

НЕКОТОРЫЕ ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

*А.А. Ильин, чл.-кор. РАН, А.М. Мамонов, докт. техн. наук,
С.В. Скворцова, канд. техн. наук, Л.М. Петров, докт. техн. наук,
В.С. Мамаев, канд. техн. наук (МАТИ–РГТУ им. К.Э. Циолковского)*

Некоторые инновационные технологии в производстве медицинских имплантатов из титановых сплавов А.А. Ильин, А.М. Мамонов, С.В. Скворцова, Л.М. Петров, В.С. Мамаев.

Показаны возможности комплексных инновационных технологий производства медицинских имплантатов – эндопротезов крупных суставов из титановых сплавов, функционирующих в условиях интенсивного трения при высоких контактных нагрузках. Обоснованы требования к структуре и физико-механическим свойствам поверхности и объема материала компонентов эндопротезов, выполнение которых обеспечивает высокую износостойкость и сопротивление усталости. Показана эффективность вакуумного ионно-плазменного азотирования для обеспечения высокой износостойкости изделий. Обосновано применение в комплексных технологиях термоводородной обработки, позволяющей сформировать субмикрористаллическую структуру в изделиях независимо от структуры исходных полуфабрикатов. Приведены примеры использования комплексных технологий в серийном производстве высококачественных компонентов эндопротезов.

Some Innovative Technologies in Production of Titanium Alloy Medical Implants.
A.A. Ilyin, A.M. Mamonov, S.V. Scvortsova, L.M. Petrov, V.S. Mamaev.

Possibilities of complex innovative technologies for production of titanium alloy endoprostheses for replacement of large human joints are shown. The endoprostheses function in conditions of intensive friction at high contact stresses. Requirements to a structure and physico-mechanical properties of surface and endoprosthesis component material volume are substantiated. Satisfaction of these requirements provides high wear and fatigue resistance. Effectiveness of vacuum ion-plasma nitriding for providing of high wear resistance of the implants is shown. Application of thermohydrogen treatment (THT), which allows one to create a submicrocrystalline structure in the implants irrespective of a structure of initial semiproducts, in the complex technologies is substantiated. Examples of application of the complex technologies in full-scale production of high-quality endoprosthesis components are given.

В настоящее время общепризнано, что титан и титановые сплавы являются наилучшими из всех металлических материалов для изготовления медицинских имплантатов. Этот приоритет основан в первую очередь на полной биологической совместимости, коррозионной стойкости в биологических средах организма, высокой удельной прочности при

сравнительно низком модуле упругости [1–3]. Однако эти преимущества могут быть успешно реализованы далеко не во всех имплантируемых конструкциях. Так, многие попытки использовать титановые сплавы для изготовления некоторых компонентов эндопротезов тазобедренного сустава часто приводили к весьма раннему выходу из строя этих имплан-

татов. В частности, в шарнирном соединении искусственного тазобедренного сустава металлическая головка бедренного компонента работает в паре трения с компонентом из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Ножки бедренных компонентов находятся в подвижном контакте либо с цементной (полиметилметакрилат) мантией (цементная фиксация), либо с твердой кортикальной костью (бесцементная фиксация). Ввиду многоциклового характера фрикционной нагрузки процессы износа и фреттинг-коррозии этих компонентов из-за потери механической связи оксидной пленки с поверхностью становились основными причинами большинства неудач в применении имплантатов из титановых сплавов. В частности, этим обусловлен износ обоих компонентов в системе головка – вкладыш 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 легирующих элементов в организм человека, обнаруженного в ряде работ [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.

