

А. А. ИЛЬИН, д-р техн. наук, А. М. МАМОНОВ, д-р техн. наук, В. Н. КАРПОВ, канд. техн. наук,
Л. М. ПЕТРОВ, д-р техн. наук, А. В. ОВЧИННИКОВ, канд. техн. наук
"МАТИ" — РГТУ им. К. Э. Циолковского

Комплексные технологии создания износостойких высоконагруженных компонентов эндопротезов крупных суставов из титановых сплавов¹

Для успешного применения титановых сплавов в производстве изделий медицинской техники необходимы комплексные подходы к выбору материалов, проектированию конструкций и технологий производства изделий, методам их испытаний, технологиям применения и т. д. Применительно к имплантируемым изделиям, в частности эндопротезам крупных суставов, такие подходы динамично развиваются в инженерно-медицинском центре "МАТИ-Медтех" "МАТИ" — РГТУ им. К. Э. Циолковского. Важнейшими результатами их реализации являются:

— использование только титановых сплавов для металлических компонентов эндопротезов (в том числе компонентов, испытывающих значительные циклические и фрикционные нагрузки), что позволяет наиболее полно реализовать в изделии важнейшие преимущества титановых сплавов — наилучшую биологическую совместимость, сравнительно низкий модуль упругости, высокую удельную прочность и др.;

— применение новых высокоэффективных технологий обработки, позволяющих управлять объемной и поверхностной структурой изделий и создавать необходимый комплекс физико-механических и функциональных свойств;

— разработка и внедрение в производство конструкций эндопротезов тазобедренного сустава, не уступающих, а по некоторым важнейшим функциональным параметрам превосходящих зарубежные аналоги.

Материаловедческие аспекты выбора металлических материалов для высоконагруженных компонентов эндопротезов крупных суставов и преимущества титановых сплавов рассмотрены в работах [1—3]. Данная работа посвящена разработке комплексной технологии обработки компонентов эндопротезов из титановых сплавов, функционирующих в условиях трения при высоких контактных нагрузках. В качестве материалов для таких компонентов в России применяют в основном титановые сплавы ВТ6 и ВТ20, разрешенные по биохимическим свойствам для имплантации. В частности, в шарнирном соединении искусственного тазобедренного сустава металлическая головка бедренного компонента работает в паре трения с компонентом из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Ножи бедренных компонентов находятся в подвижном контакте либо с цементной (полиметилметакрилат) мантией (цементная фиксация), либо с твердой кортикальной костью (бесцементная фиксация). Перемещение за один цикл нагружения невелико — от десятков микрометров в системе ножка — костный це-

мент или ножка — кость до нескольких миллиметров в шарнирной паре сустава. Однако эти перемещения повторяются многократно — миллионы циклов. Ввиду многоциклового характера нагрузки процессы износа и фреттинг-коррозии имплантатов из титановых сплавов, связанные с потерей механической связи оксидной пленки с поверхностью, становятся основными причинами большинства неудач, связанных с применением имплантатов из титановых сплавов. В частности, этим обусловлен износ обоих компонентов в системе головка сплав (ВТ6) — вкладыш (СВМПЭ) шарнирного соединения искусственного сустава [4] или интенсивное разрушение поверхности титановой ножки бедренного компонента при цементной фиксации [5]. Кроме того, нарушение целостности оксидной пленки на поверхности имплантата при его постоянном трении о кортикальную кость является причиной более интенсивного выделения ионов токсичных легирующих элементов в организм человека [6].

Таким образом, способность к самопассивации титана и его сплавов в биологических средах, сделавшая их одними из самых перспективных для имплантации, не исключает серьезных проблем при их применении в конструкциях, работающих в условиях трения и фреттинг-коррозии.

Анализ условий эксплуатации компонентов эндопротезов из титановых сплавов, работающих в условиях интенсивного трения и фреттинг-коррозии, позволяет сформулировать следующие требования к их конструктивным параметрам, структуре и свойствам поверхности и объема материала.

