

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ ПОРИСТЫХ ТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИМПЛАНТИРУЕМЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

THE RESEARCH OF THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND ADHESION STRENGTH OF POROUS TITANIUM COATINGS ON IMPLANTABLE MEDICAL DEVICES

В.С. СПЕКТОР (*V.S. Spektor*), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

А.Е. ИВАНОВ (*A.E. Ivanov*), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», e-mail: alexey_24@list.ru

А.А. СКОБЛИН (*A.A. Skoblin*), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

А.П. НЕЙМАН (*A.P. Neiman*), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

К. РУМЯНЦЕВ (*K. Rummyantsev*), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Исследовано влияние вакуумного отжига на структуру и свойства пористых покрытий из сплава VT1-0, нанесенных на чашу эндопротеза тазобедренного сустава из сплава VT6 разными методами. Определены доля физико-химического контакта на границе раздела «покрытие – основа» и адгезионная прочность покрытий.

Ключевые слова: титановые сплавы, пористое покрытие, аддитивные технологии, термическая обработка.

The effect of vacuum annealing on the structure and properties of porous coatings made of VT1-0 alloy applied to the cup of a hip joint endoprosthesis made of VT6 alloy by different methods has been studied. The proportion of physico-chemical contact at the “coating–base” interface and the adhesive strength of coatings are determined.

Keywords: titanium alloys, porous coating, additive technologies, heat treatment.

Введение

В последнее время метод прямого лазерного нанесения стал использоваться для создания пористых покрытий на имплантируемых медицинских изделиях для повышения их остеоинтеграционных свойств, например, для чаш вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава [1]. В этом случае необходима разработка

оптимальной архитектуры пористой поверхности с определённым распределением размеров пор. Кроме того, остаётся открытым вопрос повышения прочности контакта пористого покрытия с основой [2, 3]. Одним из способов повышения адгезионной прочности покрытия к основе может рассматриваться термоводородная обработка, которая частично или полностью устраняет

□ Работа выполнена в рамках государственного задания №FSFF-2020-0017 «Теоретические и экспериментальные исследования в области получения и обработки перспективных металлических и композиционных материалов на основе алюминиевых и титановых сплавов» с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

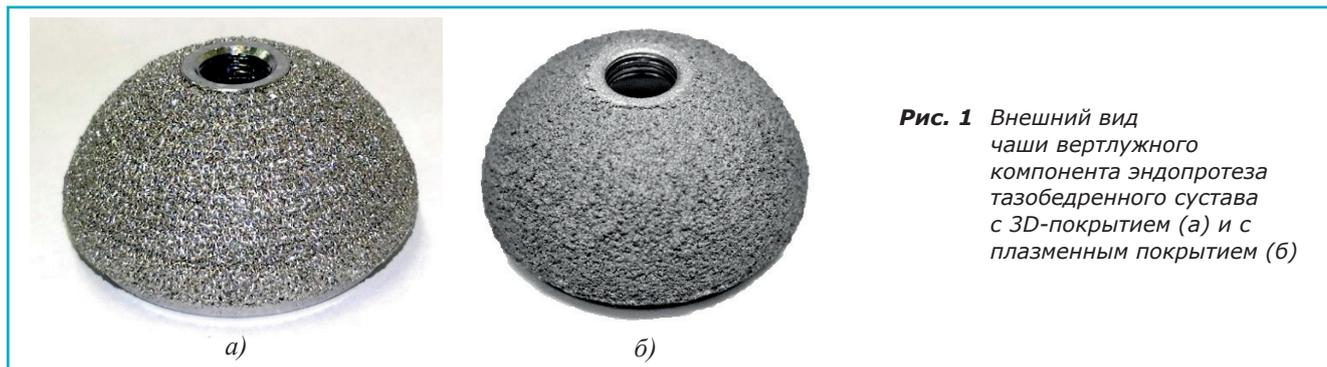


Рис. 1 Внешний вид чаши вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава с 3D-покрытием (а) и с плазменным покрытием (б)

