



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

ОРЛОВ АЛЕКСЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ВАКУУМНОЙ ИОННО-
ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ПОЛУФАБРИКАТОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ СПЛАВОВ МЕДИЦИНСКОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**

Специальность 2.6.1. «Металловедение и термическая обработка металлов и
сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Скворцова Светлана Владимировна

Москва 2022

Содержание

	Стр
Введение	4
Глава I. Состояние вопроса и постановка задач исследований.....	11
1.1. Биомедицинские материалы применяемые для эндопротезирования	11
1.1.1. Применение нержавеющей стали для изготовления медицинских изделий	13
1.1.2. Применение кобальтовых сплавов для изготовления медицинских изделий	16
1.1.3. Применение титановых сплавов изготовления медицинских изделий	21
1.2. Коррозионная стойкость медицинских материалов. Общие положения по электрохимической коррозии.	28
1.3. Термическая и термоводородная обработка титановых сплавов	36
1.4. Методы поверхностного упрочнения титановых сплавов	52
1.5. Заключение по литературному обзору и постановка задач исследований.....	70
Глава II Объекты и методы исследования.....	74
2.1. Объекты исследования.....	74
2.2. Методы исследования.....	76
Глава III Влияние вакуумной ионно-плазменной обработки на структуру и свойства образцов и изделий из титанового сплава ВТ6.....	85
3.1 Влияние температуры нагрева, времени выдержки и содержания азота на структуру модифицированной поверхности сплава ВТ6	85
3.2 Влияние структуры поверхности на значения крутящего момента кортикальных винтов из сплава ВТ6	95

3.3	Влияние модифицирования поверхности на износостойкость головок эндопротезов тазобедренного сустава из титанового сплава Ti-6Al-4V до и после эксплуатации в организме человека	104
	Выводы по главе III	117
Глава IV	Влияние состояния поверхности на коррозионную стойкость металлических медицинских материалов	119
	Выводы по главе IV.....	127
Глава V	Разработка режима термической обработки прутков из сплава ВТ6 для обеспечения требуемой твердости	128
5.1	Влияние объёмной доли α -фазы на температуру полиморфного превращения прутков из сплава ВТ6.....	130
5.2	Влияние термической обработки на твердость прутков из сплава ВТ6.....	136
	Выводы по главе V	143
	Основные выводы.....	144
	Список литературы.....	147
	Приложения.....	161

Введение

Актуальность темы исследований

Из всего многообразия металлических материалов для изготовления медицинских изделий, предназначенных для имплантации в организм человека, в частности, при эндопротезировании суставов и остеосинтезе, допущено всего несколько. Это три сплава на основе титана: ВТ1-0 (чистый титан), ВТ6 (Ti-6Al-4V) и Ti-6Al-7Nb, два сплава на кобальтовой основе: Co-28Cr-6Mo-0,5Fe-0,1C, Co-20Cr-20Ni-3,5Mo-3,5W-5Fe-2,5Ti-2,5Mn и два сплава на основе железа: Fe-18Cr-14Ni-2,5Mo-2,5Mn-0,5Si, Fe-21Cr-10Ni-0,5Nb-3,0Mn-0,3Si-0,35W. Из всех перечисленных выше сплавов титановые сплавы обладают наилучшей биологической совместимостью. Они имеют и лучшую механическую совместимость, т.к. модуль упругости титана в почти 2 раза меньше чем у Co и Fe и, соответственно, ближе к модулям упругости плотной костной ткани. Сплавы на основе кобальта по биосовместимости занимают промежуточное положение между титаном и железом. Основное их преимущество – это высокая износостойкость. Поэтому в настоящее время металлические компоненты узлов трения эндопротезов крупных суставов в основном изготавливаются из кобальтовых сплавов. Однако сочетание в конструкциях эндопротезов компонентов из кобальта и титана может приводить к контактной коррозии. Поэтому создание полностью титанового эндопротеза является одной из приоритетных задач разработчиков и производителей медицинских изделий.

