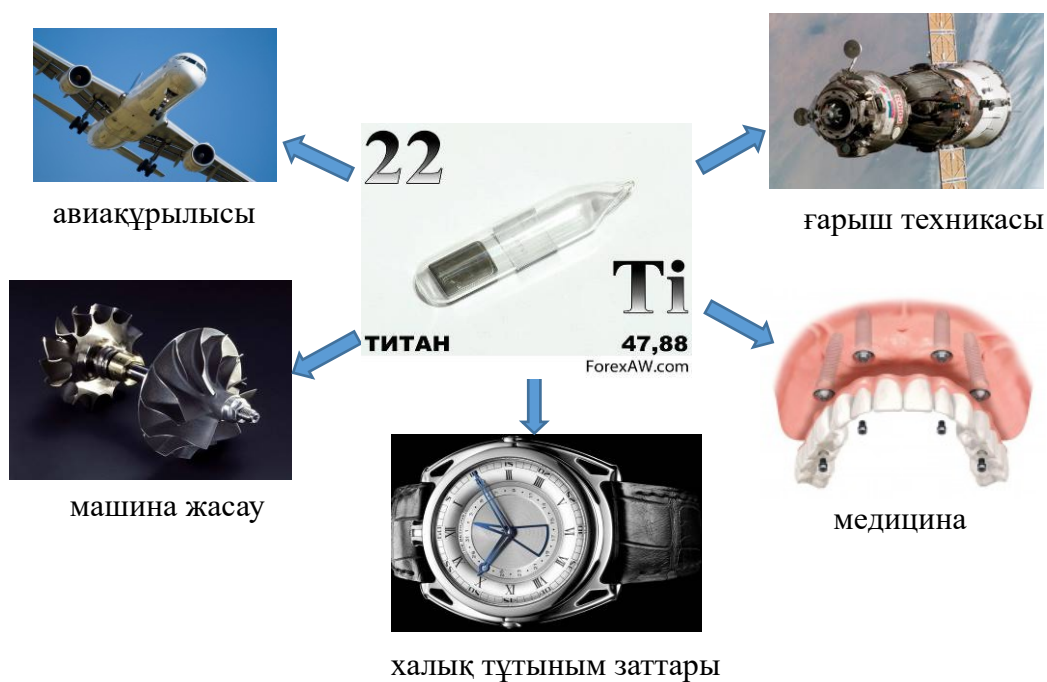
Заманауи медицинаның хирургия, травматология, стоматология және имплантология салалары титанның ерекше тұтынушылары деп айтуға болады. Титан қорытпаларынан жеңіл, сенімді, берік хирургиялық аспаптар жасалынады. Одан бөлек титан және оның негізіндегі қорытпалар травматология, ортопедия және стоматология салаларында имлантаттар мен протездерді шығаруда қолданылады [10].

### 3 Кеуекті металдарды алу әдістері

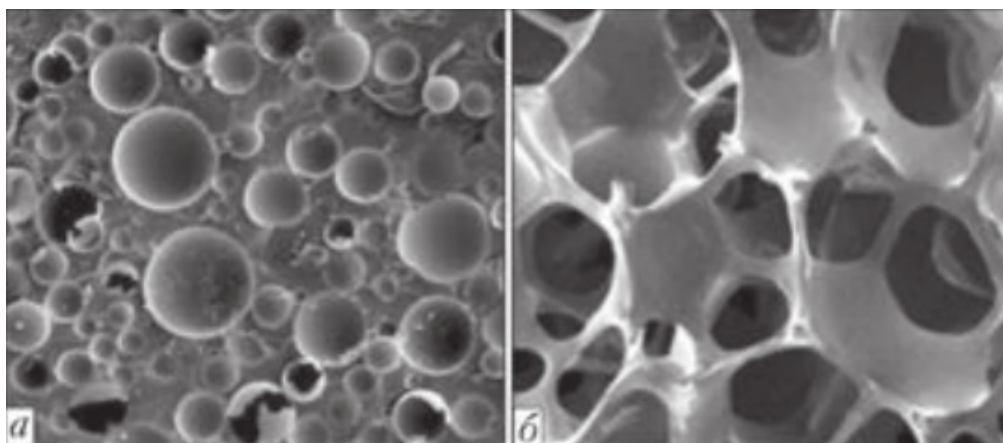
Материалдарды зерттеу мен жаңа қасиеттерін қолданудың ғылыми салалары алға басып, кеуекті металдардың микро- және нано-құрылымдары медицина мен техниканың көптеген салаларынан қолданыс таба бастады. Бастапқы материалдың негізгі қасиеттерін сақтай отырып, кеуекті металдардың жылу- мен электрөткізгіштігі әлдеқайда төмен, ал олардың дыбысжұтушы және демпфирлеуші қасиеттері жоғары болады.

Кеуекті метал (КМ) бастапқы анықтамасы бойынша металдық көбік болып табылады. КМ бірыңғай орналасқан көптеген қуыстар мен қосқыштардан тұратын ұяшықты құрылым. Кеуекті металдарды алудың өзара айырмашылығы түбегейлі болатын бірнеше технология ұсынылған. Кеуекті металдардың құрылымын байланыстырушы әдістері ретінде желімдеу, дәнекерлеу және диффузиялық жентектеу қолданылуы мүмкін. Зерттеушілердің асқан қызуғушылығы әсіресе титан, алюминий, никель, мыс және олардың қорытпаларының кеуекті модификацияларына ерекше артуда. Бұл материалдарды алу технологияларын дамыту және қасиеттерін зерттеуге арналған ғылыми жаңа ізденістер оларды функционалды қолданудың аясын кеңейтеді [11].

Кеуекті металдарды құрылымдарына қарай «жабық» және «ашық» кеуекті металдық құрылымдар деп екі үлкен топқа бөлуге болады. Жабық кеуекті құрылымдарда әрбір қуыс (кеуек) жұқа металдық мембраналармен толығымен жабылып тұрады, ал ашық кеуекті құрылымдарда кеуектер бір бірімен байланыста тұрады. Мысалы, жабық және ашық кеуектері бар құрылымдардың салыстырмалы бейнелері 2 суретте көрсетілген.



1-сурет – Титан металының қолданыс аясы



2-сурет – Кеуекті метал құрылымдарының типтері: жабық (а) және ашық (б) [12]

Газ фазасынан отырғызу қондырғылары қолданылатын әдістер кеуектердің өлшемдерін, олардың таралуын және өзара байланысын жоғары деңгейдегі реттеу мүмкіндігін береді. Мұндай әдістердің көмегімен геометриясы ашық кеуекті металдар алынады. Көбіктеу реагенттерін балқытылған немесе ұнтақ күйіндегі метал матрицаларына ыдырату процестеріне негізделген әдістер нәтижесінде кеуектілігі төмен және кеуектердің таралу сипаты болжауға қиын құрылымдардың түзілуіне әкеледі. Мұндай әдістердің көмегімен геометриясы жабық кеуекті металдар алынады [13].

