

ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ИМПЛАНТАТОВ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ВАКУУМНЫЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ*

THE PRINCIPLES OF COMBINED TECHNOLOGICAL PROCESSES DEVELOPMENT WITH VACUUM ION-PLASMA NANOTECHNOLOGIES THEREIN INVOLVED FOR TITANIUM IMPLANTS TREATMENT

А.М. МАМОНОВ (A. Mamonov), ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»

С.В. СКВОРЦОВА (S. Skvortsova), ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»

В.С. СПЕКТОР (V. Spektor), ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»

А.П. НЕЙМАН (A. Neiman), ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»

Е.А. ЛУКИНА (E. Lukina), ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»

Н.Г. МИТРОПОЛЬСКАЯ (N. Mitropolskaya), ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»

In this paper there have been discussed the principles of aggregate technological procedures development including thermohydrogen treatment and vacuum ion-plasma nitriding for production of wear resistant titanium implants. The influence of mentioned processes as well as additional titanium-nitride coatings condensation on tribotechnical characteristics, hardness, and corrosion resistance of friction units in VT6 endoprostheses has been studied. Also some issues are presented concerning the appearance of surface defects upon deposition of nitride coatings possessing nano- and micrometrical thickness.

Ключевые слова: вакуумное ионно-плазменное азотирование, имплантат, титановый сплав, нитрид титана, износостойкость, коррозионная стойкость.

Keywords: vacuum ion-plasma nitriding, implant, titanium alloy, titanium nitride, wear resistance, corrosion resistance.

Создание и внедрение в производство и клиническую практику износостойких и биоинертных элементов узлов трения имплантатов из титановых сплавов является актуальной научной и практической задачей. Отдельные материаловедческие и технологические аспекты этой пробле-

мы неоднократно освещались нами в более ранних публикациях [1–4]. Успешное решение большинства этих проблем коллективом исследователей МАТИ – РГТУ им. К.Э. Циолковского к настоящему времени уже доказало не только возможность, но и высокую эффективность применения материалов на основе

* Исследования выполнены с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАТИ при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-00008_a

титана для высоконагруженных имплантатов, в частности, металл-полимерных пар трения эндопротезов суставов, подвергающихся интенсивным фрикционным нагрузкам. Для достижения высоких триботехнических и антикоррозионных характеристик деталей из титановых сплавов нами были разработаны уникальные технологии – термоводородная обработка (ТВО) [5] и низкотемпературное вакуумное ионно-плазменное азотирование (ВИПА) [6].

Проектирование комплексных технологий производства имплантатов для низкофрикционной артропластики, включающих ТВО и ВИПА, должно быть основано на следующих принципах:

- учет реальных функциональных нагрузочных факторов, воздействующих на имплантат – фрикционных, усталостных, коррозионных и др. для формирования оптимального структурного состояния объема и поверхности материала изделия;
- обоснованная очередность проведения технологических операций, исключающая возможность негативного влияния последующих процессов на целевое структурное состояние и свойства материала, достигнутые на предыдущем этапе обработки;
- взаимное согласование параметров и схем технологических процессов, включая ТВО, ВИПА, механическое полирование, пескоструйную обработку, вакуумный отжиг и др., что позволяет получить сбалансированный комплекс механических и эксплуатационных свойств, особенно у тех компонентов имплантатов, в частности, эндопротезов, которые одновременно должны обладать высоким сопротивлением усталости, износу, коррозии, динамическим нагрузкам и т.д.