Высокую коррозионную стойкость и биосовместимость сплавам на основе титана придаёт оксидная плёнка на их поверхности. Однако под действием высоких контактных нагрузок может происходить её разрушение. Это может приводить к попаданию продуктов износа в узел трения или возникновению эффекта «холодной» сварки, например, при использовании резьбовых соединений титановых компонентов. В настоящее время ведутся разработки по созданию на поверхности титановых сплавов оксидных или

нитридных покрытий, обладающих высокой износостойкостью, а также модифицированию поверхности. Наиболее эффективна технология вакуумного ионно-плазменного азотирования поверхности. Однако остаются открытыми вопросы надёжности изделий с азотированным поверхностным слоем при длительной эксплуатации, а также возможности применения этой технологии для сплавов на основе кобальта с целью повышения их коррозионной стойкости и снижения выхода ионов канцерогенных элементов в среду организма.

Для обеспечения требуемой износостойкости необходима и высокая чистота поверхности деталей узлов трения, достигаемая механическим полированием заготовок из сплава ВТ6 с твёрдостью на уровне 37-39 ед. НРС. В настоящее время это достигается термоводородной обработкой (ТВО). Альтернативным способом может быть термическая обработка. Для определения её режимов необходимо разработать экспресс метод выбора температур нагрева под закалку и изотермической обработки, которые обеспечивали бы требуемые значения твёрдости полуфабриката независимо от колебаний химического состава сплава в рамках паспортных значений.

Таким образом, исследование влияния вакуумного ионно-плазменного азотирования и/или нанесения нитридного покрытия на структуру поверхности материалов медицинского назначения, их коррозионную стойкость и износостойкость при длительной эксплуатации, а также разработка экспресс-метода выбора режимов термической обработки, обеспечивающих требуемую твёрдость полуфабрикатов из сплава ВТ6, является актуальной научной и практической задачей.

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».

Цель и задачи

Цель диссертационной работы состояла в установлении закономерностей формирования фазового состава и структуры в сплавах медицинского назначения при вакуумной ионно-плазменной и термической обработке и разработке на этой основе технологии обработки полуфабрикатов и изделий, обеспечивающей получение заданных характеристик твёрдости и износостойкости.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить влияние режимов вакуумной ионно-плазменной обработки на структуру и свойства поверхности образцов из сплава ВТ6.

2. Установить влияние состояния поверхности кортикальных винтов из титанового сплава ВТ6 после различных видов обработки на моменты их вкручивания и выкручивания в отверстия пластин для остеосинтеза из титановых сплавов.

3. Установить влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования шаровых головок эндопротезов тазобедренного сустава из титанового сплава ВТ6 на износостойкость при трении по вкладышу из сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

4. Установить изменение структуры поверхности и износостойкости шаровых головок эндопротезов тазобедренного сустава из сплава ВТ6 после 12-летней эксплуатации в организме человека.

5. Установить влияние структуры поверхности сплавов медицинского назначения на их коррозионную стойкость.

6. Установить взаимосвязь твёрдости образцов из сплава ВТ6, температуры нагрева под закалку и объёмной доли α - фазы в закалённом состоянии

7. Разработать экспресс-метод выбора режимов термической обработки прутков из сплава ВТ6 с различным химическим составом для обеспечения

требуемой твердости.

Научная новизна

1. Показано, что при вакуумном ионно-плазменном азотировании сплава ВТ6 образуется модифицированный слой глубиной 150 мкм, состоящий из ϵ (TiN) и δ (Ti₂N) – фаз и твёрдого раствора внедрения азота в α и β -фазах, что позволило полностью исключить износ поверхности образцов при трении в паре со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом.
2. Установлено, что в процессе эксплуатации шаровой головки эндопротеза тазобедренного сустава из сплава ВТ6 в биологически активной среде организма человека происходит изменение химического состава модифицированного поверхностного слоя: растворение нитрида (TiN) и образование оксинитрида титана (TiN_xO_y), что обусловлено активацией процессов адсорбции кислорода вследствие большего сродства титана к нему, чем к азоту.
3. Установлено, что создание на поверхности кортикальных винтов из сплава ВТ6 азотированного слоя с последующим нанесением нитрида титана позволяет в 3 раза увеличить поверхностную твердость (с 3600 МПа до 11200 МПа) и на 30% снизить момент их выкручивания из отверстий титановой пластины.
4. Разработан экспресс-метод выбора оптимальной температуры изотермической обработки сплава ВТ6 в зависимости от его твёрдости в закалённом состоянии, обеспечивающий получение заданных значений твердости независимо от изменений химического состава сплава в паспортных пределах.