### 3.1 Жабық кеуекті метал құрылымдарын алу әдістері

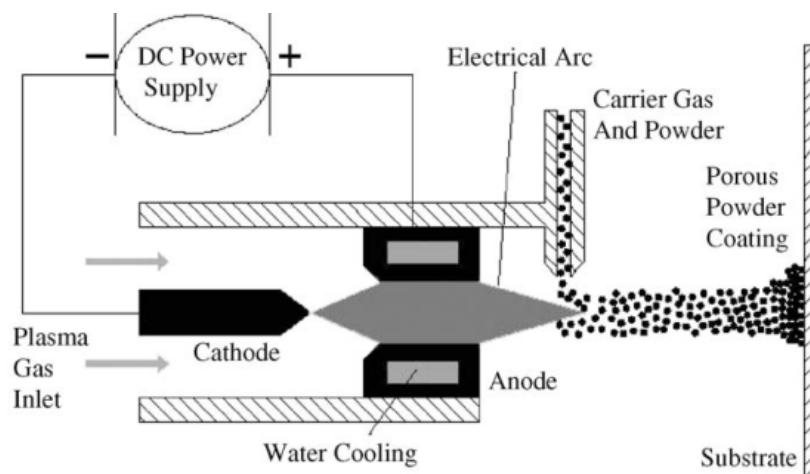
*Балқыма және ұнтақтық металлургия әдісі*  
 Жабық кеуекті метал көбіктерінің құрылымы көптеген жан-жақты шектелген қуыстардан тұрғандықтан, олардың сүйек тіндерімен биоүйлесімділігі төмен болады, бірақ жүктемелік ортопедиялық имплантаттарда қолданылуы әбден мүмкін. Негізінен жабық кеуекті металдарды алудың екі әдісі белгілі. Олар: балқыма және ұнтақтық металлургиялық әдістері. Бірінші әдісте көбік тәрізді кеуекті құрылым метал балқымасы арқылы газдың инъекциясы

немесе сұйық металға көпіртуші газ реагенттерін қосу процестері жүзеге асады [14]. Мұндай әдістер кеуекті алюминий, цинк және магний құрылымдарын алуда қолданылса, титан үшін балқу температурасы өте жоғары және оттегімен жылдам әрекеттескендіктен тиімсіз болып шықты. Екіншіден, ұнтақтық металлургиялық әдісі қуыс сфераларды өзара күйдіру немесе  $TiH_2$  сияқты газ қосылған реагенттері бар қысылған ұнтақты балқыту процестеріне негізделген [15]. Бұл әдіс салыстырмалы біртекті құрылымдарды алуға мүмкіндік береді және қиын балқитын металдар мен метал қорытпаларының өндірісінде қолданылуы мүмкін. Осындай әдістермен алынатын жабық кеуекті металдардың төзімділік шегін қоспаларды оңтайланған мөлшерде қосу және соның есесінде кеуектердің біртекті таралуы арқылы жоғарылатылуы мүмкін.

#### *Плазмалық шашырату әдісі*

Жабық кеуекті металдық құрылымдарды алудың басқа әдісі плазмалық шашырату болып табылады. Бұл әдіс қатты кедір-бұдыр

беттік текстураларды, қатты беттердегі кеуекті қаптамаларды және толығымен кеуекті құрылымдарды алу үшін мүмкіндік береді. Плазмалық шашырату процесінің сұлбалық көрінісі 3 суретте келтірілген. Плазмалық шашырату процесі кезінде сумен суытылатын екі электродтың арасында электрлік доға пайда болады. Осы электрлік доға газды ішінара ионизациялап аса жоғары температураларға дейін ( $20\ 000^\circ\text{C}$ ) қыздыруы негізінде плазмалық ағын түзеді. Газдар аса жоғары кеңеюдің әсерінен үдетіліп, анодтың қасынан жоғары жылдамдықпен өтеді. Метал ұнтағы плазма ағынына тасымалдаушы газдың көмегімен қосылады және үдетіліп жоғары жылдамдыққа ие болады. Метал ұнтағының түйіршіктері плазма ағынында балқып, жоғары кинетикалық энергиямен төсеніштің бетіне түседі. Плазмалық шашырату параметрлерін өзгерту арқылы кеуектілігі градиентті түрде біртіндеп өзгертін кеуекті қаптамаларды алуға болады [16].



3-сурет – Плазмалық шашырату процесінің сұлбалық көрінісі [16]

### 3.2 Ашық кеуекті метал құрылымдарын алу әдістері

#### *Ұнтақтық металлургиялық пісіру әдісі*

Кеуекті металдық көбіктерді алудың ең қарапайым тәсілі метал ұнтақтарын пеште жентектеу кезіндегі ішінара тығыздану құбылысына негізделген. Бұл тәсіл ұнтақтық металлургиялық әдіс немесе жетілген метал тұзу технологиясы деп аталады. Сондай-ақ, әдіс беті кеуекті және толығымен кеуекті метал құрылымдарын алуда кеңінен қолданылады. Бұл технология метал ұнтақтарын компакттеу, өзара байланыстыру

және жентектеуге негізделген. Жентектеу операциясы жоғары температуралық өңдеу болып табылады және метал түйіршіктерінің пішіндерінің аз өзгеруімен қатар келетін байланысу процесіне әкеледі. Көбінесе осындай процестерде арнайы байланыстырғыш заттар түйіршіктерді өзара байланыстырып, берік ұстау үшін қолданылады. Кеуектіліктің көлемдік фракциясы түйіршіктердің өлшемдері мен өзара байланысқандығына тәуелді. Кеуектілік ұнтақтың престоу тығыздығы, жентектеу температурасы мен уақыты және қорытпа

қоспаларының мөлшерімен анықталады. Кеуектердің өлшемдерінің ұнтақ түйіршіктерінің өлшемдері мен пішіндеріне тәуелділігі металлургиялық жентектеу әдісінің шектелуі болып табылады. Мысалы, ұнтақ түйіршіктерінің пішіні сфера тәрізді болса, кеуектілік 50%-дан аспайды және кеуектердің пішіні кездейсоқ болып түзіледі [17]. Осы әдісте қолданылатын метал түйіршіктерінің орташа өлшемдері 50 мкм – 1 мм аралығында болады. Мысалы, [18] жұмысының авторлары металлургиялық жентектеу әдісін қолданып, кеуектілігі 5-37% болатын кеуекті титан қаптамаларын алып, қасиеттерін зерттеген. Таза титан және титан қорытпаларының кеуекті құрылымын алу үшін қолданылатын жентектеу процесі оттегі жоқ, жоғары вакуумды ( $10^{-5}$  мбар) пештерде  $1250^{\circ}\text{C}$  температурасында жүзеге асырылуы тиіс.

*Толтырғыш көмегімен кеуектерді түзу әдісі*

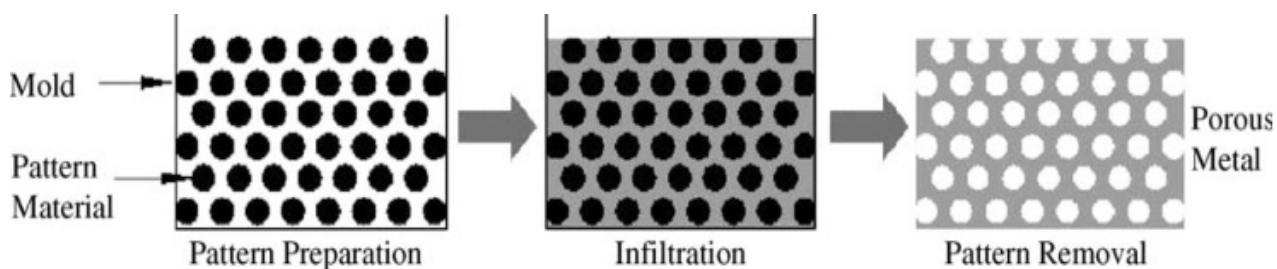
Толтырғыш көмегімен кеуектерді түзу әдісі – кеуектілігі жоғары кеуекті металдар үлгілерін алу үшін арналған әдіс. Процесс метал ұнтағының толтырғыш материалымен араластырылуынан басталып, қоспаның таблеткаға престелуімен жалғасады. Таблетка толтырғыш атомдарын алып, метал түйіршіктерін өзара байланыстыру үшін төмен температурада қыздырылады. Бұл процесте құрылымның бастапқы қаңқасы түзіледі.