«механическую» границу раздела за счёт микропластической деформации, сопровождающей фазовые превращения. Однако необходима разработка и новых, менее энергозатратных и экономически целесообразных технологических процессов, обеспечивающих надёжную работу изделий. Одним из основных требований, предъявляемых к чашам с пористым покрытием, является прочный физико-химический контакт покрытия с основой, т.к. в случае отслаивания частиц или фрагментов покрытия возможна их миграция в металл-полимерный узел подвижности, что ведёт к его катастрофическому износу и необходимости замены всего вертлужного компонента эндопротеза.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на чашах вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава, полученных из прутковых заготовок сплава ВТ6. Пористое покрытие из сплава ВТ1-0 наносилось методом прямого лазерного нанесения металла (ПЛНМ) на установке Insstek MPC DMT 3D Metal Printer (рис. 1а) и методом вакуумного плазменного напыления (рис. 1б).

Металлографические исследования структуры покрытий, границы раздела основа-покрытие проводили на оптическом микроскопе AXIO Observer.Alm при увеличениях до 1000 крат. Анализ полученных изображений осуществляли с помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3.6. Вакуумный отжиг чаш с покрытием проводили в печи ВЕГА-3М.

Для структурных исследований чаши разрезали на образцы.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 с использованием энергодисперсионного анализатора EDAX.

Методика определения напряжений среза покрытия с основой описана далее в тексте.

Результаты и их обсуждение

Структура покрытия, полученного методом ПЛНМ, представлена мартенситом α' (рис. 2а). В основе чаши вблизи покрытия имеется зона термического влияния, которая имеет мелкопластинчатую квазимартенситную структуру, отличающуюся от структуры объема чаши (рис. 2б). В открытых и закрытых порах покрытия было обнаружено большое количество нерасплавленных частиц порошка. На границе раздела покрытие-основа присутствуют микропоры, что свидетельствует о неполном механическом контакте (см. рис. 2б).

У образцов с покрытием, полученным методом плазменного напыления, вблизи границы раздела основа-покрытие зоны термического влияния обнаружено не было, структура покрытия представлена α -зернами, граница раздела четко выражена (рис. 3).

Для обеспечения физико-химического контакта на границе раздела, а также преобразования структуры покрытия и зоны термического влияния был проведён высокотемпературный вакуумный отжиг предположительно в β -области (для сплава ВТ6). При отжиге в β -области за счёт активизации процессов диффузии и растворения оксидной плёнки происходит диффузионная сварка. Такая обработка приводит к формированию грубопластинчатой структуры, негативно влияющей на пластичность и усталостную прочность титановых сплавов. Но ацетабулярная чаша после имплантации не испытывает высоких циклических нагрузок, поэтому формирование такой структуры не будет оказывать негативного влияния на работоспособность изделия.