Теоретическая и практическая значимость

1. Доказана возможность создания термической обработкой в полуфабрикатах из сплава ВТ6 структуры, обеспечивающей получение заданных значений твёрдости независимо от колебаний химического состава

в рамках паспортных значений.

2. Разработан режим термической обработки прутков из сплава ВТ6, обеспечивающий получение твёрдости 37-39 ед. HRC, включающий закалку из верхнего температурного интервала ($\alpha+\beta$)- области и последующую изотермическую выдержку при температуре, выбор которой зависит от твёрдости сплава в закалённом состоянии. Разработанная технология была внедрена на предприятиях ФГУП «ЦИТО» и АО «Имплант МТ» для обработки прутковых заготовок из сплава ВТ6 при производстве шаровых головок эндопротеза тазобедренного сустава, что подтверждено соответствующими актами.

3. Разработана технология вакуумной ионно-плазменной обработки сплава ВТ6, включающая азотирование при температуре 580°C в среде аргона и азота в соотношении 80:20 в течение 40 минут и нанесение нитридного покрытия при 400°C в течении 30 минут, обеспечивающей высокую износостойкость поверхности. Разработанная технология была использована ФГУП «ЦИТО» для обработки головок винтов из сплава ВТ6.

4. Доказано, что в процессе длительной эксплуатации в биологически активной среде организма человека на поверхности шаровых головок эндопротезов тазобедренного сустава из сплава ВТ6 происходит преобразование нитридного слоя в оксинитридный. Установлено, что это не оказывает влияния на их твёрдость и износостойкость

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ.

При выполнении работы были использованы современные методы исследования: металлографический, рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализы, испытания на коррозионную стойкость, сопротивление износу, измерение твердости.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния структуры поверхности на коррозионную стойкость сплавов на основе титана, кобальта и нержавеющей стали.

2. Закономерности влияния фазового состава и структуры поверхности титанового сплава ВТ6 на износостойкость при трении о сверхвысокомолекулярный полиэтилен и моменты вкручивания и выкручивания винтов в отверстия титановых пластин.

3. Закономерности изменения объёмной доли α -фазы в зависимости от температуры нагрева под закалку и ее влияние на твердость после изотермической обработки.

4. Закономерности изменения твёрдости сплава ВТ6 после изотермической обработки в зависимости от значений твёрдости в закалённом состоянии.

Степень достоверности результатов

Все результаты получены на поверенном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения. Стандартные испытания и исследования проводились в соответствии с требованиями научно - технической документации, действующей на территории Российской Федерации (ГОСТ и ISO).

Апробация результатов

Материалы диссертации доложены на 15 научно - технических конференциях и семинарах, в том числе: XVII Международной конференции «Ti-2019 в СНГ», г. Сочи, 2019 г.; XLIV- XLVIII Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения», г. Москва, (2018 – 2022 гг.); XIX- XXI Международных научно - технических семинарах Уральской школы - металловедов - молодых ученых, г. Екатеринбург (2018 – 2021 гг.); 17- 20-й Международных конференциях «Авиация и космонавтика»,

г. Москва (2018 - 2021 гг.); Международной научно-технической конференции по промышленному инжинирингу и современным технологиям «FarEastCon-2020», г. Владивосток, 2020 г.; Международной научно-технической конференции «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении» г. Севастополь (ICMTMTE 2019 – 2021 гг.); Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", 2018 г.

Результаты проведенных исследований опубликованы в 26 научных работах, из них 1 в изданиях, входящих в перечень ВАК и 6 в журналах, включенных в международные системы цитирования.

ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1. Биомедицинские материалы, применяемые для эндопротезирования

Кость и связанные с ней компоненты - хрящи, соединительная ткань, сосудистые элементы и нервные компоненты – все они действуют как функциональный орган. Они обеспечивают поддержку и защиту мягких тканей и действуют вместе со скелетными мышцами, делая возможными движения тела [1]. Кости - относительно жесткие структуры, и их форма тесно связана с их функциями. Длинные кости скелетной системы подвержены травмам, и внутренняя или внешняя фиксация является частью их лечения. Замена сустава на искусственный является серьезным вмешательством в организм, при котором должны будут применяться биоматериалы. Реакция кости на биоматериал влияет на процесс её регенерации. Материалы, имплантированные в кость, тем не менее, могут вызывать местные и системные биологические реакции, даже если известно, что они инертны.

Отрасли, связанные с биоматериалами, постоянно развивается из-за старения населения планеты, а также увеличения среднего веса людей. Биоматериалы — это искусственные или природные материалы, которые используются для восстановления или замены утраченной или неисправной биологической структуры, чтобы восстановить ее форму и функцию, а также чтобы улучшить качество и продолжительность жизни человека. Ожидается, что идеальный биоматериал будет обладать высокой биосовместимостью, то есть не будет отрицательной тканевой реакции организма. Кроме того, этот материал должен иметь такую же низкую плотность, как у кости, высокую механическую прочность и сопротивление усталости, низкий модуль упругости и хорошую износостойкость. Но совместить все эти свойства в одном материале очень непросто.

Основным недостатком металлов, применяемых в качестве биоматериалов, является их склонность к коррозии в условиях живого организма [2]. Кроме того, большинство металлов может переноситься

человеческим организмом только в небольших количествах, даже в виде ионов металлов. Последствиями коррозии являются разрушение материала имплантата, его расшатывание и вредное воздействие продуктов коррозии на окружающие ткани и органы. Некоторые металлы используются в качестве пассивных заменителей твердых тканей, таких как тазобедренные и коленные суставы, для заживления переломов, таких как костные пластины и винты, устройства для фиксации позвоночника и зубные имплантаты [3]. Некоторые металлические сплавы используются для более активных ролей, например, в качестве исполнительных механизмов, таких как сосудистые стенты и ортодонтические дуги. Применяемые в настоящее время металлические биоматериалы можно удобно сгруппировать в следующие категории:

- Нержавеющая сталь
- Сплавы на основе кобальта
- Сплавы на основе титана

Первым металлическим сплавом, разработанным специально для использования человеком, была «ванадиевая сталь», но она больше не использовалась в имплантатах, поскольку ее коррозионная стойкость в условиях живого организма была недостаточна [3]. В 1950-х годах была представлена нержавеющая сталь 18-8 с очень низким содержанием углерода (известная как 316L), которая с того времени стала широко использоваться для изготовления имплантатов.

Литой сплав Co-Cr-Mo уже много десятилетий используется в стоматологии, а относительно недавно - для изготовления искусственных суставов [3]. Кованый сплав Co-Cr-Mo является относительно новым, теперь его используют и для изготовления головок и ножек протезов для суставов, работающих при высоких нагрузках, таких как колено и бедро.

Попытки использовать титан для изготовления имплантатов относятся к концу 1930-х годов [3]. Легкость и хорошие механохимические свойства титана – необходимые требования имплантата. Титан это один из самых

многообещающих металлических материалов, интерес к применению которого в механических и трибологических компонентах в биомедицине быстро растет благодаря их превосходным свойствам, в том числе и за счёт хорошей остеоинтеграции [3].

1.1.1 Применение нержавеющей стали для изготовления медицинских изделий

До внедрения нержавеющей стали в биомедицинской области имплантаты изготавливались из чистых металлов, которые часто демонстрировали более низкую коррозионную стойкость и механическую прочность. Эти ограничения были в некоторой степени устранены с введением в производство нержавеющей стали 18/8 в 1920-х годах Вильямом Гербертом Хэтфилдом [4]. Основными легирующими элементами стали 18/8 были 18 масс.% Cr и 8 масс.% Ni. Нержавеющая сталь 18/8 показала лучшую коррозионную стойкость, что привело к лучшим долгосрочным медицинским результатам и меньшему количеству послеоперационных осложнений. Частота отказа имплантата и чувствительность к металлам также были значительно ниже, причем последнее является важной проблемой.