Рассмотрим эти принципы на конкретном примере – ножке эндопротеза тазобедренного сустава бесцементной фиксации из сплава ВТ6 (рис. 1). В проксимальной части ножка имеет структурированную поверхность с регламентированной открытой пористостью с размерами пор от 100 до 500 мкм. Это обеспечивает наилучшую остеоинтеграцию спонгиозной костной ткани и надежную вторичную биологическую фиксацию ножки в костномозговом канале. Покрытие из титана марки ВТ1-00 наносится плазменным методом. Для устранения границы раздела между основным металлом (ВТ6) и покрытием (ВТ1-00) применяется термоводородная обработка, обеспечивающая надежный физико-химический кон-



Рис. 1 Ножка бедренного компонента эндопротеза тазобедренного сустава и применяемые технологии обработки, обеспечивающие требуемый комплекс функциональных характеристик

такт, т.е. плавный градиент структуры и химического состава от поверхности к сердцевине изделия, что исключает отслоение покрытия от основы в процессе эксплуатации [7]. При этом ТВО, проводимая при температурах 750–800°C, не приводит к укрупнению структурных составляющих основного металла всей ножки (в отличие, например, от обычного вакуумного отжига, проводимого с той же целью, но требующего для диффузионного «приращивания» покрытия температур 850–900°C).

Дистальная часть ножки в соответствии с биомеханикой эндопротезированной кости [8] и ввиду разности модулей упругости костной ткани и титана (соответственно, в среднем 20 ГПа для кортикальной кости и 110 ГПа для титанового сплава) испытывает циклические микроперемещения амплитудой 0,05–0,2 мм в плотном контакте с твердой кортикальной костью. Т.е. эта часть ножки подвергается интенсивным фрикционным нагрузкам, повторяемость которых достигает миллионов циклов в процессе эксплуатации [8].

Наконец, средняя часть ножки и ее «шейка» – это зоны действия максимальных эксплуатационных усталостных нагрузок изгибающего характера,



Рис. 2 Головки эндопротеза тазобедренного сустава из сплава ВТ6 после ВИПА (а) и дополнительного нанесения нанометрического слоя TiN конденсационным методом (б)

т.е. наибольших усталостных напряжений. Причем величина последних определяется не только конструкцией (геометрией) ножки и микрогеометрией ее поверхности в разных зонах, но и факторами, не зависящими от разработчика и производителя. К ним можно отнести состояние и свойства костных структур и анатомические особенности пациента, технику операции и точность установки имплантата, характер и интенсивность нагрузок в реабилитационный и постреабилитационный периоды и многие другие.

Таким образом, построение технологического процесса производства и выбор технологических параметров должны обеспечивать для данной конструкции:

- максимальную адгезию пористого поверхностного остеоинтегрирующего слоя из титана в проксимальной части ножки, что обеспечивает термоводородная обработка;
- максимальную чистоту поверхности, твердость, износостойкость, стойкость к фреттинг-коррозии в дистальной части. Это обеспечивается ее тщательным механическим полированием алмазными пастами и последующей ВИПА, создающими поверхность с параметром шероховатости $Ra \leq 0,1$ мкм и микротвердостью $HV0,05 \geq 4300$ МПа;
- сопротивление усталости материала ножки $\sigma_{-1} \geq 400$ МПа на базе 10⁷ циклов, что гарантирует от усталостного разрушения в зонах максимальных эксплуатационных напряжений. Это обеспечивается достижением необходимого структурного состояния объема металла ножки (ТВО) и правильной последовательностью проведения финишных операций по формированию микрогеометрии поверхности.

В качестве финишной операции на средней части и шейке ножки применяется преимущественно матирование стеклянными микросферами. Оно придает изделию эстетичный внешний вид при наименьшей трудоемкости и затратах в серийном производстве. Однако необходимо иметь в виду, что формирование микрошероховатой ($Ra = 0,5-1,2$ мкм) поверхности при матировании создает регулярные геометрические концентраторы напряжений. В то же время такое воздействие приводит к поверхностному упрочнению (наклепу) и создает сжимающие микро- и макронапряжения [9], компенсирующие негативное влияние концентраторов напряжений на сопротивление усталости. В том случае, если ТВО (с нагревом всей ножки до 750°C) и/или ВИПА (с нагревом средней части ножки, прилегающей к зоне азотирования, до 500–550°C) проводятся после матирования, то термическое воздействие этих операций снимает наклеп и устраняет (частично или полностью) остаточные напряжения [9]. Сформированные матированием концентраторы напряжений в этом случае снижают предел выносливости на 20–40% [9]. Поэтому термические воздействия на матированные поверхности ножки недопустимы, а правильная последовательность заключительных технологических операций при производстве ножек эндопротеза данной конструкции должна быть следующей:

- механическая обработка ножки, включая чистовую (кроме конуса для посадки головки);
- нанесение пористого покрытия на проксимальную часть ножки;
- ТВО;
- чистовая мехобработка конуса для посадки головки;
- полировка дистальной части ножки;
- ВИПА дистальной части ножки;
- матирование средней части и шейки ножки.