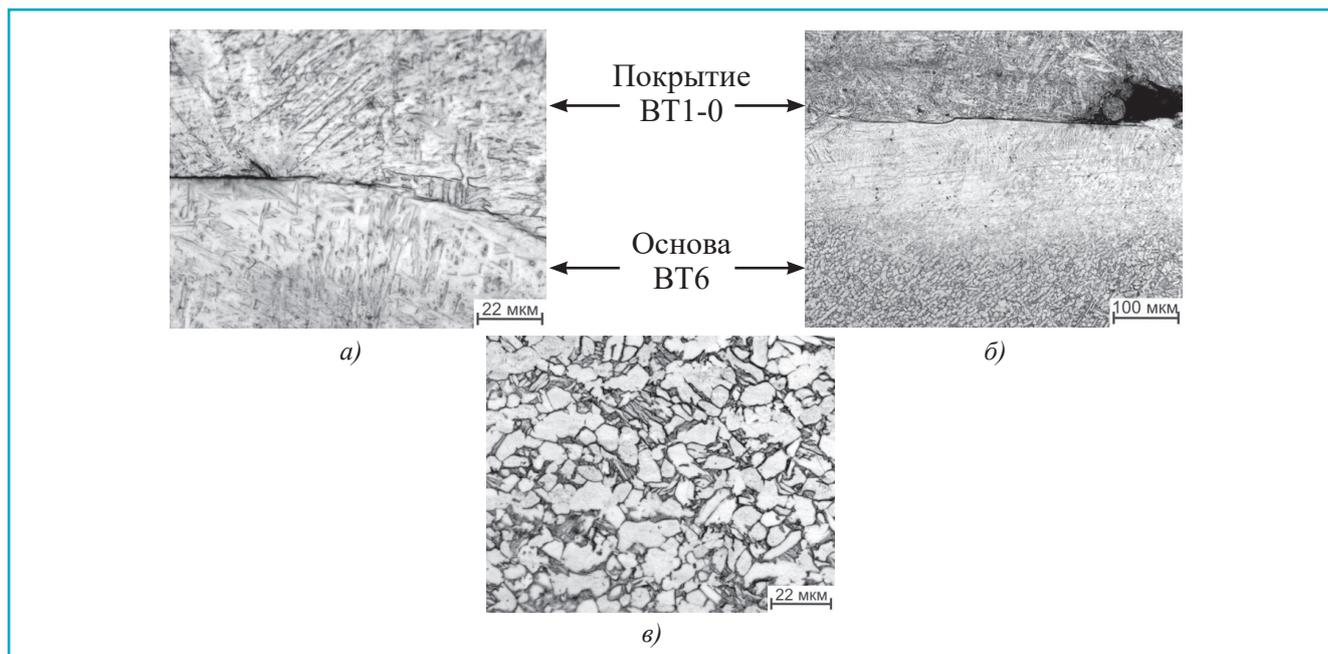


Рис. 2 Граница раздела покрытия, полученного методом ПЛНМ, с основой (а), зона термического влияния (б) и структура основы из сплава ВТ6 (в)



Рис. 3 Граница раздела покрытия, полученного методом плазменного напыления, с основой (а) и структура основы из сплава ВТ6 (б)

Образцы с плазменным покрытием подвергались вакуумному отжигу при температурах 1000, 1100, 1150 и 1250°C. Время выдержки варьировалось от 2 до 1 часа в зависимости от температуры.

Проведенные металлографические исследования показали, что отжиг позволяет получить равновесную ($\alpha+\beta$)-структуру. После отжига в β -области и медленного охлаждения до комнатной температуры формируется пластинчатая структура α -фазы с образованием « α -оторочки» по границам исходного β -зерна (рис. 4). Увеличение температуры нагрева практически не оказывает влияния на структуру основы и покрытия, наблюдается лишь небольшое её укрупнение, но оказывает существенное влияние на долю физико-химического контакта между покрытием и основой. Если в исходном состоянии эта доля не превышала 10%, то изотермическая выдержка при температу-

ре 1000°C в течение 2-х часов увеличивает её до 35%. Каждое последующее повышение температуры на 50°C увеличивает долю контакта, достигая 90% при нагреве до 1250°C (рис. 5).

Для дальнейших исследований был выбран вакуумный отжиг при температуре 1150°C, позволяющий получить оптимальный по времени выдержки и экономическим показателям режим, обеспечивающий высокую долю физико-химического контакта.

Так как в исходном состоянии на чашах с 3D-покрытием доля физико-химического контакта уже находилась на уровне 40%, то вакуумный отжиг проводили в β -области при температуре 1100°C в течение 1 часа. Проведённая термическая обработка позволила получить структуру, аналогичную структуре образцов с плазменным покрытием (рис. 6), а доля физико-хими-