Устойчивость к окислению в сочетании с относительной легкостью обработки, формовки делает нержавеющую сталь хорошим материалом в области медицины. Кроме того, значимым преимуществом данного материала является его относительно невысокая себестоимость по сравнению с другими биомедицинскими материалами. Тем не менее, нержавеющая сталь сейчас редко используется в случае полной замены искусственных суставов из-за своей низкой биосовместимости, но в то же время она продолжает использоваться в качестве временных ортопедических имплантатах.

В настоящее время основной нержавеющей сталью, которая используется в области медицины, являются сталь 316L, кроме неё в редких случаях так же используют и сталь 304L.

Имплантаты из нержавеющей стали подвержены коррозии и имеют относительно низкую биосовместимость. Сталь, используемая для замены суставов, обычно представляет собой низкоуглеродистую (0,03%С) аустенитную сталь – γ [4].

Сталь с модулем упругости 200 ГПа примерно в десять раз жестче трубчатой кости [5]. Некоторые хирургические металлические сплавы имеют модуль упругости ближе к модулю трубчатой кости, но, как правило, металлические имплантаты жестче кости. Из-за этого несоответствия модулей упругости имплантат защищает часть кости, к которой он прикреплен, от механической нагрузки, в то время как некоторые другие части кости подвергаются нагрузке, более тяжелой, чем обычно, - таким образом, изменяется распределение напряжения в кости. Живая кость должна подвергаться определенной нагрузке, чтобы реконструироваться и оставаться здоровой. Ненагруженная или перегруженная кость претерпевает биологические изменения, которые приводят к резорбции кости, ослаблению и разрушению границы раздела имплантат-кость [5]. Использование костного цемента в качестве соединения снижает этот эффект защиты от напряжений, поскольку модуль упругости цемента намного ниже, чем у стального имплантата [6].

Нержавеющая сталь 316L имеет хорошее сочетание прочности и пластичности, другие механические свойства материала приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Механические свойства стали 316L в исходном состоянии (ASTM F138) [7]

Сплав	σ_b , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %
Сталь 316L	586	248	57

Нержавеющая сталь 316L считается во всем мире одной из наиболее подходящих из данного класса для производства медицинских изделий.

Фактически, это самая распространенная нержавеющая сталь, используемая сегодня в мире.

Стабильность поверхностного оксидного слоя - одно из важнейших требований к биоматериалу [8]. Для необработанной стали 316L стабильность поверхностного оксидного слоя не очень высока, а вероятность высвобождения ионов металлов выше по сравнению со сплавами Co-Cr и Ti-6Al-4V [8]. После полировки поверхности на стали 316L образуется очень тонкая оксидная пленка, толщиной в несколько нанометров. Эта оксидная пленка устойчива к коррозии в присутствии физиологических сред организма человека [8]. Среди металлических материалов сплав 316L чаще всего используется для временных медицинских изделий, таких как пластин для фиксации кости, винтов и штифтов, а также других изделий (таблица 1.2)

Таблица 1.2 – Применение сплава 316L [9]

ASTM	Сплав (масс.%)	Применение
F 138	Fe-18Cr-14Ni-2.5Mo (316L)	Пластины для фиксации переломов, винты, штифты, гвозди, искусственные суставы, ортодонтические спицы, корпуса для кардиостимуляторов, опоры для сердечных клапанов, зубные имплантаты

Кроме этого, нержавеющая сталь 316L может использоваться для изготовления длительных пробных имплантатов, то есть одноразовых недорогих копий реальных имплантатов, которые могут использоваться хирургами во время плановой замены суставов для определения правильных размеров имплантата [9].

Данный сплав используется во многом благодаря его низкой стоимости. Однако часто сообщалось о том, что стали 316L присуща сильная щелевая и гальваническая коррозия, в первую очередь из-за наличия участков закупорки и высокой концентрации хлоридов в физиологических жидкостях [9].

Коррозия имплантата из нержавеющей стали высвобождает ионы металлов, таких как Fe, Ni и Cr, являются канцерогенными веществами. Кроме того, реакция организма после имплантации искусственного сустава может быть такой, что проявится аллергическая реакция. Считается, что никель является самым опасным из элементов для организма человека, способным вызывать опухоли в тканях вокруг имплантата [9].

