

УДК 669.295:621.785.53

# ПРИМЕНЕНИЕ ВАКУУМНОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

## APPLICATION OF VACUUM ION-PLASMA NITRIDING FOR WEAR RESISTANCE IMPROVEMENT OF MEDICAL IMPLANTS

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

*В.С. СПЕКТОР (V. Spector), ГОУ ВПО «МАТИ» – Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского*

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

*С.М. САРЫЧЕВ (S. Sarychev), ГОУ ВПО «МАТИ» – Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского*

*Based on the analysis of the endoprosthesis service conditions including intensive friction main requirements to endoprosthesis design and structure of the bulk material and surface layers have been stated. Application of low-temperature vacuum ion-plasma nitriding for endoprosthesis wear-resistance improving has been founded. Influence of various schemes of low-temperature vacuum ion-plasma nitriding on surface layers microstructure development have been investigated on VT20 alloy having various dispersity level of initial bulk microstructure. It was revealed that the best effectiveness of vacuum ion-plasma nitriding is achieved in case when VT20 alloy has sub-microcrystalline bulk structure.*

**Ключевые слова:** ионное азотирование, титановые сплавы, металлические имплантаты, износостойкость.

**Keywords:** ion nitriding, titanium alloys, metal implants, wear-resistance.

**И**нновационная технология вакуумного ионно-плазменного азотирования нашла в настоящее время применение для повышения износостойкости деталей из металлических материалов, в том числе из титановых сплавов, работающих в условиях интенсивного трения. Проблема применения титановых сплавов в производстве изделий медицинской техники весьма многофакторна и включает целый ряд материаловедческих, инженерных, медицинских, экономических, социальных и других аспектов. Очевидно, что для успешного решения этой проблемы необходимы комплексные подходы к выбору материалов, проектированию конструкций и технологий производства изделий, методам их испытаний, технологиям применения и т.д.

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 применяются в основном титановые сплавы ВТ6 и ВТ20, разработанные по биохимическим свойствам для имплантации. В частности, в шарнирном соединении искусственного тазобедренного сустава металлическая головка бедренного компонента работает в паре трения с компонентом из сверх-

высокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Ножки 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 цемент 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 (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, 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.

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.

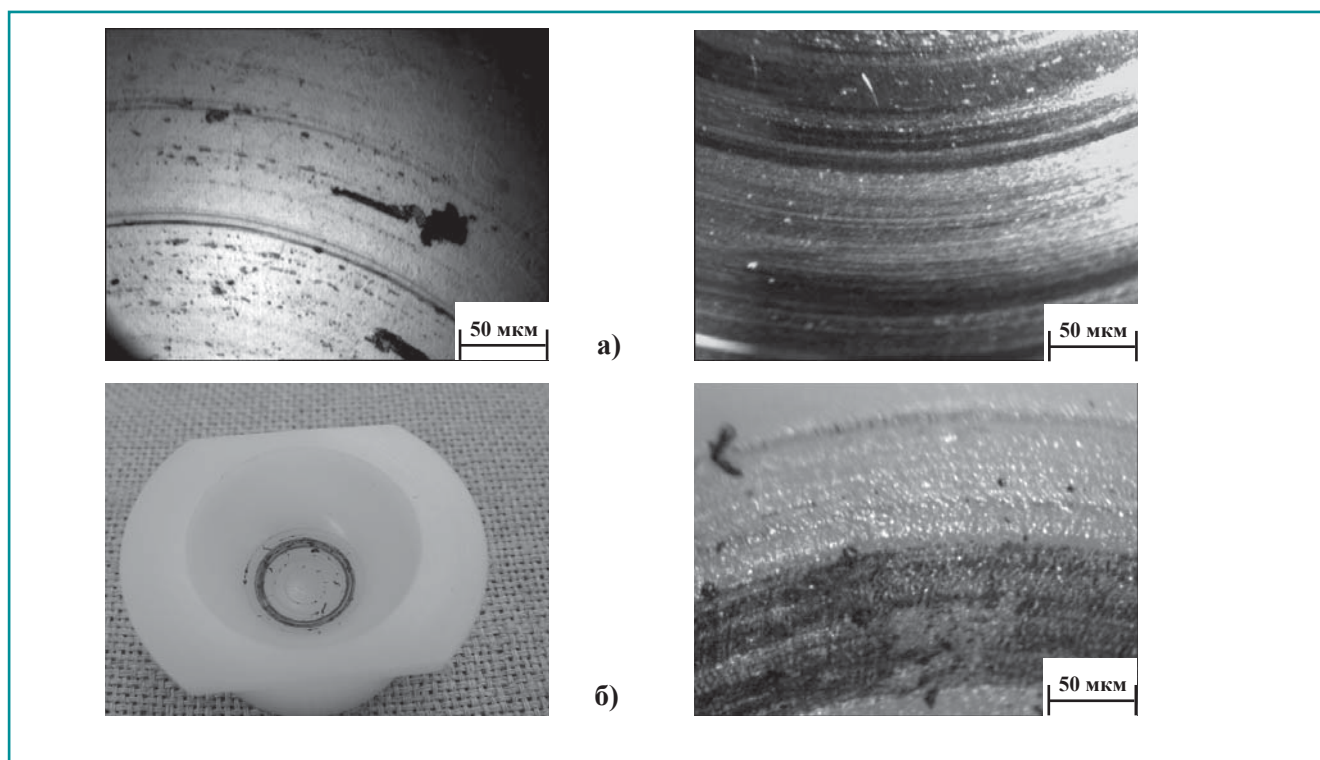
С целью минимизации коэффициента трения и, соответственно, работы фрикционных сил необходима максимальная чистота поверхности компонента (головки и части ножки, испытывающей циклические смещения большой амплитуды). Однако механическая полировка изделий из титановых сплавов весьма трудоемка вслед-