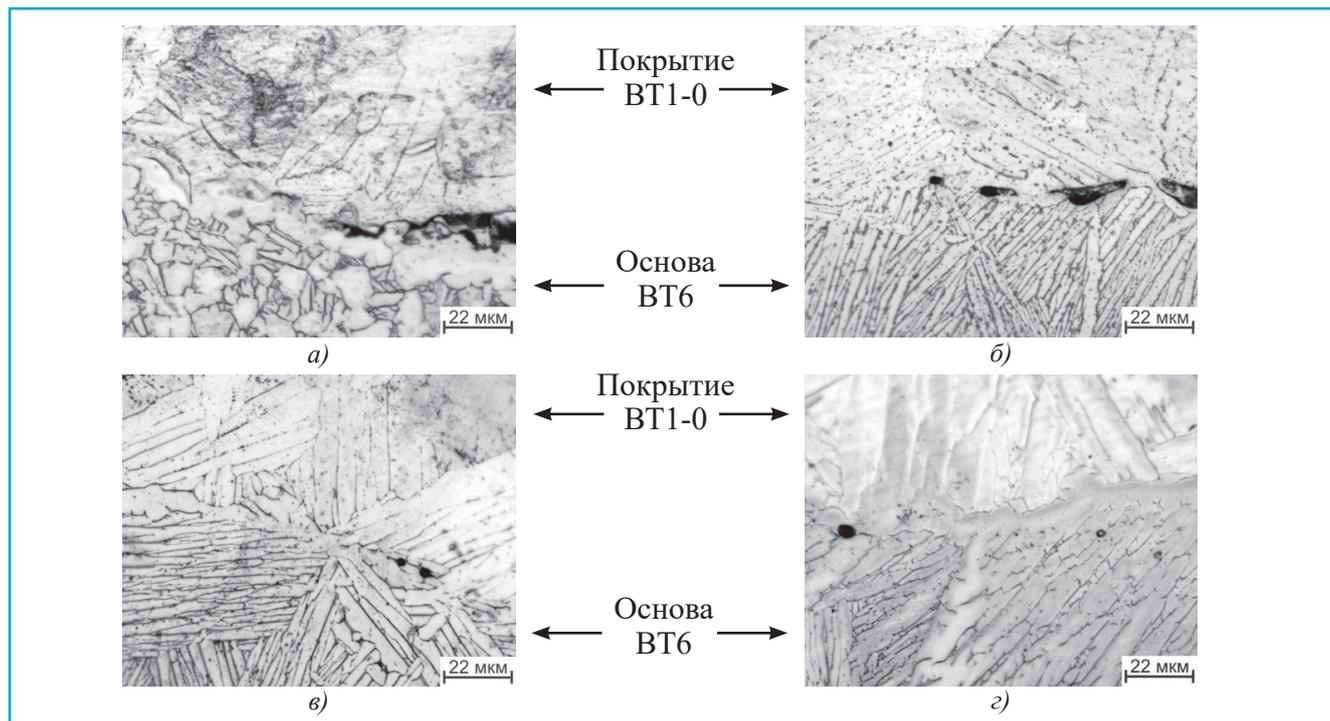


Рис. 4 Структура границы раздела плазменное покрытие – основа после вакуумного отжига при 1000°C (а), 1100°C (б), 1150°C (в) и 1250°C (г)



Рис. 5 Влияние температуры вакуумного отжига на долю физико-химического контакта основа-покрытие образцов при плазменном напылении

ческого контакта увеличилась до 70% (рис. 7). Проведение высокотемпературного вакуумного отжига также позволило провести диффузионную сварку частиц порошка, находящихся в открытых и закрытых порах покрытия.

Для определения изменения химического состава переходной зоны между основой и плазменным покрытием был проведён качественный микрорентгеноспектральный анализ по алюминию и ванадию. Проведенный анализ границы раздела в исходном состоянии, то есть после нанесения покрытия, показал отсутствие какой-либо переходной зоны: при переходе от основы из сплава ВТ6 к покрытию из ВТ1-0, содержа-

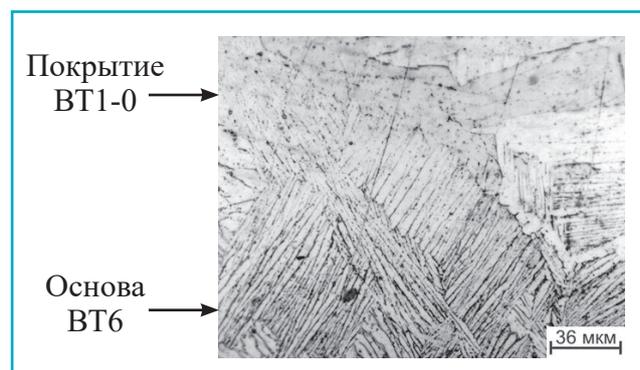


Рис. 6 Структура границы раздела основа-3D-покрытие после вакуумного отжига при температуре 1100°C