С целью минимизации коэффициента трения и, соответственно, работы фрикционных сил необходима максимальная чистота поверхности компонента (головки и части ножки, испытывающей циклические смещения большой амплитуды). Однако механическая полировка изделий из титановых сплавов весьма трудоемка вследствие высокой вязкости материала, приводящей к "налипанию" титана на частички абразива и "наволакиванию" его на полируемую поверхность. По данным авторов, на прутках из титановых сплавов ВТ20 и ВТ6 с хорошо проработанной глобулярной структурой не удается достичь параметра шероховатости $Ra < 0,05$ мкм даже при очень длительной полировке алмазными пастами. Недостаточная чистота поверхности способствует более быстрому разрушению оксидной пленки в процессе трения, ее фрагментации и отрыву от поверхности металла. Частицы оксида, внедряясь в поверхность полимерного материала пары трения, начинают играть роль абразива, что приводит к резкому увеличению скорости износа. Такое явление наблюдается, в частности, при испытаниях пары

¹Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 07-03-01012а и 06-04-90812 Мол_а.

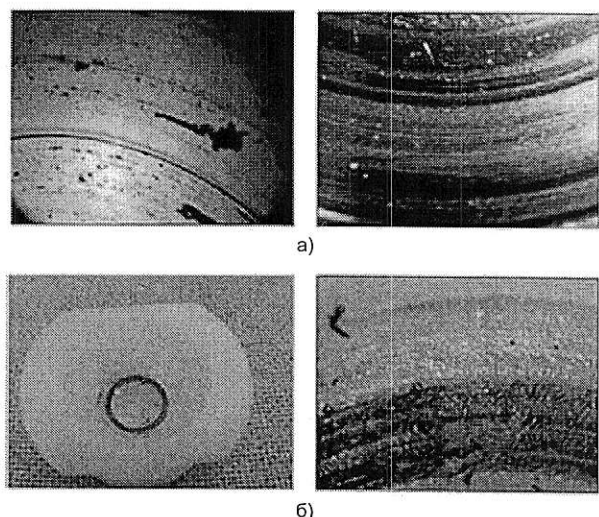


Рис. 1. Износ компонентов пары трения головки из сплава ВТ20 — вкладыш из СВМПЭ при испытаниях по методике работы [7]: а — поверхность головки. $\times 20$; б — вкладыш

трения головка из титанового сплава ВТ20 — вкладыш из СВМПЭ по методике работы [7] (рис. 1).

Для достижения требуемой износостойкости состав и структура поверхности имплантата должны обеспечивать высокую твердость. Однако значительный градиент твердости, возникающий при нанесении высокопрочных покрытий на вязкую и "мягкую" матрицу, не способствует улучшению триботехнических свойств. Так, попытка нанесения покрытий из нитрида титана на поверхность титановой бедренной головки, изготовленной из прутка сплава ВТ6, не принесла желаемого результата: в процессе эксплуатации наблюдали отслаивание покрытия в виде "яичной скорлупы" [6].

Известные технологии нанесения покрытий и модифицирования поверхности титановых сплавов с точки зрения применимости для компонентов пар трения проанализированы в работах [8, 9], в которых показана их низкая эффективность для обеспечения работоспособности высоконагруженных имплантатов.

В последнее время развиваются твердофазные технологии создания градиентных поверхностных структур в титановых сплавах путем легирования азотом при низкотемпературном ионном азотировании в газовой среде (смесь азота и аргона) с наложением электрического поля с низковольтной разностью потенциалов. Применение данных технологий позволит проводить регламентированное легирование азотом поверхности готовых деталей при температуре 550—600 °С и небольшом времени выдержки (до 1 ч), которое не влияет ни на микрогеометрию поверхности, ни на структуру, сформировавшуюся в объеме детали на предшествующих технологических стадиях получения и обработки полуфабрикатов. Это открывает перспективы создания на базе титановых сплавов новых материалов с градиентной поверхностной структурой, обеспечивающей реализацию в готовых изделиях высокого комплекса эксплуатационных свойств, в том числе стойкость против износа при трении или фреттинг-коррозии.