Такая ситуация, на наш взгляд, отнюдь не ставит под сомнение целесообразность применения титановых сплавов для изготовления имплантатов, подвергающихся интенсивным фрикционным нагрузкам или сочетанию таковых с усталостными нагрузками (последнее характерно, например, для ножек бедренных компонентов эндопротезов тазобедренного сустава). Она свидетельствует лишь об отсутствии научно обоснованного подхода к выбору технологий изготовления и обработки изделий. Причем такой подход должен учитывать структуру и свойства исходного материала (сплава), особенности конструк-

ции изделия, условия его эксплуатации и многие другие факторы, т.е. быть комплексным. В данной работе продемонстрирован такой подход при создании новых комплексных технологий обработки головки ножки цементной фиксации эндопротеза тазобедренного сустава «Имплант-Ц» из титанового сплава ВТ20 (конструкция разработана в инженерно-медицинском центре «МАТИ – Медтех» Российского государственного технологического университета им. К.Э. Циолковского) (рис. 1).

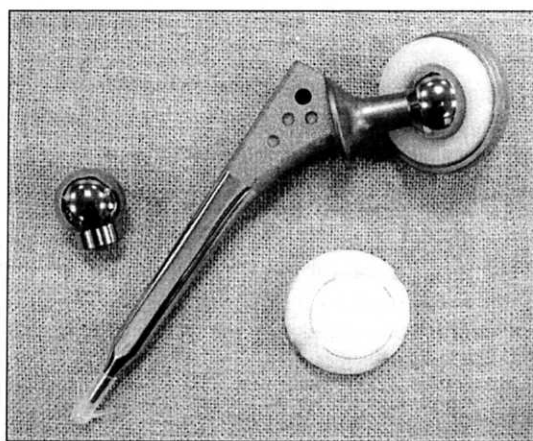


Рис. 1. Головка и ножка бедренного компонента цементной фиксации «Имплант-Ц»

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 нашим данным на прутках из титановых сплавов ВТ20 и ВТ6 с хорошо проработанной глобулярной структурой не удается достичь

параметра шероховатости R_a менее 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 трения «головка из титанового сплава VT20 – вкладыш из СВМПЭ» по методике [7] (рис. 2).

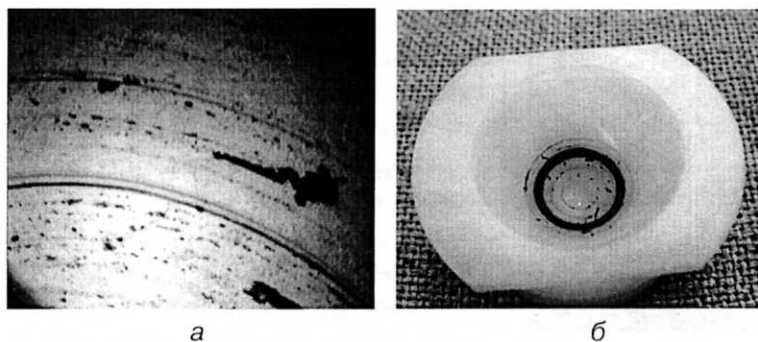


Рис. 2. Износ компонентов пары трения «головка из сплава VT20 – вкладыш из СВМПЭ» при испытаниях по методике [7]:
а – поверхность головки; б – вкладыш

Для достижения требуемой износостойкости состав и структура поверхности имплантата должны обеспечивать высокую твердость. Однако резкий градиент твердости, возникающий при нанесении высокопрочных покрытий на вязкую и «мягкую» матрицу, не является приемлемым вариантом с точки зрения триботехнических свойств. Так, попытка нанесения покрытий из нитрида титана на поверхность титановой бедренной головки, изготовленной из прутка сплава VT6, не принесла желаемого результата: в процессе эксплуатации наблюдалось 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 [9, 10], где была показана их низкая эффективность для обеспечения работоспособности высоконагруженных имплантатов.

В последнее время нами 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. Такие технологии позволяют проводить регламентированное легирование азотом поверхности готовых деталей при 550–600 °С и небольшом времени выдержки (до 1 ч), которое не оказывает влияния 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 к износу при трении или фреттинг-коррозии [8–10].