ствие 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 ВТ20 – вкладыш из СВМПЭ» по ГОСТ 52640-2006 (рис. 1).

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 ВТ6, не принесла желаемого результата: в процессе эксплуатации наблюдалось отслаивание покрытия в виде «яичной скорлупы» [6], рис. 2.

Известные технологии нанесения покрытий и модифицирования поверхности титановых сплавов с точки зрения применимости для компонентов пар трения проанализированы в работах [7-9], где была показана их низкая эффективность для обеспечения работоспособности высоконагруженных имплантатов.

В последнее время [7-8, 10] 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 таких технологий позволяет проводить регламентированное легирование азотом поверхности готовых деталей при температурах

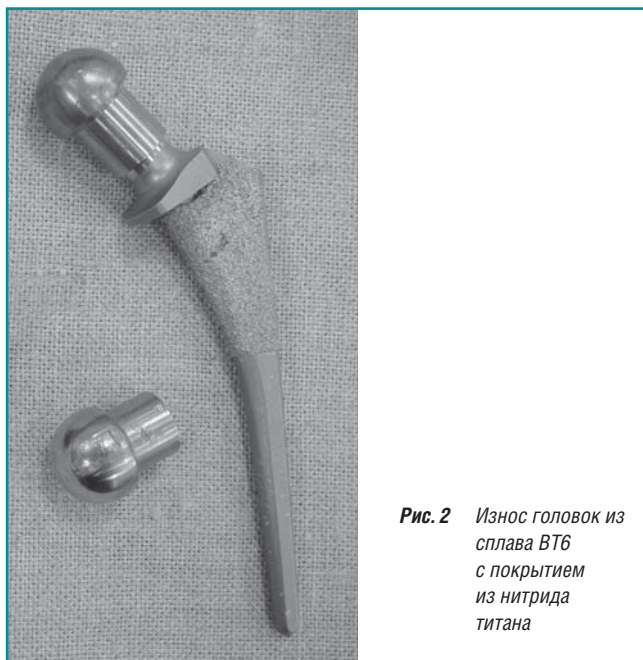


**Рис. 1** Износ компонентов пары трения «головка из сплава ВТ20 – вкладыш из СВМПЭ» при испытаниях ГОСТ 52640-2006: а) поверхность головки; б) вкладыш

550-600°C и небольших временах выдержки (до 1 часа), 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 [7-10].