В работах [8—10] изложены экспериментальные результаты, касающиеся структурных аспектов низкотемпературного ионного азотирования титановых сплавов, применяющихся для изделий медицинской техники. В частности, установлено, что в сплавах ВТ20 и ВТ6, содержащих 7—10 % β -фазы, при ионном азотировании достигается максимальная глубина диффузионного слоя по сравнению с α -сплавами и более легированными β -стабилизаторами ($\alpha + \beta$)- и псевдо- β -сплавами. Это связано с особенностями взаимодействия азота с α - и β -фазами, влиянием фазового состава, степени легирования фаз, кинетики фазовых превращений на диффузионную подвижность азота. Данная технология обеспечивает не только формирование протяженной диффузионной зоны твердого раствора азота в титане, но и образование термодинамически устойчивых поверхностных слоев δ -(TiN) и ϵ -(Ti₂N) нитридов. Получение такой поверхностной градиентной микроструктуры существенно увеличивает и антикоррозионную способность поверхности, делая ее практически инертной в биологических средах [8].

Глубина диффузионной зоны зависит не только от фазового состава, но и от структуры сплавов. Для оценки этого влияния провели ионное азотирование образцов из сплава ВТ20 с разными типами и параметрами структуры (рис. 2): с пластинчатой α -фазой толщиной $h_\alpha = 2\div 3$ мкм и длиной $l_\alpha = 25\div 40$ мкм (поз. а), глобулярной α -фазой с размерами частиц $d_\alpha = 3\div 5$ мкм (поз. б) и субмикроструктурной α -фазой с размерами частиц $d_\alpha = 0,5\div 0,9$ мкм (поз. в).

Структура первого типа (см. рис. 2, а) по параметрам близка структуре заготовок ножек эндопротезов из сплава ВТ20Л, получаемых методом фасонного литья с последующим газостатированием. Структуру второго типа (см. рис. 2, б) имеют горячекатаные прутки из сплава ВТ20, из которых изготавливают шаровые головки бедрен-

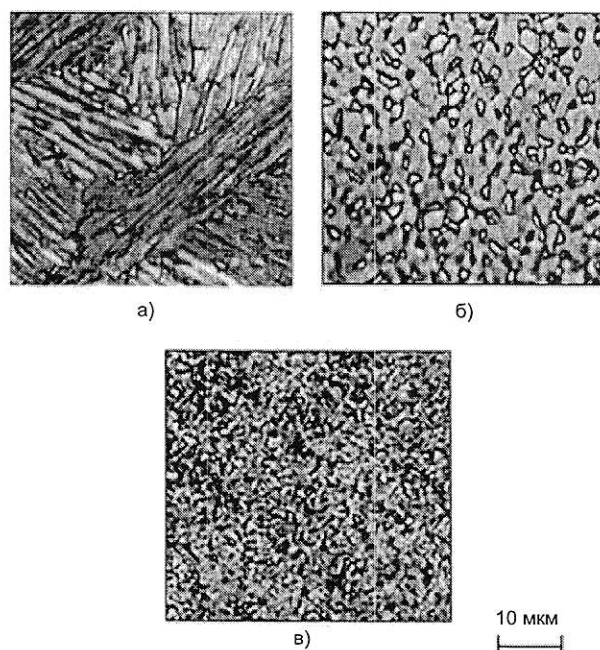


Рис. 2. Микроструктура образцов из сплава ВТ20 с различной степенью дисперсности частиц α -фазы

ных компонентов эндопротезов тазобедренного сустава. Структура третьего типа (см. рис. 2, в) может быть получена как в деформированных, так и литых полуфабрикатах термоводородной обработкой [11].

Ионное азотирование проводили в модифицированной установке "Булат" в смеси аргона и азота при температуре 550 и 600 °С; при этом время варьировали от 30 до 60 мин.