Иной подход к построению технологии может быть применен при изготовлении головок бедренного компонента тазобедренного сустава из титанового сплава ВТ6 (рис. 2). Основным эксплуатационным фактором для головки является трение в паре с полимерным материалом в условиях высоких контактных нагрузок (до 3500 Н) и агрессивной биологической среды. Поэтому головка должна обладать прежде всего высокой износостойкостью и стойкостью к фреттинг-коррозии. Силовые и коррозионные условия испытаний головок были рассмотрены в [10, 11].

Заготовка головки из сплава ВТ6 после механической обработки подвергается ТВО с низкотемпературным термическим циклом, что позволяет сформировать в металле нано- или субмикроструктурное структурное состояние с размером частиц α -фазы в диапазонах 0,05–0,15 мкм или 0,2–0,6 мкм [6]. При этом твердость заготовки возрастает с 30–32 до 38–42 ед. HRC. Такое структурное состояние существенно улучшает ее полируемость, снижая продолжительность механической полировки и позволяя достичь чистоты поверхности на уровне $R_a = 0,02$ –0,03 мкм [6]. Кроме того обеспечивается максимальная эффективность финишного низкотемпературного ВИПА – достигается значительная глубина диффузионной зоны азота (не менее 50 мкм), на поверхности формируется упрочненный слой, содержащий нитриды Ti_2N и TiN . Микротвердость поверхности $HV_{0,05}$ составляет 4300–5000 МПа, чистота поверхности практически не ухудшается. Такая технология позволяет достичь требуемой износостойкости готового изделия [6, 10].

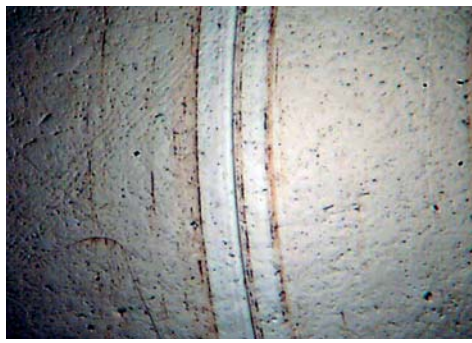
Дальнейшее увеличение сопротивления износу и фреттинг-коррозии компонентов эндопротезов из титановых сплавов связано с применением вакуумных ионно-плазменных нанотехнологий, формирующих на поверхности нанометрические слои плотного термохимически стабильного нитрида стехиометрического состава TiN . Кроме улучшения параметров коррозионной стойкости (стационарного потенциала и плотности тока пассивного состояния) [11] и твердости наличие такого нитрида придает поверхности имплантата бактериостатические свойства. По предварительным данным исследователей ЦИТО инфицирование поверхностей имплантата снижается в 2 раза. Это уменьшает риск развития инфекционных процессов в окружающих тканях организма, подавляет воспалительные процессы, часто приводящие к гнойному отторжению имплантата и необходимости повторной операции по его замене.

Нами была опробована комплексная технология обработки поверхности головок имплантатов, включающая наряду с ВИПА при температуре 550°C дополнительное нанесение на образцы конденсационным методом покрытия нитрида титана TiN . Было установлено, что формирование на поверхности даже нанометрического (0,08–0,1 мкм) слоя почти эквивалентного нитрида титана TiN приводит к росту микротвердости $HV_{0,05}$ до 6500–7000 МПа. При исследовании коррозионной стойкости в физиологическом