Келесі сатыда жоғары температуралық жентектеу процесі жүзеге асырылады. Жоғары температуралық жентектеу кезінде құрылымның тығыздануы және ішінара байланыстардың нығаюы бақыланады. Бұл әдісте қолданылатын метал ұнтақтарының түйіршіктерінің өлшемдері толтырғыш ұнтағы түйіршіктерінің орташа өлшемдерінен кіші болуы тиіс. Толтырғыш көмегімен кеуектерді түзу әдісі біртекті, жоғары кеуекті (60-80%) метал құрылымдарын алуға мүмкіндік береді [19]. Толықтырғыш ұнтағы түйіршіктерінің пішіндері, өлшемдері және мөлшерін өзгерту

арқылы кеуекті метал құрылымдарының механикалық қасиеттерін өзгертіп отыруға болады. Толықтырғыш материалын престелген үлгі көлемінен ажырату аталған әдістің ең басты қиыншылығы болып табылады. Мысалы, [20] жұмысында толықтырғыш ретінде карбамид (мочевина) ұнтағын пайдаланып, оның титан ұнтағын минималды лақтауменен  $200^{\circ}\text{C}$  төмен температураларда ұшыртуға болатынын көрсетті. Кеуектілігі 60-70% және кеуек өлшемдері 0.1-0.24 мм болатын құрылымдар бір сағат ішіндегі  $1400^{\circ}\text{C}$  температурасында жоғары температуралық жентектеу нәтижесінде алынды. Ал Вен және басқалар [21] толықтырғыш ретінде  $200^{\circ}\text{C}$  температурасында ыдырайтын аммоний гидркарбонат ұнтағын қолданды. Жоғары температуралық жентектеу  $1200^{\circ}\text{C}$  температурасында 2 сағат ішінде жүзеге асырылды. Нәтижесінде кеуектілігі 78%, сығу кернеулігі 35 МПа және Юнг модулі 5,3 ГПа болатын металдық құрылым алынған.

*Репликация әдісі*

Репликация әдісі – кеуектілігі жоғары метал материалдарды алу үшін арналған 3 сатыдан тұратын әдіс. Әдістің орындалу сатылары сызба түрінде 4 суретте келтірілген. Ли және әріптестері [22] бұл әдісті кеуектілігі жоғары таза титан және титан қорытпаларының кеуекті құрылымдарын алу үшін алғаш ұсынған. Ғылыми топтың жүргізген тәжірибелерінде бірінші полиуритан көбіктері Ti-6Al-4V қорытпасының ұнтағы (70 көлемдік пайыз),  $\text{H}_2\text{O}$  (20 көлемдік пайыз) және аммоний қосылған ерітіндіге белгілі бір уақыт ішінде батырылып, шығарылады және кептіріледі. Процесс полиуритан көбігі Ti-6Al-4V ұнтағымен толығымен қапталғанға дейін бірнеше рет қайтланады. Одан кейін жоғары температуралық қыздыру нәтижесінде полиуритан қаңқасы ыдырап, орнында кеуекті метал құрылымы қалады. Бұл – ашық кеуекті метал құрылымдарын алуының бірден бір әдісі.



4-сурет – Репликация әдісінің үш сатылық жүзеге асырылу сызбасы [23]

#### 4 Кеуекті титан құрылымдарын алу әдістері

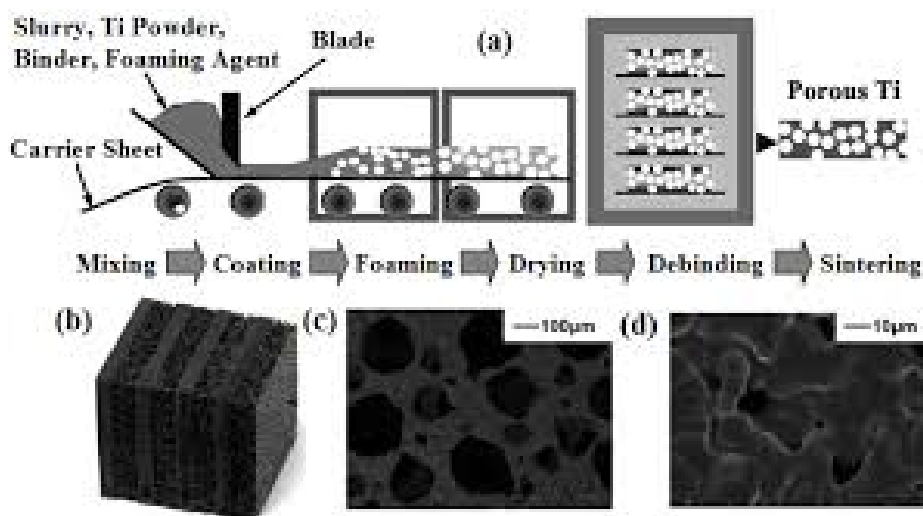
Кеуекті титан қабықшаларын алудың көптеген әдістері белгілі. Солардың ішіндегі негізгі және кең таралғандары: ұнтақты металлургия әдісі, химиялық әдіс және электрохимиялық жеміру әдісі.

##### Ұнтақты металлургия әдісі

Ұнтақты металлургия әдісінің аса маңызды бағыттарының бірі кеуекті ұнтақ материалдар

дайындау болып табылады. Мұндай материалдар минералдардың, синтетикалық майлардың, жеңіл балқитын металдардың, сілтілердің, қышқылдардың және басқа да агрессивті сұйық орталардың сүзгіштері ретінде қолданады [24].

Бұл әдіспен кеуекті титан қабықшаларын алу дайын титан ұнтағын престопп, үлгі бетіне қыздырып орналастыру арқылы жүзеге асады. Ұнтақты металлургия әдісімен алынған көп қабатты кеуекті титан қабықшаларының бейнесі 5 суретте сатылы түрде көрсетілген [25].



5-сурет – Кеуекті титан қабықшаларын алудың ұнтақтық металлургия әдісінің жүзеге асырылу сатылары

Ұнтақты металлургия әдісімен алынған кеуекті құрылымды үлгілердің өлшемдері 100-300 мкм көлемінде болады. Алайда үлгілердің өлшемдері наноөлшемге жетпегендіктен бұл әдісті қолдану кейбір қолданыстар үшін тиімсіз болып келеді.

##### Химиялық жеміру әдісі

Жеміру дегеніміз – металдардың сыртқы ортамен химиялық немесе электрохимиялық жолмен әрекеттесуі кезіндегі сегменттік еруі. Химиялық жеміру (ХЖ) процесін күшейту және үдету мақсатында әртүрлі физикалық процестер қосылады. Негізінен, ХЖ-дің химиялық және электрохимиялық түрлері белгілі.

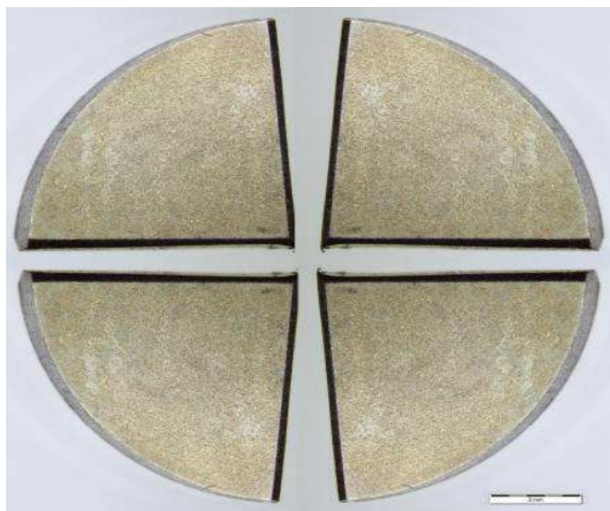
Химиялық жеміру кезінде металдардың еруі жүйеде ешқандай каталикалық әсер етуші факторлар мен процестердің көмегінсіз жүреді. ХЖ кезінде металдардың беткі қабаттарының әр түрлі газ немесе сұйық фазасындағы электролиттермен әрекеттесуі нәтижесінде кристалдық

торлары бұзылып, жаңа құрылымдар пайда болады. Мысал ретінде [26] жұмыстың нәтижелерін келтіруге болады. Мұнда кеуекті титан қабықшаларын ХЖ әдісімен алу үшін диск пішінді, маркасы GR2 монокристалды титан төсеніштері қолданылған. Қалыңдығы 2 мм болатын титан дисктерін алмаз кескішпен төртке бөліп, әр түрлі технологиялық жағдайда үлгілер тобы алынған, үлгілердің фотосуреті 6 суретте келтірілген.