В указанных работах были изложены экспериментальные результаты, касающиеся структурных аспектов низкотемпературного ионного азотирования титановых сплавов, применяющихся для изделий медицинской техники. В частности, было установлено, что в сплавах VT20 и VT6, 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 $\delta(\text{TiN})$ - и $\varepsilon(\text{Ti}_2\text{N})$ - нитридов. Создание такой поверхностной градиентной микроструктуры существенно увеличивает и антикоррозион-

ную способность поверхности, делая ее практически инертной в биологических средах [9].

На глубину диффузионной зоны оказывает влияние не только фазовый состав, но и структура сплавов. Для определения этого влияния было проведено ионное азотирование образцов сплава VT20 с разными типами и параметрами структуры (рис. 3): а) с пластинчатой α -фазой толщиной $h=2-3$ мкм и длиной $l=25-40$ мкм; б) с глобулярной α -фазой с размерами частиц $d=3-5$ мкм; в) с субмикроструктурной α -фазой с размерами частиц $d=0,5-0,9$ мкм.

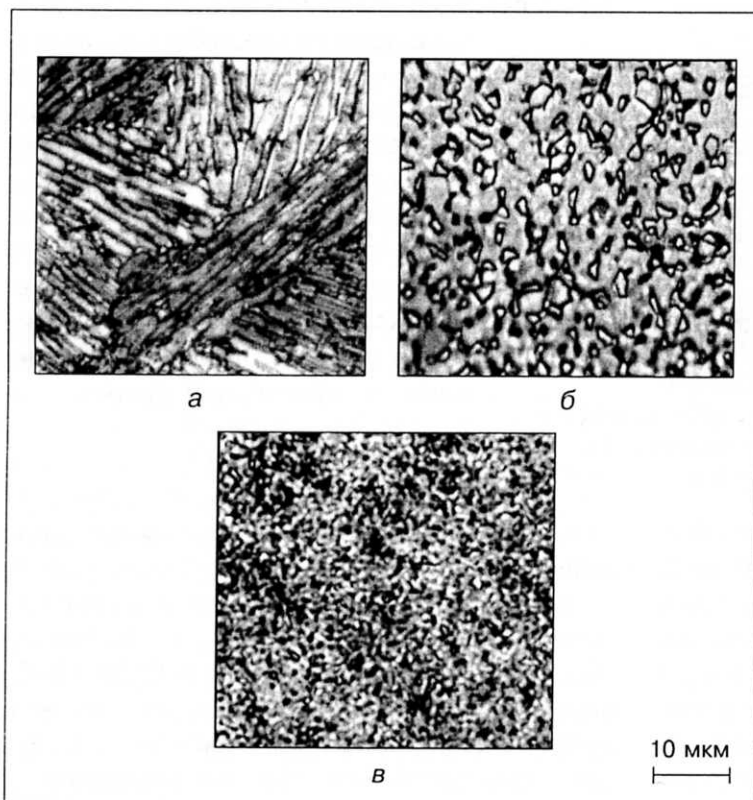


Рис. 3. Микроструктура образцов сплава VT20 с различной степенью дисперсности частиц α -фазы:
а – $h_{\alpha}=2-3$ мкм, $l_{\alpha}=25-40$ мкм; б – $d_{\alpha}=3-5$ мкм; в – $d_{\alpha}<1$ мкм

Структура первого типа по параметрам близка к структуре заготовок ножек эндопротезов из сплава VT20Л, получаемых методом фасонного литья с последующим газостатированием.

Структуру второго типа имеют горячекатаные прутки из сплава VT20, из которых изготавливают шаровые головки бедренных компонентов эндопротезов тазобедренного

сустава. Структура третьего типа может быть получена как в деформированных, так и в литых полуфабрикатах термоводородной обработкой [11].

Процесс ионного азотирования проводили в модифицированной установке «Булат» в смеси газов аргона и азота при температурах 550 и 600 °С; при этом время варьировалось от 30 до 60 мин.

Проведенные исследования показали, что на структуру поверхности оказывает влияние как температура азотирования, так и параметры 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 -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 ϵ (Ti_2N) и δ (TiN). Наиболее заметные изменения происходят при азотировании образцов с крупнопластинчатой структурой, а именно 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).