Результаты исследований показали, что состояние поверхности зависит как от температуры азотирования, так и параметров структуры. После азотирования при 550 °С формируется плотный практически беспористый слой нитрида титана, причем чем дисперснее α -фаза, тем выше качество поверхностного слоя. Увеличение температуры азотирования до 600 °С приводит к появлению на поверхности пор размером 1—2 мкм, и чем крупнее структурные составляющие α -фазы в исходном материале, тем большее количество таких пор обнаруживается в поверхностном слое.

Рентгеноструктурный анализ поверхности образцов показал, что температура азотирования и дисперсность структуры также влияют на фазовый состав и количество нитридов в приповерхностном слое. Так, после азотирования при 550 °С формируется в основном ϵ -нитрид (Ti_2N), а после обработки при 600 °С помимо ϵ -нитрида наблюдается также δ -нитрид (TiN).

Увеличение размеров α -частиц с 0,5—0,7 до 3—5 мкм практически не влияет на фазовый состав модифицированного слоя и количество нитридов (Ti_2N) и (TiN). Наиболее заметные изменения происходят при азотировании образцов с крупнопластинчатой структурой: резко увеличивается количество образующихся в поверхности нитридов. Увеличение размера частиц α -фазы с 0,5 до 3—5 мкм снижает протяженность диффузионной зоны, а переход к крупнопластинчатой морфологии приводит к дальнейшему уменьшению глубины азотированного слоя (см. таблицу). При этом уровень микротвердости как на поверхности, так и по всей глубине диффузионной зоны при субмикроструктурной структуре основы остается более высоким при обеих температурах азотирования (рис. 3).

Таким образом, результаты исследований показали, что дисперсность структуры существенно влияет на формирование модифицированной поверхности при ионно-вакуумном азотировании: чем больше размер струк-

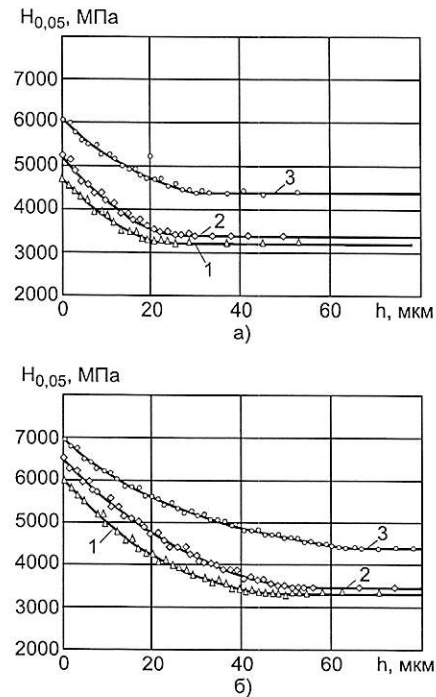


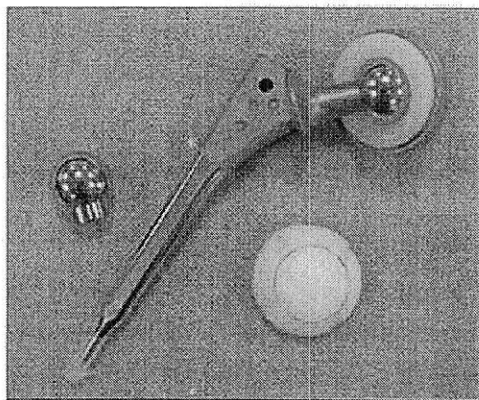
Рис. 3. Зависимость микротвердости от степени дисперсности структуры титанового сплава VT20 и глубины диффузионной зоны h при ионно-вакуумном азотировании: а, б — при 550 и 600 °С соответственно; 1—3 — см. поз. а—в на рис. 2 соответственно

турных составляющих, тем меньше глубина диффузионной зоны и тем большее количество нитридов образуется на поверхности. По-видимому, это связано с тем, что уменьшение протяженности межфазных границ замедляет диффузию азота вглубь материала и тем самым способствует его скоплению в поверхностных слоях и нитридообразованию.