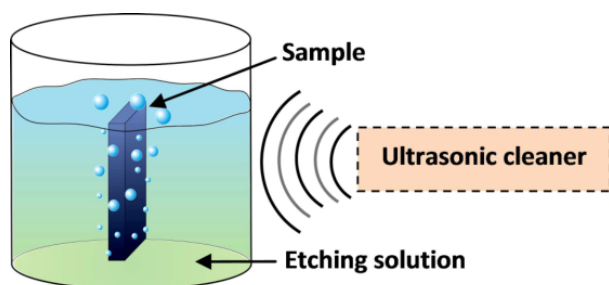
Үлгілер мен химиялық жеміргіш ерітінді арасындағы реакция өңделініп тұрған үлгілердің бетінен материал шығынына алып келеді. ХЖ әдісі материал құрамына, жеміргіш ерітінді және температураға тәуелді. Химиялық жеміру әдісі экзотермиялық процесс болғандықтан, жүйе қызып кетеді. Жеміргіш ерітіндінің белсенділігі температураға қатты тәуелді және оптималды температураның мәні 30° екендігі анықталды. Химиялық жеміру кезінде кеуектердің байда



болуы мен төсеніштің ішіне қарай таралуы біркелкі болуы үшін процесс ультрадыбыстық ваннада жүргізілді. Зерттеу нәтижесінде жеміру уақыты 30 секунд, жеміру ерітіндісі ретінде 9% фторсутек қышқылы және 12% азот қышқылы қосылған дистилденген су жемірудің оптималды параметрлері болып анықталды.



**6-сурет** – Маркасы GR2 монокристалды титан төсеніштерінің бетіндегі химиялық жеміру әдісімен алынған кеуекті титан қабықшаларының планарлы фотосуреті [26]



**7-сурет** – Ультрадыбыстық ваннада титан төсенішінің бетін химиялық жеміру процесінің сұлбалық келтірілуі [27]

#### *Электрохимиялық жеміру әдісі*

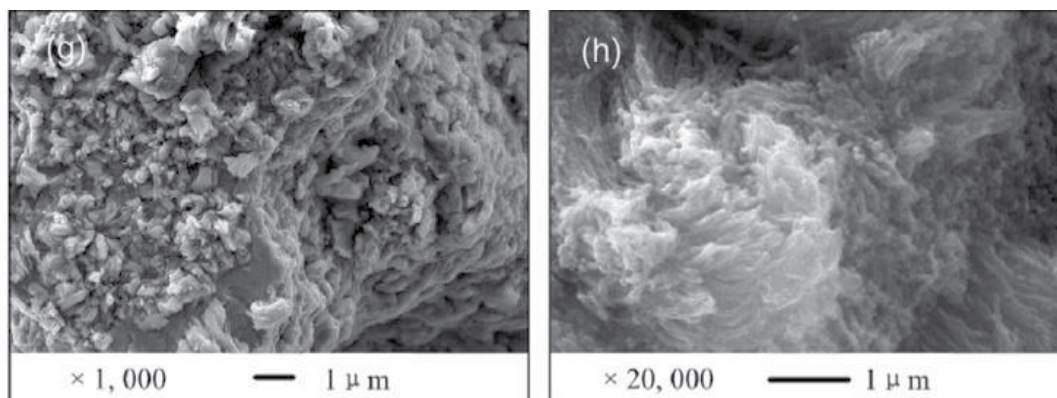
Электрохимиялық жеміру (ЭХЖ) – белгілі бір жүйенің ішінде электр тогын беру арқылы электролит ерітінділерінде жемірулуші материалдың еруі. Жемірудің бұл түрі металдардың дымқыл ауамен немесе электролиттермен жанасуы кезінде жүзеге асады. Бұл әдіс кеуекті құрылымдарды алудың қазіргі таңдағы ең қолжетімді және қарапайым әдістердің бірі деп айтуға болады. ЭХЖ әдісімен кеуекті ти-

тан қабықшаларын алу үшін қолданылатын электролиттердің құрамына  $C_2H_6O_2 \cdot H_2O : NH_4F$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $NaCl$  сияқты заттар кіргізіледі.

Мысалы, Лу және әріптестері [28] осы ЭХЖ әдісімен супергидрофобты титан үлгілерін алып, беттік морфологиясын және үлгілердің химиялық құрамын зерттеген. Өз тәжірибелерінде олар анод ретінде өлшемдері  $20\text{мм} \times 20\text{мм} \times 2\text{мм}$  болатын титан төсеніштері қолданған. Катод ретінде өлшемдері дәл титан үлгілеріне сәйкес келетін мыс пластиналары алынды. Анод және катод бір бірінен 10 мм қашықтықта  $0.2 \text{ моль}^{-1}$  натрий хлориді электролитінде бетпе-бет орналастырылды. Электролитті араластыру үшін магнитті араластырғыш қолданды. Ток тығыздығы  $1 \text{ А/см}^2$  құрайтындай алынған. ЭХЖ уақыты 1 минуттан 12 минутқа дейін өзгеріп отырды. Бұл процестен кейін үлгілер ультрадыбыстық тазартқышта дистилденген сумен жуылып, артынан кептірілді. Жұмыс электролиті ретінде бейтарап, экологиялық таза және арзан  $NaCl$  ерітіндісі қолданылды. Үлгілердің беттік морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскопия көмегімен зерттелінсе, химиялық құрамы энергодисперсиялық спектроскопия және инфракызыл спектрофотометр арқылы қаралды. Титан үлгілерінің беттік морфологиясының электрохимиялық жеміру жүргізілгенге дейін және кейінгі СЭМ көмегімен қаралған бейнелері 8 суретте  $1000\times$  және  $20,000\times$  үлкейтілумен көрсетілген. Микроқұрылымдар электрохимиялық өңдеу арқылы үлгілердің бетінде ғана пайда болғанын мәлімдеді.

Кеуекті титан құрылымдарын алудың осы аталған әдістердің көбісі жоғары температуралық өңдеу, вакуумдық қондырғыларды қолдану және энергетикалық жағынан қарастырғанда тиімсіз процестерді жүзеге асыруды талап етеді. Сондықтан кеуекті титанды алудың бірден бір тиімді әдістердің бірі электрохимиялық жеміру болып табылады. Бірақ, бұл әдісті қолдануда да кейбір ашық сұрақтар бар. Біріншіден, титанды электрохимиялық жеміру, өз кезегіне аз зерттелген әдіс болғандықтан, әлемдік ғылыми әдебиеттерде титанның электрохимиялық еру процесінің механизмдері әлі де толық анықталмаған. Екіншіден, осы уақытқа дейін қолданылып келе жатқан электролиттердің құрамында уландырғыш және биоүйлесімділігі төмен заттар болатын. Сондықтан біздің зерттеуіміздің мақсаттарының бірі электролит ретінде уландыру деңгейі төмен, этиленгликоль негізіндегі ерітіндіні қолдану болатын.





8-сурет – ЭХЖ уақыты 12 минут ішінде алынған супергидрофобты кеукті титан құрылымдарының үлгілерінің СЭМ көмегімен алынған бейнелері [28]

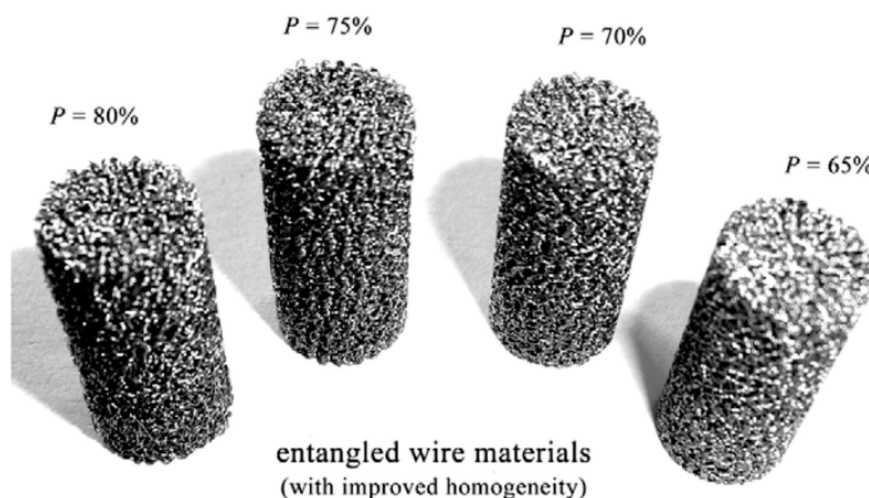
## 5 Кеукті титанның физикалық қасиеттері