Влияние размера частиц α -фазы образцов сплава ВТ20 на глубину диффузионной зоны h и микротвердость поверхности после ионно-вакуумного азотирования			
Режим азотирования	h , мкм	$H_{0,05}$, МПа, до азотирования	$H_{0,05}$, МПа, после азотирования
$d=0,5-0,9$ мкм			
550 °С, 60 мин	32	4300	6100
600 °С, 30 мин	60		7000
$d=3-5$ мкм			
550 °С, 60 мин	26	3400	5200
600 °С, 30 мин	50		6400
$h=2-3$ мкм, $l=25-40$ мкм			
550 °С, 60 мин	24	3200	4800
600 °С, 30 мин	45		6000

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. 4).

Таким образом, проведенные исследования показали, что дисперсность структуры оказывает существенное влияние на формирование модифицированной поверхности при ионно-вакуумном азотировании: чем больше размер структурных 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 к износу 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, которые приводят к формированию напряженно-деформированного состояния с растягивающими компонентами нормальных напряжений (изгиб) циклического характера. Таким образом, ее структура должна обеспечивать не только износостойкость, но и достаточные сопротивление усталости, пластичность и вязкость разрушения.

Поэтому наиболее предпочтительной для ножки эндопротеза представляется градиентная структура с субмикроструктурной

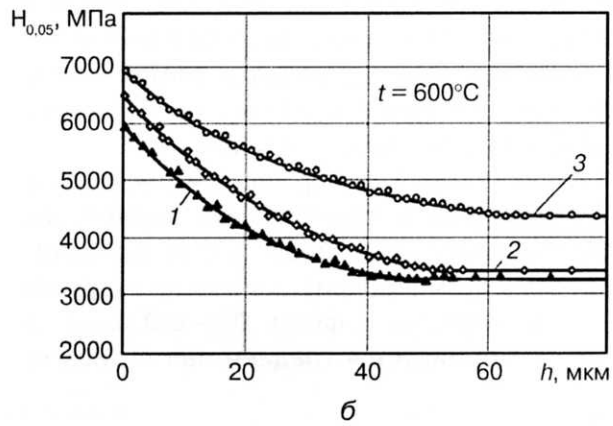
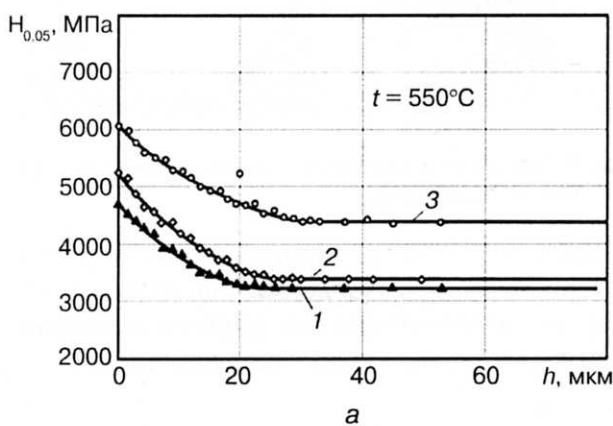


Рис. 4. Влияние степени дисперсности структуры титанового сплава ВТ20 на глубину диффузионной зоны h при ионно-вакуумном азотировании при 550 (а) и 600 °С (б):

1 – пластинчатая структура с $h_a=2-3$ мкм, $l_a=25-40$ мкм; 2 – глобулярная структура с $d_a=3-5$ мкм; 3 – субмикроструктурная структура с $d_a=0,5-0,7$ мкм.

α -фазой в поверхностном слое, обеспечивающей высокую работу зарождения усталостной трещины, и с пластинчатой α -фазой в сердцевине, что обеспечивает высокую вязкость разрушения и работу распространения трещин.

Оба указанных типа структур могут быть сформированы в заготовках изделий термоводородной обработкой [11] (см. рис. 3, в) независимо от структуры исходного полуфабриката (прутка, плиты, фасонной отливки). При этом структура сердцевины ножики будет идентична или близка исходной.