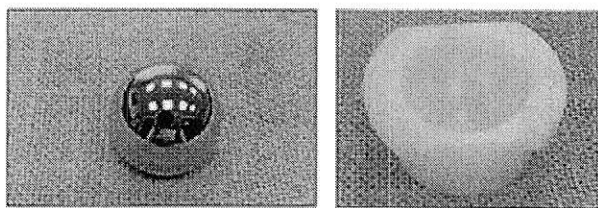
При проектировании комплексных технологий обработки компонентов эндопротезов необходимо учитывать характер и величину функциональных нагрузок. Головка эндопротеза тазобедренного сустава работает в условиях трения с высокими контактными нагрузками в агрессивной биологической среде. Ее структурное состояние должно обеспечивать низкий коэффициент трения в паре с СВМПЭ и высокую стойкость против износа и фреттинг-коррозии. Поэтому перед ионным азотированием в головке должна быть сформирована субмикроструктурная структура с размером структурных составляющих α -фазы менее 1 мкм.

Ножка эндопротеза кроме трения испытывает функциональные нагрузки, приводящие к формированию напряженно-деформированного состояния с растягивающими компонентами нормальных напряжений (изгиб) циклического характера. Таким образом, ее структура должна обеспечивать не только износостойкость, но и необходимые сопротивление усталости, пластичность и вязкость разрушения. Поэтому наиболее предпочтительна для ножки эндопротеза градиентная структура с субмикроструктурной α -фазой в поверхностном слое, обеспечивающей высокую работу зарождения усталост-

Режим азотирования	Глубина диффузионной зоны h , мкм	$H_{0,05}$, МПа	
		До азотирования	После азотирования
$d_{\alpha} = 0,5 \div 0,9$ мкм			
550 °С, 60 мин	32	4300	6100
600 °С, 30 мин	60		7000
$d_{\alpha} = 3 \div 5$ мкм			
550 °С, 60 мин	26	3400	5200
600 °С, 30 мин	50		6400
$h_{\alpha} = 2 \div 3$ мкм, $l_{\alpha} = 25 \div 40$ мкм			
550 °С, 60 мин	24	3200	4800
600 °С, 30 мин	45		6000



а)



б)

Рис. 4. Головка и ножка бедренного компонента цементной фиксации "Имплант-Ц" (а) и результаты ресурсного испытания головки в паре с СВМПЭ по методике работы [7] (б)

ной трещины, и пластинчатой α -фазой в сердцевине, обеспечивающей высокие вязкость разрушения и работу распространения трещин. Оба типа структур могут быть сформированы в заготовках изделий термоводородной обработкой [11] (см. рис. 2, в) независимо от структуры исходного полуфабриката (прутка, плиты, фасонной отливки). При этом структура сердцевины ножи будет идентична или близка исходной.

Следует отметить, что субмикроструктурная структура, формирующаяся при термоводородной обработке (ТВО) и обеспечивающая высокую твердость поверхностного слоя, значительно улучшает полируемость поверхности ножек и головок. Это позволяет достигать при механической полировке алмазными пастами параметр шероховатости $Ra = 0,02 \pm 0,03$ мкм на головках и $Ra = 0,05 \pm 0,08$ мкм на ножках. При этом продолжительность полирования головки не превышает 15 мин, а ножки — 25 мин.

Анализ проведенных исследований и учет особенностей эксплуатации позволяют сформулировать общий подход к построению технологических процессов изготовления и обработки компонентов эндопротезов. Этот подход заключается во введении в технологический процесс производства ТВО перед финишными операциями полирования и ионно-вакуумного азотирования. Этот принцип реализован в технологиях производства компонентов эндопротезов, разработанных в "МАТИ-Медтех" и внедренных в серийное производство в ЗАО "Имплант МТ" (Москва).