1.1.2 Применение кобальтовых сплавов для изготовления медицинских изделий

Сплавы на основе кобальта в системах Co-Cr и Co-Cr-W были созданы в начале 1900-х годов, а стеллитовые сплавы, производимые Nauges, в конечном итоге стали важными промышленными материалами для износостойких наплавов. В 1930-е был разработан литой сплав Co-Cr-Mo, который назвали виталиум. Была разработана технология литья по выплавляемым моделям сплава, и сплав был коммерциализирован для зубного протезирования [10]. Этот сплав начали использовать для внутренней фиксации переломов и в начале 1940-х годов было показано, что сплав может быть использован и в медицинских имплантатах [11].

Виталиум также использовался Смитом-Петерсенем в конце 1930-х годов для изготовления протезов чашки для тазобедренного сустава [12]. Этот имплантат использовался при стандартном методе реконструкции тазобедренного сустава до тех пор, пока в 1960-х годах не были введены операции по его полной замене. В 1950-х и начале 1960-х годов были разработаны искусственные тазобедренные суставы с парами трения металл-металл и металл-полиэтилен с использованием сплава виталиум. Первый вид соединения был представлен компанией McKee-Farrar, а второй компанией Charnley. Другие сплавы на основе кобальта, такие как Co-Cr-W-Ni (L-605, HS25), Co-Ni-Cr-Mo (MP35N) и Co-Cr-Fe-Ni-Mo (Elgiloy), которые все еще используются в настоящее время, были разработаны в начале 1960-х годов [12].

Таким образом, сплавы на основе кобальта имеют долгую историю, насчитывающую более 80 лет использования в качестве стоматологических и медицинских материалов. В настоящее время литые и деформируемые сплавы Co-Cr широко используются для изготовления имплантатов, таких как искусственные суставы, проволочные протезы, а также стенты [13].

Сплавы Co-Cr были признаны в качестве металлических биоматериалов, являющихся основными для ортопедических, сердечно-сосудистых и стоматологических областей, благодаря их превосходным механическим свойствам, высокой коррозионной стойкости и высокой износостойкости [14]. Их износостойкость особенно высока по сравнению с другими металлическими биоматериалами, такими как нержавеющая сталь и титановые сплавы.

Структура литого сплава на основе кобальта представлена дендритными ячейками с небольшим количеством карбидов хрома, по границам которых выделяются интерметаллидные фазы. Структура сплава Co-Cr-Mo (ASTM F75) в исходном состоянии при двух увеличениях показана на рисунке 1.1.

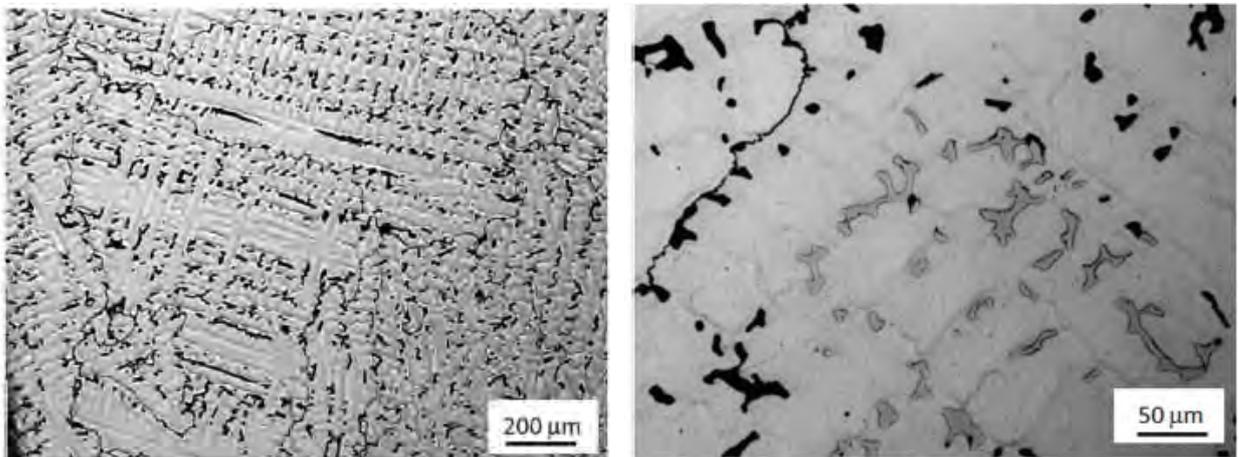


Рисунок 1.1. Структура сплава на основе кобальта в литом состоянии [15]