### 5.1 Құрылымдық қасиеттері

Импланттар шығару үшін негізінен жетілдіріліп отырған кеукті титанның механикалық қасиеттері мен оларды анықтайтын құрылымдық қасиеттерінің маңызы зор. Кеуктілік кеукті материалдың құрылымдық қасиеттерін анықтайтын бірден бір физикалық параметрі болып табылады. Кеукті титан қабықшаларының кеуктілігі материалдың механикалық қасиеттерін анықтайды және материалдың қолдану аясын көрсетеді. Мысалы, төмендегі 9 суретте кеуктілігі әр түрлі кеукті титан негізіндегі цилиндр пішінді брикеттердің бейнесі көрсетілген. Брикеттердің көлемдері бірдей болғанымен салмақтарында

айырмашылық бар. Брикеттердің арасында ауа неғұрлым көп болса, оның кеуктілігі соғұрлым жоғары болып келеді. Кеуктілігі 80% -дық брикет пен 60%-дық брикетті алып қарайтын болсақ, бірінші брикеттің құрамында 80% ауа бар дегенді білдіреді. Кеуктілігі артқан сайын материалдың иілгіштігі артады, алайда ол сыртқы күштің әсеріне шыдамсыз болып келеді. Кеуктілігі төмен брикеттер кернеулікке жақсы қарсы тұра алады. Мұндай материалдар өзіндік бағасы төмен болғандықтан имплантат дайындауда болашағы зор.

Жақында жүргізілген зерттеулердің нәтижелері сүйек тіндерінің тиімді өсуін ынталандыратын импланттың оңтайлы кеуктілігі 20–50% аралығында [29], ал кеуктердің өлшемдері 100–400 мкм [30] аралығында болатындығын көрсетті.



9-сурет – Кеуктіліктері әр түрлі кеукті титан брикеттері [31]

### 5.2 Механикалық қасиеттері

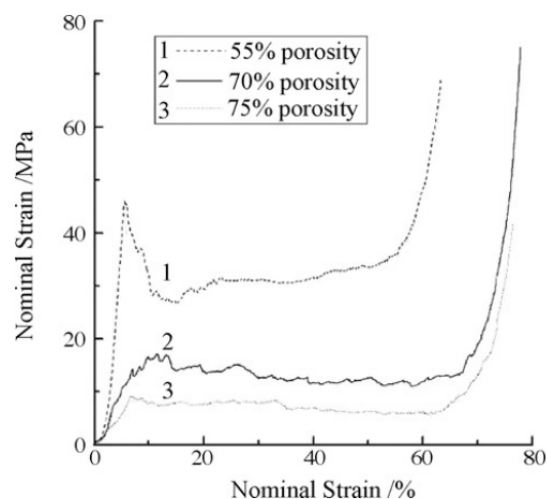
Кеуекті титанның механикалық қасиеттеріне тоқталғанда әдетте қолданбалы жағынан өзекті материалдың келтірілген механикалық ұзаруын, Юнг серпімділік модулін және беріктігін айтады. Серпімділік модулі материалдық биомеханикалық үйлесімдігіне үлесі зор шама болып келеді. Гибсон және Эшби дамытқан математикалық модельдің көмегімен кеуекті материалдың серпімділік модуліне мейлінше әсер ететін салыстырмалы тығыздығын анықтауға мүмкіндік береді [32]. Әдетте кеуекті материалдардың салыстырмалы тығыздықтарының мәні шамамен 0,3-0,003 аралығында жатады, және кеуекті титан құрылымдыры үшін бұл шаманың мәндері 0,3-0,85 аралығында болады [33]. Салыстырмалы тығыздық құрылымдарды алу процесінде өзгертілуі мүмкін. Ашық кеуекті құрылымдар үшін серпімділік модулі мен салыстырмалы тығыздылық арасындағы қатынас келесі теңдеумен сипаттауға болады [32]:

$$\frac{E}{E_s} = C_s \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right) \quad (1)$$

мұндағы  $E$  және  $E_s$  – қатты және кеуекті титанның серпімділік модльдері;  $C_s \approx 1$  геометриялық пропорционалдылық коэффициенті;  $\rho$  және  $\rho_s$  – сәйкесінше қатты және кеуекті титанның тығыздықтары.

Келесі 10-суретте кеуектілігі 55-75% аралығында болатын жоғары температуралық жентектеу әдісімен алынған кеуекті титан үлгілерінің келтірілген механикалық кернеуінің деформациялық ұзаруға тәуелділігі көрсетілген. Суреттен кеуекті титанның механикалық қасиеттерінің қарапайым металдық кірмелердің қасиеттерімен ұқсас екеніне көзімізді жеткізе аламыз. Графиктен деформацияның басында эластикалық деформация сатысы бақыланса, деформациялық ұзару жоғарылаған сайын механикалық кернеудің біртекті салыстырмалы тұрақты сатысы басталатыны анық. Осы екінші сатыда кеуектер қысылып деформацияға ұшырайды. Механикалық деформацияның келесі сатысы тығыздану аймағы деп аталады, мұнда механикалық кернеу дереу өсіп кеуекті материалдың көлемді титанның механикалық қасиеттеріне ие болатынын көреміз. Тұрақты аймақтағы механикалық кернеудің шамасы 10-15 Мпа аралығында жатады және кеуектілік артқан сайын бәсеңдей түседі [34]. Әрбір жеке

алынған қисықтың сызықты аймағының көлбеу бұрышымен анықталатын серпімділік модулі де материалдың кеуектілігі артқан сайын төмендейді. Серпімділік модулінің максимум және минимум мәндері сәйкесінше 6,4 және 3 ГПа құрады.



**10-сурет** – Кеуектілігі 55-75% аралығындағы кеуекті титан үлгілерінің келтірілген механикалық кернеуінің деформациялық ұзаруға тәуелділігі [34]

Осылайша, кеуекті титанның механикалық қасиеттерін зерттеген кезде, зерттеушілер құрылымдық модификация Юнг модулін тығыз металдың мәнінен сүйекке дейінгі мәніне дейін төмендетуге мүмкіндік беретінін түсінді. Имплантанттың қаттылығын азайту үлкен қызығушылық тудырады, өйткені бұл механикалық кернеудің таралу сипатын жақсартады және сүйектерді қалпына келтіру жағдайларын жақсартады [35].

### 6 Кеуекті титанның биомедициналық қолданылуы

Соңғы 20 жыл ішінде кеуекті құрылымдар травматологияда, ортопедия, хирургия, стоматология, урология және медицинаның басқа да салаларында адам ағзасы үшін имплантация дайындауда қолданылып келеді [31, 36]. Ортопедиялық мақсатта қолданылатын материалдар үшін бірнеше ортақ критерийлер қарастыру керек. Бірінші критерий – ол биомедициналық қолданулар үшін қажетті қасиеттер қатары, мысалы, биоүйлесімділік, коррозияға жоғары төзімділік және тозуға төзімділігі. Сонымен қатар ортопедиялық имплантат арнайы механикалық қасиеттерге ие болуы керек. Атап

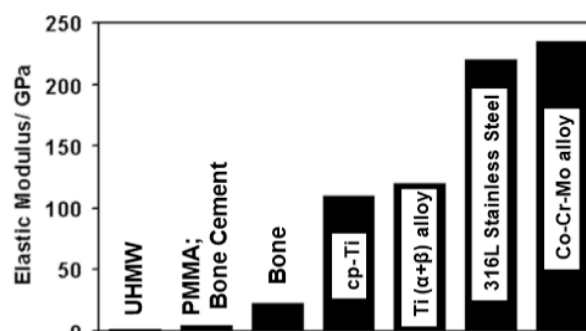
айтқанда, таңдалған ортопедиялық имплантат сүйектің серпімділік модуліне сәйкес болуы шарт. Екіншіден, таңдалған материалды қажетті формаға өңдеу әдісінің жалпы бағасы да аз болуы тиіс [37].