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 ВТ20 и ВТ6, содержащих 7÷10%  $\beta$ -фазы, при ионном азотировании достигается максимальная глубина диффузионного слоя по сравнению с  $\alpha$ -сплавами и более легированными  $\beta$ -стабилизаторами ( $\alpha+\beta$ - и псевдо- $\beta$ -сплавами). Это связано с особенностями взаимодействия азота с  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $\delta$ -(TiN) и  $\epsilon$ -(Ti<sub>2</sub>N) нитридов. Создание такой поверхностной градиентной микроструктуры существенно увеличивает и антикоррозионную способность поверхности, делая ее практически инертной в биологических средах [7].



**Рис. 2** Износ головок из сплава ВТ6 с покрытием из нитрида титана

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):

1) с пластинчатой  $\alpha$ -фазой толщиной  $h = 2 \div 3$  мкм и длиной  $l = 25 \div 40$  мкм;

2) с глобулярной  $\alpha$ -фазой с размерами частиц  $d = 3 \div 5$  мкм;

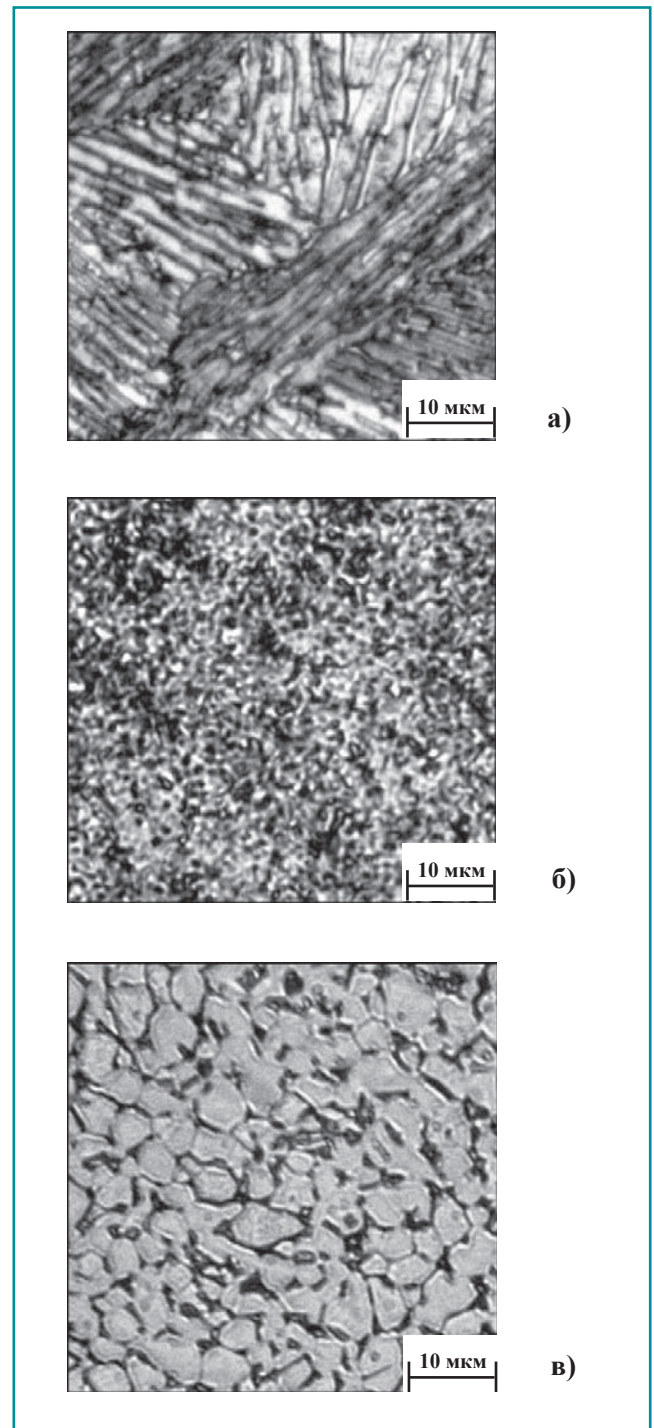
3) с субмикроструктурной  $\alpha$ -фазой с размерами частиц  $d = 0,5 \div 0,9$  мкм.

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 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  $550^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$ ; при этом время варьировалось от 30 до 60 минут.