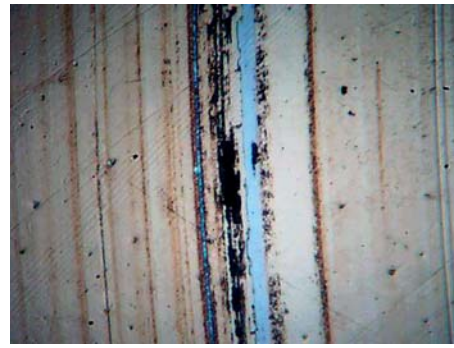
растворе – имитаторе биологической среды (0,9% водный раствор NaCl) – при 37°C установлено, что стационарный потенциал возрастает от -110 мВ в исходном состоянии до +120 мВ, а плотность тока пассивного состояния снижается в 4–6 раз с $8,5 \cdot 10^{-7}$ А/см² до $1,4 \cdot 10^{-7}$ А/см² (средние значения по 5 образцам). Увеличение толщины нитридного слоя до 0,4 мкм приводит к дальнейшему росту стационарного потенциала до 270 мВ и падению плотности тока до $7 \cdot 10^{-8}$ А/см². Таким образом применение комбинированной обработки, включающей низкотемпературную ВИПА и дополнительное нанесение конденсационным методом покрытия из нитрида титана TiN , обеспечивает более высокую твердость и стойкость к электрохимической коррозии имплантатов из сплава ВТ6 в биологических средах. Важно отметить, что сравнительно низкие температуры процессов ВИПА сохраняют субмикроструктурное структурное состояние в объеме головки, что обеспечивает высокую твердость подповерхностных слоев твердых растворов азота в α - и β -фазах и основного металла и ее плавное возрастание от сердцевины к поверхности. Наличие достаточно протяженного градиента твердости практически исключает разрушение покрытия под воздействием высоких контактных нагрузок, как это часто бывает при покрытии нитридом титана изделий с вязкой и «мягкой» матричной структурой, например, структурой прутков из сплава ВТ6 в состоянии поставки [6].

Головки эндопротезов после комплексной технологии обработки (ТВО+ВИПА+покрытие TiN) были подвергнуты испытаниям на износостойкость с измерением крутящего момента в соответствии с ГОСТ Р 52640-2006 в паре со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом марки «Хирулен». Методика этих испытаний была описана нами в [10].

Было обнаружено, что при базе испытаний 300 оборотов и осевой нагрузке в паре трения 2250 Н измеренный крутящий момент составлял 0,4–0,6 Н·м, что в 2,5–3 раза выше, чем при испытаниях головок без нитридного покрытия, описанных в [10]. На головках были обнаружены кольцевые следы «наволакивания» полиэтилена, которые легко удалялись протиркой этиловым спиртом после испытаний (рис. 3а). Кроме того, на поверхности головок выявлены кольцевые полосы более светлого оттенка, которые были идентифицированы как локальное изменение структурного состояния поверхностного слоя головок. После испытаний на базе 3000 оборотов (момент

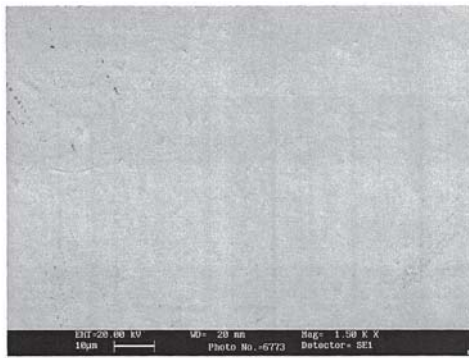


а)

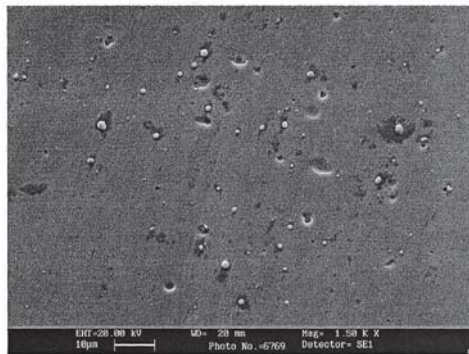


б)