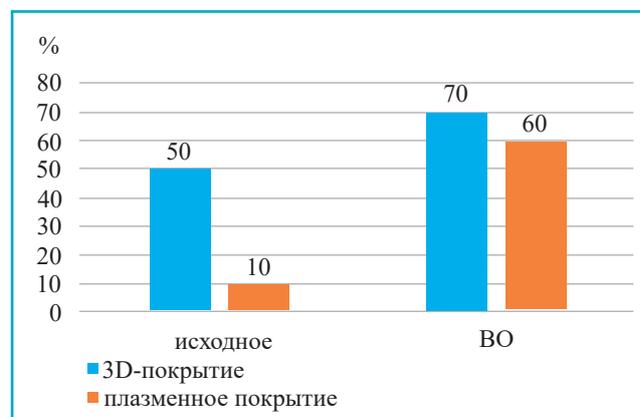


Рис. 7 Доля физико-химического контакта на границе раздела основа-покрытие образцов с 3D- и плазменным покрытиями в исходном состоянии и после вакуумного отжига

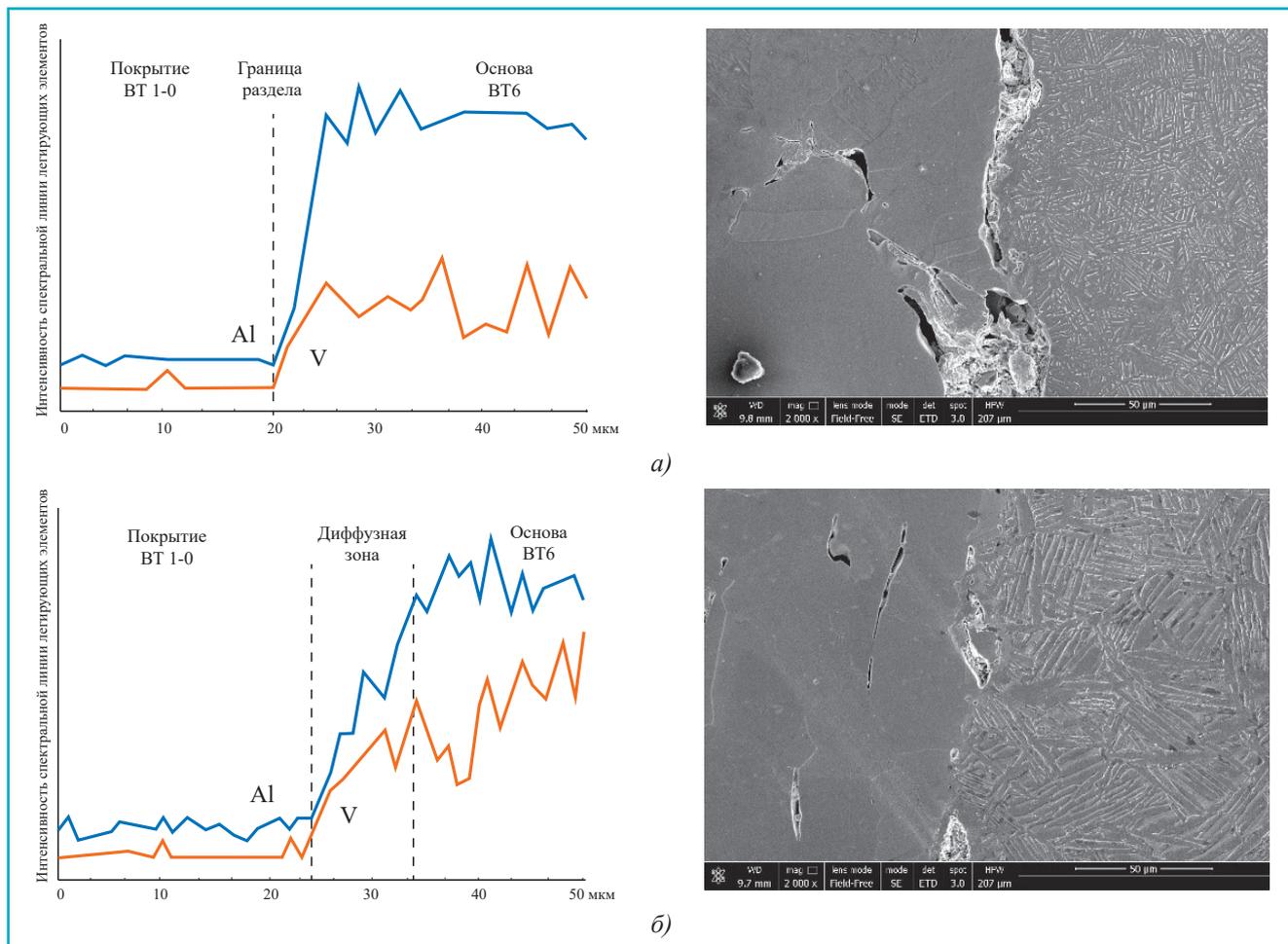


Рис. 8 Распределения легирующих элементов в зоне