Проведенные исследования показали, что на структуру поверхности оказывает влияние как температура азотирования, так и параметры структуры. После азотирования при  $550^\circ\text{C}$  формируется плотный практически беспористый слой нитрида титана, причем чем дисперснее  $\alpha$ -фаза, тем выше качество поверхностного слоя (рис. 4). Увеличение температуры азотирования до  $600^\circ\text{C}$  приводит к появлению на поверхности пор размером 1-2 мкм, и чем крупнее структурные составляющие  $\alpha$ -фазы в исходном материале, тем большее количество таких пор обнаруживается в поверхностном слое.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный с поверхности образцов, показал, что температура азотирования и дисперсность структуры также влияют на фазовый состав и количество нитридов в приповерхностном слое. Так, после азотирования при  $550^\circ\text{C}$  формируется в основном  $\epsilon$ -нитрид ( $\text{Ti}_2\text{N}$ ), а после обработки при  $600^\circ\text{C}$  помимо  $\epsilon$ -нитрида наблюдается также  $\delta$ -TiN нитрид.



**Рис. 3** Микроструктура образцов из сплава VT20 с различной степенью дисперсности частиц  $\alpha$ -фазы: а)  $h_\alpha = 2-3$  мкм,  $l_\alpha = 25-40$  мкм; б)  $d_\alpha = 3-5$  мкм; в)  $d_\alpha < 1$  мкм [9]

Увеличение размеров  $\alpha$ -частиц с  $0,5 \div 0,7$  мкм до  $3 \div 5$  мкм практически не влияет на фазовый состав модифицированного слоя и количество нитридов  $\epsilon(\text{Ti}_2\text{N})$  и  $\delta(\text{TiN})$ . Наиболее заметные изменения происходят при азотировании образцов с крупнопластинчатой структурой, а именно резко увеличивается количество образующихся в поверхно-