Температура полиморфного превращения изменяется с добавлением легирующих элементов в кобальт. В частности, биомедицинские сплавы Co-Cr содержат более 20 масс.% Cr, что улучшает коррозионную стойкость за счет

образования пассивного слоя толщиной 1-4 нм, который состоит в основном из оксида хрома. В свою очередь, добавление 5-7% масс.% Мо используется для улучшения механических свойств сплава, поскольку молибден может обеспечить упрочнение твёрдого раствора и хорошую стойкость к локальной коррозии.

Сплавы на основе кобальта обязаны своей износостойкостью твердым макроскопическим карбидам, присутствующим в микроструктуре [16]. Карбиды тверже, чем окружающий их сплав, и поэтому более устойчивы к абразивному износу, который может возникнуть в тазобедренном суставе паре трения металл-металл. Скорость износа зависит от объемной доли карбидов, а также от их размера и распределения, на которые, как известно, влияет термическая обработка сплава.

Распределение карбидов по размерам относится к различным возможным морфологиям, таким как блочные, агломерированные в виде частиц или пластинчатые эвтектоидные карбиды, в зависимости от проведенной термической обработки [16]. Например, было показано, что карбиды литого сплава Co-Cr-Mo демонстрируют крупную, нерегулярную и блочную морфологию внутри зерен и на границах зерен, тогда как те сплавы, которые были подвергнуты более интенсивной термообработке, демонстрируют агломерацию карбидов в виде мелкодисперсных частиц по границам зерен [16].

Сами карбиды очень хорошо сопротивляются коррозии [17]. Во время затвердевания сплава карбиды захватывают хром из матрицы, что лишает ее элемента с высокой коррозионной стойкостью. Это преимущественное выщелачивание хрома приводит к обедненной хромом зоне рядом с карбидом, что называется сенсбилизацией. Эти окружающие карбид области открыты для локального воздействия. В матрице могут образоваться ямы и щели, которые могут увеличить скорость коррозии. Поскольку матрица начинает корродировать с большей скоростью, чем карбидные участки с небольшими неровностями будут развиваться на поверхности из-за неравномерного

воздействия. Эти неровности (коррозионностойкие карбиды) выступают и могут вызвать глубокие канавки в более мягкой матрице противоположной поверхности, что называется абразивным износом. Эти глубокие канавки удаляют защитную оксидную пленку, а также повреждают подповерхностные слои сплава.

Многие исследователи изучали коррозионную стойкость [18] и токсичность [19] сплавов системы кобальт-хром. В работе [20] было обнаружено, что высвобожденные ионы металлов образуют соединения с потенциальной цитотоксичностью. Критические концентрации ионов кобальта приводят к значительному снижению метаболической активности хондроцитов, что приводит к ускоренной деградации хрящевой ткани. В работе [19] показано, что молибден в сплаве Co-Cr-Mo улучшает пассивацию, стойкость к питтинговой и щелевой коррозии в хлоридсодержащей водной среде. Также определено [21], что тонкие оксидные пленки, образующиеся на поверхности сплавов системы кобальт-хром предотвращают межкристаллическую коррозию и улучшают биосовместимость, но в результате термомеханического воздействия происходит обеднение мест контакта ионами молибдена, и плёнка разрушается. Кроме того, одной из важных проблем является фреттинг-коррозия пары титановый сплав – сплав системы кобальт-хром в эндопротезе тазобедренного сустава, изученная в работах [22, 23]. Комплектация титановой ножки головкой из сплава системы кобальт-хром нежелательна по причине возникновения гальванической пары при эксплуатации протеза, развития коррозионного процесса и выхода вредных для организма человека ионов хрома.