Сүйек – кешенді васкулярлы жүйе мен ақуыз байланыстырушы негізіндегі ашық құрылымды композитті материал. Архитектуралық деңгейде қарастырсақ, сүйек өзара тығыз бекітілген екі типті сүйек тіндерінен тұрады. Сүйектің сыртқы қабаты тығыз кортикалық тіндерден, ал ішкі қабаттарының кеуекті трабекулярлы тіндерден тұратындығы белгілі. Кортикалық тіндердің тығыздығы өте жоғары және олар цилиндр пішінді остеондардан тұратын Гаверсиан жүйесін түзеді, сонымен қатар олардың өлшемдері 10-500 мкм аралығында жататындығы белгілі. Гаверсиан каналдары сүйектің бас осіне параллель болатын қан тамырларынан тұрады. Бұл қан тамырлары сүйек бетіндегі қан тамырларымен перфорациялық каналдар арқылы өзара байланысады. Ал трабекулярлы тіндердің құрылымы керісінше, кеуекті болып келеді және диаметрлік өлшемдері 50-300 мкм болатын трабекулалар торларынан тұрады. Осы екі түрлі сүйек тіндерінің кеуектілігі мен тығыздықтары айтарлықтай әр түрлі. Кортикалық сүйек тіндерінің кеуектілігі 5-10% болса, трабекулярлы сүйек тіндерінің кеуектілігі – 75% және 90% аралығында жатады [38]. Кортикалық сүйектің тығыздығы  $1,99 \text{ г/см}^3$  [39] болса трабекулярлы сүйектердің тығыздығы  $0,05 - 1,0 \text{ г/см}^3$  [40] аралығында өзгеріп тұрады. Сүйектің механикалық қасиеттері олардың денедегі басқа сүйектермен, буындармен және бұлшық еттермен әсерлесулерімен анықталады. Сүйек анизотропты материал және оның механикалық қасиеттері оның анатомиялық орналасуымен анықталады [41].

Титан және оның қорытпалары өзінің тамаша механикалық қасиеттеріне, биоүйлесімділігіне және коррозияға тұрақтылығына байланысты ортопедия және стоматологиялық имплантат дайындауда кеңінен қолданылатын материалдар болып табылады [42]. Мысалы, Ti-6Al-4V және NiTi қорытпалары ортопедиялық мақсатта жиі қолданылатын титан қорытпаларының бірі болып табылады [43]. Себебі титан қорытпалары басқа қоспалармен салыстырғанда құрамындағы элементтерінің улылығы төмен болып келеді.

Соңғы екі онжылдықта титан және оның қорытпаларымен жұмыс жасайтын зерттеушілер ортопедиялық қолданылулар үшін жаңа қорытпалар ойлап тапты. Атап айтқанда, Ti-Nb-Ta-

Zr, Ti-Zr-Nb, Ti-Zr-Nb-Ta-Pd, Ti-Sn-Nb және Ti-Ni-Ta [44] алынып, имплантат дайындауда биоматериал ретінде қолданылды. Титан қорытпаларының көптеген түрінің механикалық қасиеттері ортопедиялық қолданулар үшін жоғары үйлесімділікке ие. Болат және Co-Cr қорытпаларымен салыстырғанда титан қорытпаларының серпімділік модулі сүйектің серпімділік модулімен сәйкес келеді және теориялық тұрғыдан қарастырғанда кернеулерге қарсы қорғанысты аз қамтамасыз етеді. Төмендегі 11 суретте сүйек тінде қолданылатын кейбір маңызды материалдардың серпімділік модулі көрсетілген.



11-сурет – Сүйек тінде қолданылатын кейбір қорытпалардың серпімділік модульдері [45]

Титан қорытпаларының Co-Cr-Mo қорытпаларымен салыстырғандағы мүмкін болатын ең қолайсыз механикалық қасиеттері: сызаттардың таралуын қабылдағыштығы, салыстырмалы жұмсақтығы және салыстырмалы төмен фрикциондық қасиеттері. Биоүйлесімділікке келетін болсақ, титан қорытпаларының беттік қабатында оксидтің қабаттың түзілмеуі олардың жетістігі болып табылады.

Сүйек тіннің имплантациясы құрамы ғана сай келетін материалды қажет етіп қана қоймай, олардың сүйек құрамымен және механикалық қасиеттерімен сәйкес болуын талап етеді. Ортопедиялық мақсатта қолданылатын имплантаттардың жетістігімен қатар адам ағзасында қолданылуы үшін біраз қиындықтар бар. Екі негізгі қиындықтардың бірі имплантат пен сүйек тіннің биомеханикалық қаттылығының сай келмеуі болса, екіншісі ретінде бастапқы отырғызу фиксациясы дұрыс болмаған жағдайда имплантаттардың микроқозғалыстарын атауға болады. Имплантатты қоршап тұратын сүйек тіндері шамалы механикалық күш әсерінен сүйекті зақымдауы мүмкін. Мұндай кездерде

имплантатты ұстап тұрған сүйек те, имплантат та әлсіреуі мүмкін. Бұл айтылып кеткен қиындықтар ортопедиялық мақсатта қолданылатын имплантат дайындауда ескерілетін алғашқы мәселе болып табылады [46].

Сүйек тіндерінің кеуекті имплантат құрылымына қарай өсіп, берік өзара байланыс түзу процесі остеоинтеграция деп аталады. Көптеген жылдар бойы зерттеушілер бұл процесті жақсартуға ұмтылды, өйткені сүйектердің нашар сіңіп өсуі имплантаттың әлсіреуіне әкелуі мүмкін және қайтадан ота қажет болып қалуының қатері жоғарылай түседі. Сондықтан мұндай тәжірибелердің басым көпшілігі негізінен тығыз биоматериалдардың кедір-бұдырлық және биологиялық белсенділік сияқты беткі параметрлерін өзгертуге бағытталған болатын. Кеуекті құрылымды қолдану металдық биоматериал мен сүйек арасындағы механикалық адгезияны тіндердің кеуек қуыстанының ішіне сіңіп өсуі арқылы күшейеді [47]. Келесі 12 суретте ашық кеуекті имплантат бетінде сүйек тіндерінің сіңіп өсу процесінің модельдік бейнесі көрсетілген.



12-сурет – Ашық кеуекті имплантат бетіне өсірілген сүйек тіні [48]

Остеоинтеграция процесі қолданып отырған материалдың кеуектілігіне, кеуектердің өлшемдері мен материалдың жалпы құрылымына байланысты болады [47]. Келесі [49] жұмыстың авторлары кіші өлшемді (шамамен 188 мкм) кеуектер импланттық емдеудің басында тіндер ұлпаларының дифференциациясына ықпал етеді, ал үлкен кеуектер (313 мкм және жоғары) жасушалардың көбеюіне және сүйектің сіңіп өсуіне ықпал етеді деген қорытындыға келді. Сонымен қатар, кеуектер васкуляризация мен қоректі заттарды жеткізуді жеткілікті деңгейде қамтамасыз ету үшін өзара байланысқан болуы тиіс. Мысалы, Мур және әріптестері ұсынған

зерттеулердің нәтижесінде сүйектердің тез сіңіп өсуіне кеуектілігі 75–85% болатын құрылымдар жағымды, ал титан импланттарын қолдану жағдайында үш өлшемді ашық кеуекті құрылым тиімді деген қорытындыға келген [50]. Осылайша, кеуектілік пен кеуек өлшемдері материалдың механикалық қасиеттеріне тікелей әсер ететін параметрлер болып табылатындығына көз жеткіземіз, сондықтан олар имплантацияның түріне (жүктеме көтеруші, жүктеме үлестіруші, каркас және т.б.) байланысты жақсы теңдестірілген болуы керек.

Сонымен қатар, остеоинтеграция процесі әр түрлі құрылымды кеуекті титан имплантаттарының үстінде зерттелінген болатын. Осындай зерттеу ізденістерінің бірі ртінде Беншарит және әріптестері [51] ұсынған іші қатты титаннан жасалып, сырты кеуектілігі градиентті болатын кеуекті титан құрылымдары бар стоматологиялық имплантаттарын атап айтсақ болады.