Рациональный выбор концентрационных, температурных и кинетических параметров ТВО позволяет сформировать в головках однородную субмикроструктурную структуру с размерами α -фазы 0,5—0,9 мкм. В ножках

формируется градиентная структура: мелкодисперсная с размерами частиц α -фазы 0,7—1,0 мкм в поверхностном слое глубиной до 3 мм и пластинчатая с размерами пластин α -фазы $h = 2 \div 4$ мкм, $l = 25 \div 50$ мкм в сердцевине.

Вакуумное ионно-плазменное азотирование осуществляется при температуре 500—600 °С ионами с первичной энергией от 60 до 200 эВ, что обеспечивает их глубокое проникновение в материал и исключает образование на поверхности сплошного слоя нитридных фаз на ранних стадиях процесса. При этом энергия ионов не приводит к "распылению" материала поверхности и практически не ухудшает чистоту полированной поверхности. Так, параметр шероховатости на готовых изделиях составляет: на головках — 0,03—0,04 мкм, на ножках — 0,08—0,1 мкм, что соответствует установленным требованиям. В результате азотирования на изделиях образуется упрочненный поверхностный слой, состоящий из слоя нитридов титана состава от Ti_2N до TiN и подповерхностного слоя твердых растворов азота в α - и β -фазах общей глубиной не менее 50 мкм. Микротвердость поверхности составляет не менее 6000 МПа.

Изделия, изготовленные по разработанным технологиям (рис. 4), успешно прошли цикл технических испытаний, квалификационные испытания по ISO 7206-4, клинические испытания и внедрены в серийное производство. За семилетний период эксплуатации не зарегистрировано ни одного случая отказа эндопротезов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Применение титана и материалов на его основе в медицине* / А. А. Ильин, В. Н. Карпов, А. М. Мамонов, М. Ю. Коллеров // *Ti—2006 в СНГ*, 2006. С. 324—327.
2. *Применение материалов на основе титана для изготовления медицинских имплантатов* / А. А. Ильин, С. В. Скворцова, А. М. Мамонов, В. Н. Карпов // *Металлы*. 2002. № 3. С. 97—104.
3. *Применение титана и его сплавов в медицине* / А. А. Ильин, С. В. Скворцова, А. М. Мамонов и др. // *Перспективные технологии легких и специальных сплавов*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. С. 399—408.
4. *Титановые сплавы в эндопротезировании тазобедренного сустава* / Н. В. Загородний, А. А. Ильин, В. Н. Карпов и др. // *Вестник травматологии и ортопедии им. Н. Н. Приорова*. 2000. № 2. С. 73—76.
5. *Nillert H. G., Broback L. G. Crevice corrosion of cemented titanium alloy stems in total hip replacement* // *Clinical orthopaedics and related research*. 1996. N 333. P. 51—75.
6. *Semlitsch M., Staub F., Weber H. Titanium-aluminum-niobium alloy, development for biocompatible, high strength surgical implants* // *Sonderdruck aus biomedizinische technik*. 1985. N 30 (12). P. 334—339.
7. *Гаврюшенко Н. С. Методика испытания качества узлов трения эндопротезов тазобедренного сустава человека* // *Материалы VI съезда травматологии и ортопедии*. Н.-Новгород, 1997. С. 537—538.
8. *Низкотемпературное ионное азотирование имплантатов из титанового сплава VT20 в различных структурных состояниях* / А. А. Ильин, С. В. Скворцова, Е. А. Лукина и др. // *Металлы*. 2005. № 2. С. 38—44.
9. *Ионно-вакуумное азотирование как способ повышения триботехнических характеристик титановых сплавов* / С. В. Скворцова, А. А. Ильин, Л. М. Петров и др. // *Ti—2005 в СНГ*. 2005. С. 231—236.
10. *Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов* / А. А. Ильин, С. Я. Бецоффен, С. В. Скворцова и др. // *Металлы*. 2002. № 3. С. 6—15.
11. *Водородная технология титановых сплавов* / А. А. Ильин, Б. А. Колачев, В. К. Носов, А. М. Мамонов. М.: МИСиС, 2002. 392 с.