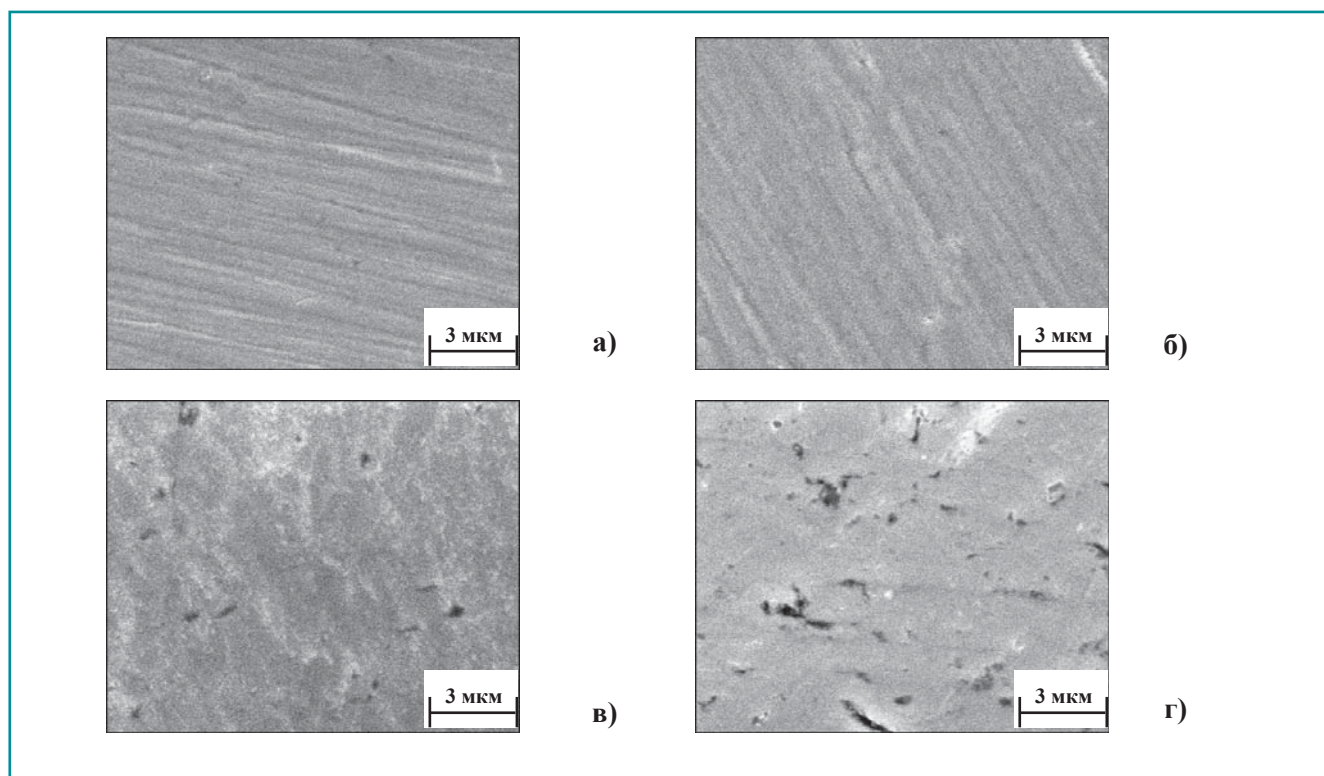


Рис. 4 Влияние структуры образцов сплава VT20 на состояние полированной поверхности после ионно-вакуумного азотирования при 550°С в течение 60 минут (а,б) и 600°С в течение 30 минут (в,г): а, в -  $d < 1$  мкм; б, г -  $h = 2 \div 3$  мкм,  $l = 25 \div 40$  мкм [11].

сти нитридов. Увеличение размера частиц  $\alpha$ -фазы с 0,5 до 3-5 мкм снижает протяженность диффузионной зоны, а переход к крупнопластинчатой морфологии приводит к дальнейшему уменьшению глубины азотированного слоя (табл. 1).

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. 5).

1) пластинчатая структура с  $h_\alpha = 2 \div 3$  мкм,  $l_\alpha =$

25÷40 мкм;

2) глобулярная структура с  $d_\alpha = 3 \div 5$  мкм;

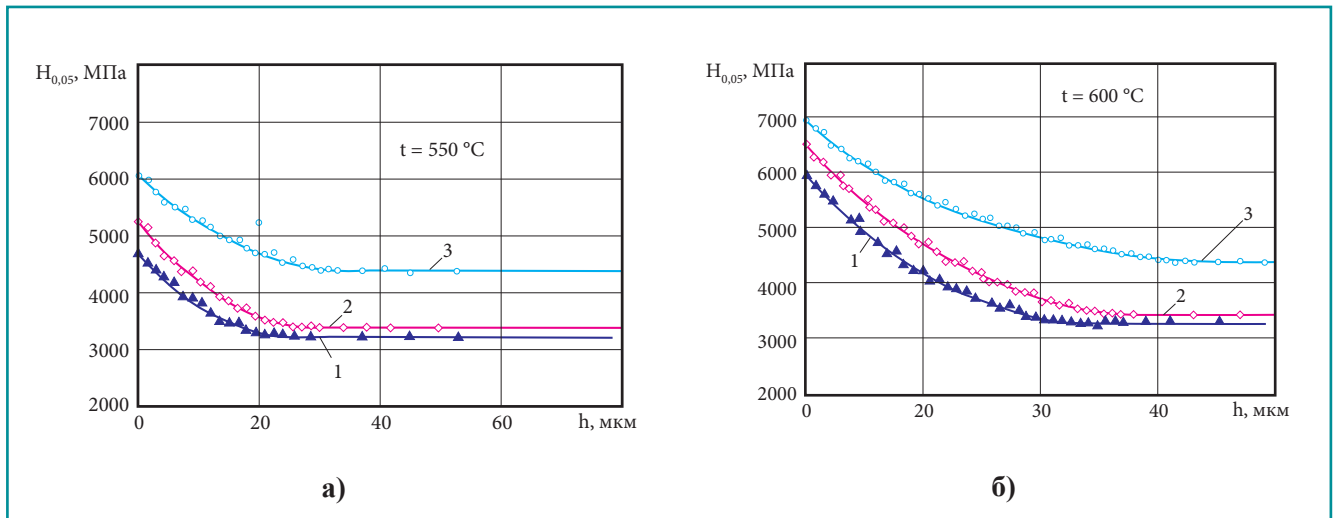
3) субмикроструктурная структура с  $d_\alpha = 0,5 \div 0,7$  мкм.