контакта основы из сплава VT6 – плазменное покрытие из сплава VT1-0 в исходном состоянии (а) и после ВО (б)

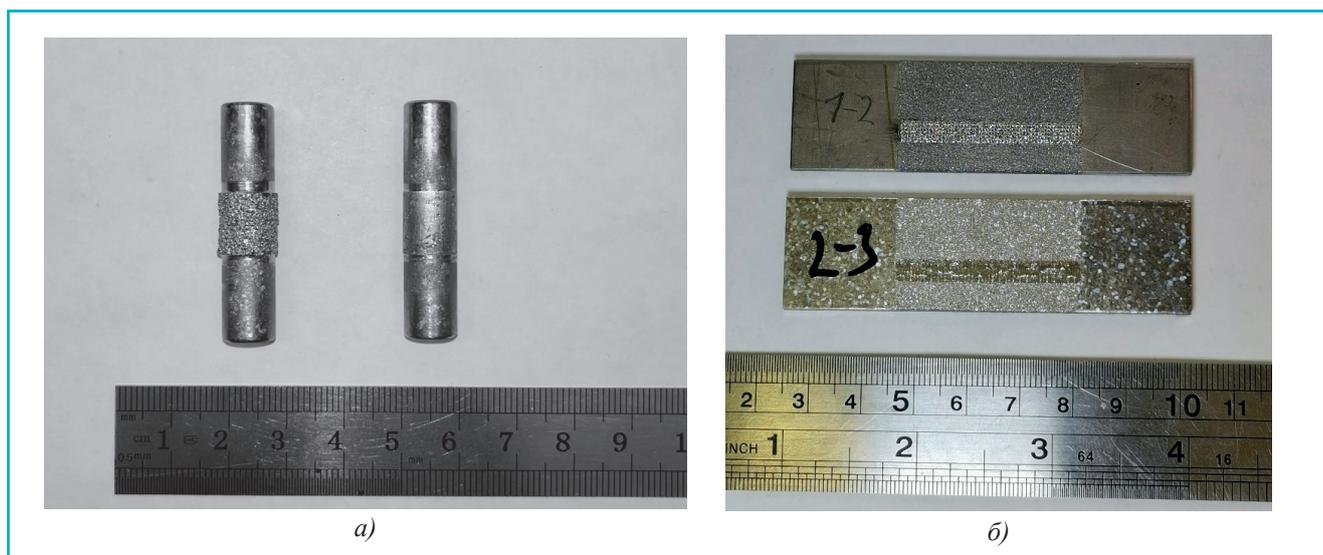


Рис. 9 Внешний вид образцов с плазменным напылением (а) и с покрытием, полученным методом ПЛНМ (б), до и после испытания на напряжение среза