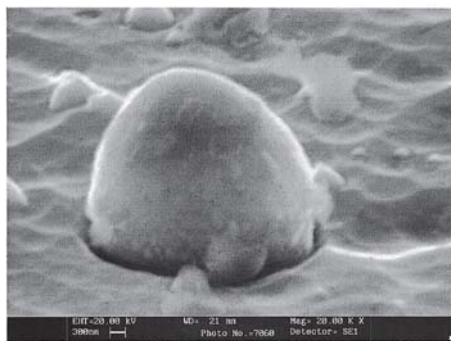
Рис. 3 Поверхность головок из сплава ВТ6, подвергнутых ВИПА и осаждению TiN, после испытаний в паре с полимерным компонентом по ГОСТ Р 52640-2006 на базе 300 (а) и 3000 (б) оборотов, $\times 65$



а)



б)



в)

Рис. 4 Поверхность головок после ВИПА (а), ВИПА и дополнительного нанесения нитрида титана (б). Внешний вид капельной фазы (в). Сканирующая электронная микроскопия

кручения при этом не измерялся, т.к. испытания на нестандартной базе проводились на другой машине – Instron со специальной приставкой для вращения головки, но без датчика момента) было обнаружено большее количество кольцевых полос, состоящих, по-видимому, из налипших на головку частиц полиэтилена, а также более явные следы нарушения сплошности поверхности самих головок (рис. 3б).

Для исследования причин износа были проведены более детальные исследования с применением растровой электронной микроскопии поверхности головок после ВИПА и нанесения нитридного покрытия конденсационным методом. Поверхность головок после ВИПА – гладкая и практически лишена дефектов (рис. 4а). После нанесения нитрида титана на поверхности выявлены дефекты в виде конусообразных и каплеобразных выступов, называемых капельной фазой (рис. 4б, в). Образование капельной фазы при нанесении нитридных покрытий было описано ранее в [12]. Формирование капельной фазы происходит в потоке титаноазотной плазмы. При осаждении капельной фазы на поверхность вокруг капли образуется кратер, при этом адгезионная связь капельной фазы с азотированной поверхностью невелика, и она может быть удалена механически, например, механической полировкой или алмазным выглаживанием.

Нами был опробован способ удаления капельной фазы с поверхности головок путем механической полировки алмазными пастами. В результате такой обработки была получена поверхность, практически лишенная капельной фазы (рис. 5). Однако кратеры удалить не удалось. Кроме того после полировки были обнаружены локальные повреждения нитридного слоя и несколько возрос параметр шероховатости – с $R_a = 0,03-0,04$ мкм после ВИПА до $R_a = 0,05-0,07$ мкм, что выше допустимого предела ($R_a \leq 0,05$ мкм).

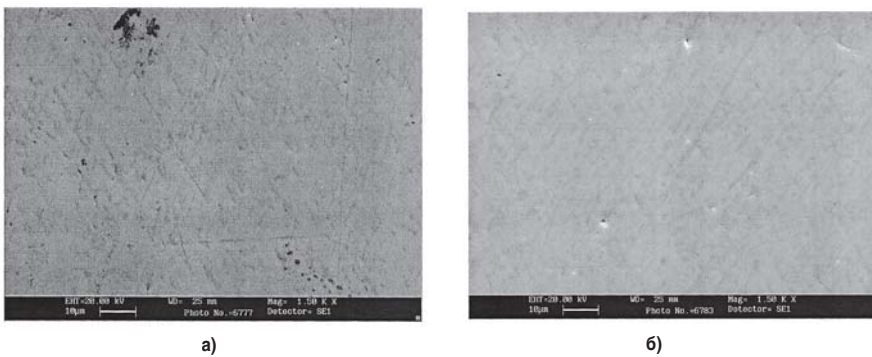


Рис. 5 Поверхность головки после ВИПА, нанесения нитрида титана TiN и механической полировки алмазной пастой для удаления капельной фазы: а – зона «экватора», б – зона «полюса» головки