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

Таблица 1

Влияние размера частиц  $\alpha$ -фазы образцов из сплава VT20 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
$d = 0,5 \div 0,9$ мкм			
550°С, 60 мин	32	4300	6100
600°С, 30 мин	60		7000
$d = 3 \div 5$ мкм			
550°С, 60 мин	26	3400	5200
600°С, 30 мин	50		6400
$h = 2 \div 3$ мкм $l = 25 \div 40$ мкм			
550°С, 60 мин	24	3200	4800
600°С, 30 мин	45		6000



**Рис. 5** Влияние степени дисперсности структуры титанового сплава VT20 на глубину диффузионной зоны ( $h$ ) при ионно-вакуумном азотировании: а) при 550 °С, б) при 600 °С.

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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -фазой в поверхностном слое, обеспечивающей высокую

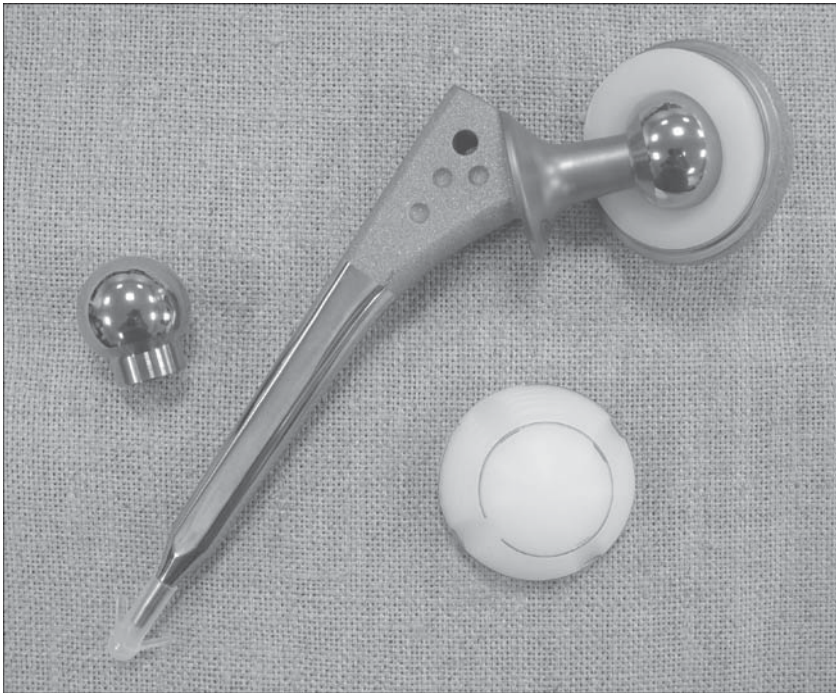
работу зарождения усталостной трещины, и пластинчатой  $\alpha$ -фазой в сердцевине, что обеспечивает высокую вязкость разрушения и работу распространения трещин.

Оба указанных типа структур могут быть сформированы в заготовках изделий термоводородной обработкой [11] (см. рис. 3в) независимо от структуры исходного полуфабриката (прутка, плиты, фасонной отливки). При этом структура сердцевины ножки 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  $Ra = 0,02 \div 0,03$  мкм на головках и  $0,05 \div 0,08$  мкм на ножках при значительном сокращении продолжительности полирования (табл. 2).

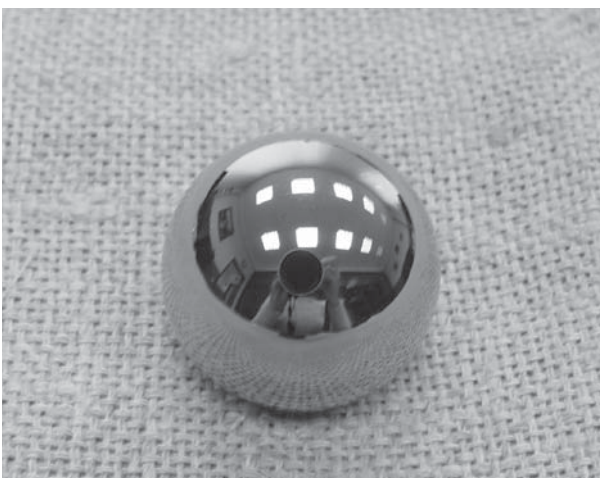
Анализ проведенных исследований и учет особенностей эксплуатации позволяют сформулировать общий подход к построению технологических процессов изготовления и обработки компонентов эндопротезов.