### Қорытынды

Қорытындылай келе, қазіргі таңда кеуекті титан өзінің құрылымдық және механикалық қасиеттеріне орай, әсіресе, биомедициналық қолданыстар үшін болашағы өте зор материал болып табылатындығына көз жеткіземіз. Кеуекті титанды алу үшін алуан түрлі физикалық және химиялық әдістер ұсынылған. Мақалада олардың ішіндегі кеңінен таралғандары: ұнтақты металлургия, плазмалық шашырату, электрофорез, химиялық жеміру және электрохимиялық жеміру сияқты әдістеріне тоқталып өтілген. Жұмыста кеуекті титан құрылымдарының қолданбалы аясы биомедицинаның имплант жасау саласы қарастырылғандықтан материалдың негізгі құрылымдық және механикалық қасиеттері қарастырылған. Келтірілген ақпараттан кеуекті титан және оның қорытпаларынан жасалынған импланттар тәжірибе жүзінде тығыз металдардан жасалған бұйымдарға қарағанда артықшылықтары бар екендігі анық. Негізгі артықшылықтар кеуекті титанның механикалық қасиеттерінің сүйек тіндерінің механикалық қасиеттеріне жақын болып, остеоинтеграция процесстерінің жүруін жеңілрек қамтамасыз ететіндігінде. Кеуекті титан импланттарын медицинада қолдануға болатындығына қарамастан, мұндай материалдардың клиникалық тұрғыдан кемшіліктері бар [48]. Біріншіден, алдын-ала жасалған импланттарды аномальды анатомиялық құрылымдар үшін қолдануға болмайды.

Екіншіден, кеуектердің барлығы бір-бірімен байланыса амайды, бұл сүйекпен тіндерінің толтырылмайтын және материалдың оссеинтеграциясын төмендететін «соқыр аймақтардың» болуына әкеледі. Сондықтан мұндай импланттардың

өндірістік хаттамалары жақсырақ бағаланып, медициналық мақсаттарға жарамды болуы керек. Дегенмен, ұсынылған шолудан кеуекті титанның жақын болашақта имплант жасайтын материал екендігі айқын.

### Әдебиеттер

- 1 Sun X., Guo Yu., Wu Ch., Xie Yi. The hydric effect in inorganic nanomaterials for nanoelectronics and energy applications // *Advanced Materials*. – 2015. – Vol.27 (26). – P. 3850-3867.
- 2 Bharti Ch., Nagaich U., Pal A.K., Gulati N. Mesoporous silica nanoparticles in target drug delivery system: A review // *Int. J. Pharm Investig.* – 2015, -Vol. 5(3). – P. 124-133.
- 3 Park Ch.M., Chu K. H., J.Heo, Her N., Jang M., Son A., Yoon Ye. Environmental behavior of engineered nanomaterials in porous media: a review // *Journal of Hazardous Materials*. – 2016. – Vol. 309. – P. 133-150.
- 4 Bhanja P., Bhaumik A. Porous nanomaterials as green catalyst for the conversion of biomass to bioenergy // *Fuel*. – 2016, -Vol. 185. – P. 432-441.
- 5 Ma Ya., Wang Z., Xu X., Wang J. Review on porous nanomaterials for adsorption and photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2017. –Vol. 38 (12). –P. 1956-1969.
- 6 Attar H., Ehtemam-Haghighi Sh., Soro N., Kent D., Dargusch M. S. Additive manufacturing of low-cost porous titanium-based composites for biomedical applications: Advantages, challenges and opinion for future development // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. –Vol. 827. –P. 154263.
- 7 Patka K., Pokrowiecki R. Porous titanium implants: A review // *Adv. Eng. Mat.* – 2018. Vol. 1700648. –P. 1-18.
- 8 Michael E., Holden N., Tyler B., John K. Atomic weights of the elements // *Pure and Applied Chemistry*. – 2013. –Vol.85(5). – P. 1047-1078.
- 9 Molchanova E.K. Phase diagrams of titanium alloys (Translation of atlas diagram sostoyaniya titanovyk splavov). – Israel: Jerusalem, 1965. – P. 65.
- 10 Шашкова Ю.Е. Применение титана и титановых сплавов для различных отраслей промышленности // *Сфера нефтегаз*. – 2011. – Т.2. – С. 1-2.
- 11 Крушенко Г.Г. Некоторые технологии получения пенометаллов из металлических расплавов и их применение // *Технология металлов*. – 2013. – Т.10. – С. 11–16.
- 12 Зефиоров Н.С. Химическая энциклопедия // *Советская энциклопедия*. –1995. – Т.4. – С. 639.
- 13 Korner C., Singer R. Processing of metal foams—challenges and opportunities // *Adv Eng Mater*. – 2000.–Vol. 2. – P.159–165.
- 14 Banhart J. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams // *Progr Mater Sci*. –2001. – Vol.46. –P.559–632.
- 15 Salito A., Van Osten K.U., Breme F. Schonende Beschichtung-technik. –Montre: Sulzer Technical Review, 1998. – 145p.
- 16 Rausch G., Banhart J. Making cellular metals from metals other than aluminum. Handbook of cellular metals. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002.–21p.
- 17 Oh I.H., Nomura N., Masahashi N., Hanada S. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering // *Scripta Mater*.–2003.–Vol.49. –P. 197–202.
- 18 Ryan G., Pandit A., Apatsidis D.P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopedic applications // *Biomaterials*. –2006.–Vol. 27.– P. 2651-2670.
- 19 Bram M. High-porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts // *Adv Eng Mater*. – 2000.–Vol.2.–P. 196–199.
- 20 Wen C.E, Mabuchi M., Yamanda Y., Shimojima K., Chino Y., Asahina T. Processing of biocompatible porous Ti and Mg // *Scripta Mater*. –2001. –Vol.5. –P. 1147–1153.
- 21 Li J.P., Li S.H., de Groot K., Layrolle P. Preparation and characterization of porous titanium // *Key Eng. Mater*. –2002. – Vol.218. –P.51–54.
- 22 Kato K., Ochiai S., Yamamoto A., Daigo Y., Honma K., Matano S., Omori K. Novel multilayer Ti foam with cortical bone strength and cytocompatibility // *Acta Biomater*. –2013.–Vol.9. – P.5802–5809.
- 23 Eisenmann M. Porous powder metallurgy technology // *Powder Metal Technologies and Applications*. –1998. –Vol.7. –P.1031-1042.
- 24 Gubicza J., Fogarassy Z., Krallics G., Lábár J., Törköly T. Microstructure and mechanical behavior of ultrafine-grained titanium // *Materials Science Forum*.– 2008. –Vol.589. –P. 99–104.
- 25 Li L., Kong Y., Kim K. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation // *Biomaterials*. –2004.–Vol.25. –P. 2867–2875.
- 26 Tajima K., Hironaka M., Chen K. Electropolishing of CP Titanium and Its Alloys in an Alcoholic Solution-based Electrolyte // *Dental Materials Journal*. –2008. –Vol. 27. –P. 258–265.
- 27 Lu Y., Xu W., Song J., Liu X., Xing Y., Sun J. Preparation of superhydrophobic titanium surfaces via electrochemical etching and fluorosilane modification // *Applied surface science*. –2012. – Vol. 263. – P.297-301.