Следует отметить, что субмикроструктурная структура, формирующаяся при ТВО и обеспечивающая высокую твердость поверхностного слоя, значительно улучшает полируемость поверхности ножек и головок. Это дает возможность достигать при механической полировке алмазными пастами параметров шероховатости $R_a=0,02-0,03$ мкм на головках и $0,05-0,08$ 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 термоводородной обработки перед финишными операциями полирования и ионно-вакуумного азотирования. Этот принцип был реализован в технологиях производства компонентов эндопротезов, разработанных в «МАТИ – Медтех» и внедренных в серийное производство в ЗАО «Имплант МТ», г. 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 $0,7-1$ мкм в поверхностном слое глубиной до 3 мм и пластинчатая с размерами пластин α -фазы $h=2-4$ мкм, $l=25-50$ мкм в сердцевине.

Вакуумное ионно-плазменное азотирование осуществляется при $500-600^\circ\text{C}$ 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. Кроме того, такая энергия ионов не приводит к «распылению» материала поверхности и практически не ухудшает чистоты 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 $H_{0,05}$ составляет не менее 6000 МПа.

Изделия, изготовленные по разработанным технологиям, успешно прошли цикл технических испытаний, в том числе на износ (рис. 5), квалификационные испытания по ISO

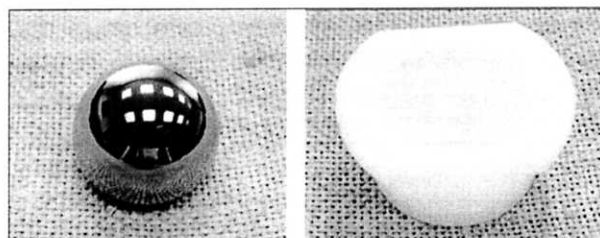


Рис. 5. Результаты ресурсного испытания головки в паре с СВМПЭ по методике [7]

7206-4, клинические испытания и внедрены в серийное производство. За семилетний период эксплуатации не зарегистрировано ни одного случая отказа эндопротезов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications/Ed.: Donald M. Brunette, Pentti Tengvall, Marcus Textor, Peter Thomsen. –

Springer, 2001. – 1020 p.

2. Ильин А.А., Карпов В.Н., Мамонов А.М., Коллеров М.Ю. Применение титана и материалов на его основе в медицине//Ti-2006 в СНГ.

- Международная конференция, Россия, г. Суздаль, 2006 г.: Сб. трудов. – Киев: Наукова Думка, 2006. С. 324–327.
3. Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М. и др. Применение титана и его сплавов в медицине//Перспективные технологии легких и специальных сплавов (К 100-летию со дня рождения академика А.Ф. Белова) – М.: Физматлит, 2006. С. 399–408.
 4. Загородний Н.В., Ильин А.А., Карпов В.Н. и др. Титановые сплавы в эндопротезировании тазобедренного сустава//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 replacements//Clinical orthopaedics and related research. 1996. N 333. P. 51–75.
 6. Semlitsh M., Staub F., Weber H. Titanium-aluminum-niobium alloy, development for biocompatible, high strength surgical implants//Sonderdruck aus biomedizinische Technik. 1985. № 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. Ильин А.А., Бецофен С.Я., Скворцова С.В. и др. Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов//Металлы. 2002. № 3. С. 6–15.
 9. Ильин А.А., Скворцова С.В., Лукина Е.А. и др. Низкотемпературное ионное азотирование имплантатов из титанового сплава ВТ20 в различных структурных состояниях//Металлы. № 2. 2005. С. 38–44.
 10. Скворцова С.В., Ильин А.А., Петров Л.М. и др. Ионно-вакуумное азотирование, как способ повышения триботехнических характеристик титановых сплавов//Ti–2005 в СНГ. Международная конференция, Украина, г. Киев, 2005 г. Сб. трудов. – Киев: РИО ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, 2005. С. 231–236.
 11. Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов. – М.: МИСиС, 2002. – 392 с.