Таким образом, проведенные исследования с одной стороны показали высокую эффективность применения комплексных технологий, включающих ВИПА и нанесение наноструктурных TiN покрытий, для получения износо- и коррозионностойких титановых компонентов узлов трения имплантатов. С другой стороны был выявлен ряд проблем, требующих проведения дополнительных исследований, в частности:

- выявление природы, механизмов образования капельной фазы при вакуумном ионно-плазменном азотировании и нанесении TiN покрытий и поиск технологических способов, направленных на исключение образования

этого и других дефектов поверхности изделий; - исследование влияния механических способов устранения капельной фазы – полировки, алмазного выглаживания и др., на коррозионную стойкость покрытий;

- проведение полных квалификационных испытаний конструкций имплантатов, изготовленных с применением описанных технологий, на износостойкость и надежность.

Исследования в этих направлениях будут продолжены с целью создания эффективных вакуумных ионно-плазменных нанотехнологий, надежно воспроизводимых в условиях серийного производства имплантатов различного назначения.

Литература

1. Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М., Карпов В.Н. Применение материалов на основе титана для изготовления медицинских имплантатов // *Металлы*. №3. 2002. С.97-104.
2. Загородний Н.В., Ильин А.А., Карпов В.Н., Надежин А.М., Скворцова С.В., Сергеев С.С., Плющев А.А., Гаврюшенко Н.С. Титановые сплавы в эндопротезировании тазобедренного сустава // *Вестник травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова*. 2000. №2. С.73-76.
3. Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М., Карпов В.Н., Поляков О.А. Применение титана и его сплавов в медицине // В кн.: *Перспективные технологии легких и специальных сплавов / к 100-летию со дня рождения академика А.Ф. Белова*. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. С. 399-408.
4. Ильин А.А., Карпов В.Н., Мамонов А.М., Коллеров М.Ю. Применение титана и материалов на его основе в медицине // *Сб. трудов межд. конф. Ti-2006 в СНГ*. Межгосударственная Ассоциация Титан, 2006. С. 324-327.
5. Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов // М.: МИСИС. 2002. 392 с.
6. Мамонов А.М., Спектор В.С., Лукина Е.А., Сарычев С.М. Применение вакуумного ионно-плазменного азотирования для повышения износостойкости медицинских имплантатов // *Титан*. 2010. №2. С. 23-30.
7. Ильин А.А., Бабин С.В., Карпов В.Н., Егорова Ю.Б. Исследование влияния технологических режимов плазменного напыления на структуру и адгезионную прочность титанового покрытия // *Технология легких сплавов*. 2006. №1-2. С. 202-207.
8. Ильин А.А., Загородний Н.В., Мамонов А.М. и др. Обоснование конструкции и исследование биомеханического поведения клиновидной ножки цементной фиксации эндопротезов тазобедренного сустава // *Вестник травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова*. 2005. №3. С. 3-10.
9. Скворцова С.В., Ильин А.А., Гуртовая Г.В., Спектор В.С., Чернышова А.А. Многоцикловая усталость псевдо α -титанового сплава BT20 с различной объемной и поверхностной структурой / *Сб. трудов межд. конф. Ti-2008 в СНГ*. Межгосударственная Ассоциация Титан, 2006. С. 292-295.
10. Мамонов А.М., Нейман А.П., Гаврюшенко Н.С., Агаркова Е.О. Теоретический и экспериментальный анализ стандартизованных методов и результатов технических испытаний пар трения эндопротезов из титанового сплава // *Титан*. 2012. №2. С. 24-28.
11. Ильин А.А., Скворцова С.В., Петров Л.М., Чернышова Ю.В., Лукина Е.А. Исследование влияния вакуумной ионно-плазменной обработки на характеристики электрохимической коррозии имплантатов из титановых сплавов // *Металлы*. №5. 2007. С.97-103.
12. Плихун В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Соколов И.В., Смирнова А.Н. Структурные особенности титановых покрытий формируемых в процессе вакуумной ионно-плазменной обработки / *Сб. трудов межд. конф. Ti-2009 в СНГ*. Межгосударственная Ассоциация Титан, 2006. С. 336-432.