- 28 Tanner A. Dental Implants Infections //Clinical Infectious Diseases. – 1997. –Vol.25. – №2. –P. 213–217.
- 29 de Vasconcellos L. M. R., Leite D. O., de Oliveira F. N., Carvalho Y. R., Cairo C. A. A. Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits // Implantol. Braz. Oral. Res. – 2010. –Vol. 24. –P. 399.
- 30 Hollister S. J. Scaffold design and manufacturing: from concept to clinic // Adv. Mater. – 2009. –Vol. 21. –P. 3330.
- 31 He G., Liu P., Tan Q.B. Porous titanium materials with entangled wire structure for load-bearing biomedical applications // Behav. Biomed. Mater. –2012. –Vol.5. –P.16–31.
- 32 Gibson L., Ashby M. F. Cellular solids: structure and properties. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1999.
- 33 Wally Z., van Grunsven W., Claeysens F., Goodall R., Reilly G. Porous titanium for dental implant applications // Mater. Met. – 2015. – Vol. 5. –P. 1902.
- 34 Wenjuan N., Chenguang B., GuiBao Q., Qiang W. Processing and properties of porous titanium using space holder technique // Materials Science and Engineering A. -2009. –Vol.506. –P. 148–151.
- 35 Świczko-Żurek B. Porous materials used as inserted bone implants //Advances in Materials Science. – 2009. – Vol.9. – No.2. –P. 52-60.
- 36 Zhang Y.P., Li D.S., Zhang X.P. Gradient porosity and large pore size NiTi shape memory alloys //Scripta Materialia. –2007.–Vol.57.–P. 1020–1023.
- 37 Nouri A., Hodgson P.D., Wen C. Biomimetic porous titanium scaffolds for orthopedic and dental applications. –Shanghai: China, 2010. –534p.
- 38 Burr D.B., Martin R.B. Errors in bone remodeling: toward a unified theory of metabolic bone disease //American Journal of Anatomy. –1989.–Vol.186.–P. 186-216.
- 39 Currey J. Cortical bone. – London: Chapman and Hall, 1998. – 35p.
- 40 Keaveny T.M. Cancellous bone. – London: Chapman and Hall, 1998. – 56p.
- 41 Silva G.A., Coutinho O.P., Ducheyne P., Reis R.L. Materials in particulate form for tissue engineering //Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine. –2007.–Vol.1.–P. 97-109.
- 42 Niinomi M., Hattori T., Niwa S. Material characteristics and biocompatibility of low rigidity titanium alloys for biomedical applications //Biomaterials in Orthopedics. –2004. – Vol. 22. –P. 41-62.
- 43 Lekston Z., Goryczka T. Phase transformation in Ti-Ni-Ta shape memory alloy solid-state phenomena //Applied Surface Science. –2007. –Vol.130. –P. 47-50.
- 44 Imwinkelried T. Mechanical properties of open-pore titanium foam //Journal of Biomedical Materials Research. –2007. – Vol.81A. –P.964–970.
- 45 Nouri A, Peter D., Wen H. Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications // Biomimetics, Learning from Nature. –2010. –P.534.
- 46 Laptev A., Bram M., Buchkremer H.P., Stöver D. Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape //Powder Metallurgy. –2004. –Vol.47. –P.85-92.
- 47 Wang Z., Wang C., Li C., Qin Y., Zhong L., Chen B., Li Z., Liu H., Chang F., Wang J., Analysis of factors influencing bone ingrowth into three-dimensional printed porous metal scaffolds: A review // J. Alloys Compd. – 2017. –Vol. 717. –P. 271-285
- 48 Lausma J., Kasemo B., Mattsson H. Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials // Applied Surface Science. –1990. –Vol.44. –P.133-146.
- 49 Coelho P. G., Jimbo R., Tovar N., Bonfante E. A. Osseointegration: hierarchical designing encompassing the micrometer, micrometer, and nanometer length scales // Dent. Mater. – 2015. –Vol. 31. –P. 37.
- 50 Mour M., Das D., Winkler T., Hoenig E., Mielke G., Morlock M.M., Schilling A.F. Advances in porous biomaterials for dental and orthopaedic applications // Materials. – 2010. –Vol. 3(5). –P. 2947–2974.
- 51 Bencharit S., Byrd W. C., Altarawneh S., Hosseini B., Leong A., Reside G., Morelli T., Offenbacher S. Development and applications of porous tantalum trabecular metal enhanced titanium dental implants // Clin. Implant Dent. Relat. Res. – 2014. –Vol. 16. –P. 817.

## References

- 1 X. Sun et al. Advanced Materials. 27(26), 3850-3867 (2015).
- 2 Ch. Bharti et al. Int. J. Pharm Investig. 5(3), 124-133 (2015).
- 3 Ch.M.Park et al. Journal of Hazardous Materials. 309, 133-150 (2016).
- 4 P. Bhanja et al. Fuel. 185, 432-441 (2016).
- 5 Y. Ma et al. Chinese Journal of Catalysis. 38 (12), 1956-1969 (2017).
- 6 H. Attar et al. Journal of Alloys and Compounds. 827, 154263 (2020).
- 7 K. Patka et al. Adv. Eng. Mat. 1700648, 1-18 (2018).
- 8 E. Michael et al. Pure and Applied Chemistry. 85(5), 1047-1078 (2013).
- 9 E.K. Molchanova Phase diagrams of titanium alloys. (Israel: Jerusalem, 1965), p. 65.
- 10 Yu. E. Sphera neftegas. 2, 1-2 (2011). (In Russ).
- 11 G.G. Krushenko Technologiya metallov. 10, 11-16 (2013). (In Russ).
- 12 N.S. Zefirov Sovetskaya enciklopediya. 4, 639 (1995). (In Russ).
- 13 C. Korner, R. Singer Adv Eng Mater. 2, 159–165 (2000).
- 14 J. Banhart Progr Mater Sci. 46, 559–632 (2001).
- 15 A. Salito et al. Schonende Beschichtung-technik. (Montre: Sulzer Technical Review, 1998). p. 45.



- 16 G. Rausch., J. Banhart Making cellular metals from metals otherthan aluminum. Handbook of cellular metals (Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002), p. 21.
- 17 I.H. Oh et al. Scripta Mater. 49, 197–202 (2003).
- 18 G. Ryan et al. Biomaterials. 27, 2651-2670 (2006).
- 19 M. Bram Adv Eng Mater. 2, 196–199 (2000).
- 20 C.E Wen et al. Scripta Mater. 5, 1147–1153 (2001).
- 21 J.P. Li et al. Key Eng. Mater. 218, 51–54 (2002).
- 22 K. Kato et al. ActaBiomater. 9, 5802–5809 (2013).
- 23 M. Eisenmann Powder Metal Technologies and Applications. 7, 1031-1042 (1998).
- 24 J. Gubicza et al. Materials Science Forum. 589, 99–104 (2008).
- 25 L. Li. Et al. Biomaterials. 25, 2867–2875 (2004).
- 26 K. Tajima et al. Dental Materials Journal. 27, 258–265 (2008).
- 27 Y. Lu, et al. Applied surface science. 263, 297-301 (2012).
- 28 A. Tanner Clinical Infectious Diseases. 25(2), 213–217 (1997).
- 29 L. M. R. de Vasconcellos et al. Implantol. Braz. Oral. Res. 24, 399 (2010).
- 30 S. J. Hollister Adv. Mater. 21, 3330 (2009).
- 31 G. He et al. Behav. Biomed. Mater. 5, 16–31 (2012).
- 32 L. Gibson, M. F. Ashby Cellular solids: structure and properties. (Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1999), p. 77-97.
- 33 Z. Wally et al. Mater. Met. 5, 1902 (2015).
- 34 N. Wenjuan et al. Materials Science and Engineering A. 506, 148–151 (2009).
- 35 B. Świczko-Żurek Advances in Materials Science. 9 (2), 52-60 (2009).
- 36 Y.P. Scripta et al. Materialia. 57, 1020–1023 (2007).
- 37 A. Nouri et al. Biomimetic porous titanium scaffolds for orthopedic and dental applications (Shanghai: China, 2010) p. 534.
- 38 D.B. Burr, R.B. Martin American Journal of Anatomy. 186, 186-216 (1989).
- 39 J. Currey Cortical bone (London: Chapman and Hall, 1998), p. 35.
- 40 T.M. Keaveny Cancellous bone (London: Chapman and Hall, 1998), p. 56.
- 41 G.A. Silva et al. J. of Tissue Engineering and Regenerative Medicine. 1, 97-109 (2007).
- 42 M. Niinomi et al. Biomaterials in Orthopedics. 22, 41-62 (2004).
- 43 Z. Lekston, T. Goryczka Applied Surface Science. 130, 47-150 (2007).
- 44 T. Imwinkelried Journal of Biomedical Materials Research. 81A, 964–970 (2007).
- 45 A. Nouri et al. Biomimetics, Learning from Nature. 534 (2010).
- 46 A. Laptsev et al. Powder Metallurgy. 47, 85-92 (2004).
- 47 Z. Wang et al. J. Alloys Compd. 717, 271-285 (2017).
- 48 J. Lausma et al. Applied Surface Science. 44. –P.133-146 (1990).
- 49 P. G. Coelho et al. Dent. Mater. 31, 37 (2015).
- 50 M. Mour et al. Materials. 3(5), 2947–2974 (2010).
- 51 S. Bencharit et al. Clin. Implant Dent. Relat. Res. 16, 817 (2014).