ние Al и V изменяется скачкообразно (рис. 8а). Проведение вакуумного отжига приводит к формированию переходной зоны, в которой состав

постепенно меняется от состава, характерного для сплава VT6, до чистого титана (рис. 8б). Ширина этой диффузионной переходной зоны

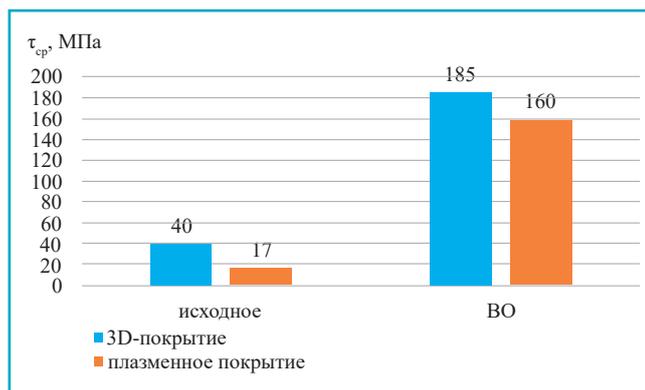


Рис. 10 Адгезионная прочность 3D- и плазменного покрытий в исходном состоянии и после вакуумного отжига

составляла 20–30 мкм. Проведение вакуумного отжига при температуре 1150°C позволило получить переходную зону шириной 8–12 мкм со схожим изменением содержания в ней алюминия и ванадия. Аналогичные результаты были получены и на образцах с 3D-покрытием.

На следующем этапе работы было изучено влияние различных видов обработки на адгезионную прочность покрытий. Для исследования были изготовлены цилиндрические образцы из сплава ВТ6, на которые наносили покрытие плазменным напылением. 3D-покрытие наносили на цилиндрические и плоские образцы из сплава ВТ6 (рис. 9). Испытания проводили на образцах в

исходном состоянии и после вакуумного отжига.

Напряжение среза на образцах с плазменным покрытием в исходном состоянии составило 17 МПа, а с 3D-покрытием – 40 МПа. Проведённый вакуумный отжиг при температурах 1150°C для плазменного покрытия и 1100°C для 3D-покрытия позволил увеличить эти значения до 160 МПа и 185 МПа, соответственно (рис. 10).

Таким образом, проведённые исследования показали, что замена термоводородной обработки на вакуумный отжиг образцов с пористым покрытием позволяет получить достаточный уровень физико-химического контакта покрытия с основой и адгезионной прочности.

Выводы

Показано, что вакуумный отжиг при температурах 1150°C для плазменного покрытия и 1100°C для 3D-покрытия из сплава ВТ1-0 позволяет получить равновесную ($\alpha+\beta$)-структуру и увеличить долю физико-химического контакта с основой из сплава ВТ6 до 60 и 70%, соответственно.

Установлено, что высокотемпературный вакуумный отжиг за счет увеличения физико-химического контакта увеличивает напряжение среза покрытия с основы с 17 до 160 МПа для плазменного покрытия и с 40 до 185 МПа для 3D-покрытия.

Литература

1. Мамаева, А. А. Изготовление биоматериалов методами 3D-печати / А. А. Мамаева, А. К. Кенжегулов, А. В. Паничкин // Modern Science. – 2020. – № 7-2. – С. 360-369. – EDN YIQMYX.
2. Иванов А. Е., Скворцова С. В., Ручина Н. В., Мамонтова Н. А., Спектор В. С., Тевс М. Д. Исследование структуры и свойств пористых титановых покрытий, полученных различными методами // Титан – 2022 – №1(74), с. 4-8.
3. S. V. Skvortsova, A. E. Ivanov, A. A. Lidzhiyev, N. V. Ruchina. Influence of Various Production and Processing Methods on the Structure and Properties of Porous Titanium Coatings // Key Engineering Materials. – 2022. – Vol. 910 KEM. – P. 947-952. – DOI 10.4028/p-x25u62. – EDN FEMQCB.