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, разрабо-



**Рис. 6** Головка и ножка бедренного компонента цементной фиксации (а) и результаты ресурсного испытания головки в паре с СВМПЭ по ГОСТ 52640-2006 (б)

а)



б)

таных в МАТИ 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  $\alpha$ -фазы  $0,5 \div 0,9$  мкм. В ножках формируется градиентная структура: мелкодисперсная с размерами частиц  $\alpha$ -фазы  $0,7 \div 1$  мкм в поверхностном слое глубиной до 3 мм и пластинчатая с размерами пластин  $\alpha$ -фазы  $h = 2 \div 4$  мкм,  $l = 25 \div 50$  мкм в сердцевине.

Вакуумное ионно-плазменное азотирование осуществляется при температурах  $500 \div 600^\circ\text{C}$

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 чистоту полированной поверхности. Так, параметр шероховатости на готовых изделиях составляет: на головках –  $0,03 \div 0,04$  мкм, на ножках –  $0,08 \div 0,1$  мкм (сравн. с табл. 2), что соответствует установленным требованиям. В результате азотирования на изделиях образуется упрочненный поверхностный слой, состоящий из слоя

**Влияние структуры поверхностного слоя на полируемость заготовок компонентов эндопротезов из сплава ВТ20**

Компонент	Структура	Шероховатость поверхности Ra, мкм		Средняя длительность полирования*, мин
		Исходная	Конечная	
Ножка цементной фиксации (дистальная часть)	Пластинчатая $\alpha$ -фаза $3 \times 40$ мкм	0,8	0,1	45
	Субмикроструктурная $\alpha$ -фаза $d = 0,9$ мкм	0,5	0,07	25
Головка $\varnothing 28$ мм	Глобулярная $\alpha$ -фаза $d = 2 \div 5$ мкм	0,4	0,05	25
	Субмикроструктурная $\alpha$ -фаза $d = 0,5 \div 0,7$ мкм	0,3	0,02	15

\* - по 5÷10 изделиям

нитридов титана состава от  $Ti_2N$  до  $TiN$  и под-поверхностного слоя твердых растворов азота в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах общей глубиной не менее 50 мкм. Микротвердость поверхности  $H_{0,05}$  составляет не менее 6000 МПа.

Изделия, изготовленные по разработанным технологиям (рис. 6) успешно прошли цикл технических испытаний по ISO 7206-4 и ГОСТ

52640-2006, квалификационные и клинические испытания и внедрены в серийное производство. За семилетний период эксплуатации не зарегистрировано ни одного случая отказа эндопротезов по усталости и износу.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований, грант № 09-03-00480.

### Литература

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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. PP. 51-75.
- Semlitsch M., Staub F., Weber H. Titanium-aluminum-niobium alloy, development for biocompatible, high strength surgical implants // Sonderdruck aus biomedizinische technik. N30 (12). 1985. PP.334-339.
- Ильин А.А., Скворцова С.В., Лукина Е.А., Карпов В.Н., Поляков О.А. Низкотемпературное ионное азотирование имплантатов из титанового сплава ВТ20 в различных структурных состояниях // Металлы. №2. 2005, с. 38-44.
- Скворцова С.В., Ильин А.А., Петров Л.М. и др. Ионно-вакуумное азотирование, как способ повышения триботехнических характеристик титановых сплавов // В кн. Ti-2005 в СНГ. Труды международной конференции. Украина, г. Киев, 2005. Международная ассоциация «Титан». С 231-236.
- Ильин А.А., Скворцова С.В., Петров Л.М., Лукина Е.А., Чернышева А.А. Влияние фазового состава и структуры на взаимодействие титановых сплавов с азотом при низкотемпературном ионном азотировании // Металлы. 2006. №5. С.40-46.
- Ильин А.А., Бецофен С.Я., Скворцова С.В., Петров Л.М., Банных И.О. Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов // Металлы. 2002. №3. С. 6-15.
- Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов // М.: МИСИС. 2002. 392с.