Изделия из сплавов системы кобальт-хром достаточно легко изготовить методом фасонного литья [24]. Литой сплав Co-28Cr-6Mo (ASTM F75) используется в ножке, головке и чашке искусственных тазобедренных суставов, включая соединения металл-сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и металл-металл, а также в компонентах скольжения искусственных коленных суставов. Поскольку искусственные коленные

суставы имеют более сложную форму, то для их производства необходимо литье по выплавляемым моделям. Деформируемые сплавы Co-28Cr-6Mo (ASTM F799 и F1537) используются для замены тазобедренных, коленных суставов и плечевых суставов.

Также необходимо отметить, что наравне с традиционными методами в настоящее время начал активно развиваться метод получения изделий из сплавов системы кобальт-хром с помощью селективного лазерного сплавления. В работах показано [25, 26], что образцы, полученные этим методом, имеют высокие сопротивление коррозии и износостойкость. Тем не менее, как клинические, так и лабораторные исследования показали, что износ поверхности пар трения всё-таки существует, что является основным ограничением их долговечности. Применение полиэтилена с поперечными связями в паре трения с кобальт-хромовыми сплавами позволило уменьшить износ узлов трения. Большинство зарубежных фирм в своих изделиях используют полиэтилен с поперечными связями, полученный по собственной оригинальной технологии: ZimmerBiomet – Longevity, Arcom, Stryker – Crossfire, DePuy – Maraphon, Smith&Nephew – XLPE.

Также одним из решений проблемы износа изделий из сплавов системы кобальт - хром является дополнительная обработка поверхности [27, 28]. Так в работах [29] предлагается повышение антибактериальных свойств поверхности изделий из сплава системы кобальт-хром с помощью ее лазерной обработки. Также рассматривается применение различных покрытий [30, 31] для достижения бактериостатичности, высокой коррозионной и износостойкости: борирование [32], науглероживание [33], нанесение азотсодержащих покрытий (ZnN, SiN, TiN) [34, 35], нанесение титановых покрытий [36], применения смазывающих веществ [37].

1.1.3 Применение титановых сплавов для изготовления медицинских изделий

Преимуществами титановых сплавов перед другими металлическими материалами являются полная биосовместимость, более высокая удельная прочность и коррозионная стойкость в биологической среде, связанная с наличием на поверхности изделий из титановых сплавов оксидной пленки TiO_2 [3]. Этот оксид представляет собой прочный и стабильный слой, который самопроизвольно растет при контакте с воздухом и предотвращает диффузию кислорода из окружающей среды, обеспечивая прекрасную коррозионную стойкость.

Титан и его сплавы мало ионизируются в биологических средах, а продукты коррозии нетоксичны. По заключению международной комиссии ООН титан и его сплав $Ti-6Al-4V$ еще в 1986 году были признаны нетоксичными [38]. Сплав $Ti-6Al-4V$ вообще является основным сплавом, на основе которого различные фирмы создают материалы для изготовления силовых компонентов эндопротезов. Однако в некоторых исследованиях [39, 40] сообщалось о возможности накопления ионов ванадия в тканях органов человека, значительно отдаленных от имплантата. И хотя факты обнаружения повышенного содержания ионов ванадия в организме людей, которым был имплантирован элемент из сплава $Ti-6Al-4V$, не носили системный характер, а само превышение было незначительным по сравнению с допустимым, во многих странах в 80-х годах прошлого века начались исследования возможности замены ванадия на менее токсичные легирующие элементы [41]. Так в Швейцарии появился сплав $Ti-6Al-7Nb$ [42], а в Германии – сплав $Ti-5Al-2,5Fe$. В настоящее время сплав $Ti-6Al-7Nb$ наряду со сплавом $Ti-6Al-4V$ внесён в международный стандарт [43], определяющий круг сплавов на основе титана, допущенных для изготовления имплантатов.

В России созданы сплавы, по химическому составу не имеющие аналогов за рубежом, но допущенные для изготовления имплантатов в

пределах Российской Федерации. Это прежде всего сплав ВТ20, который имеет не только лучшую, чем у сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V), биосовместимость, но и достаточно высокий комплекс механических свойств.

Проблема прочности полностью снимается, если полуфабрикаты или готовые изделия подвергнуть термоводородной обработке (ТВО) [44]. Дисперсная микроструктура, формирующаяся в результате применения ТВО, позволяет также обеспечить необходимый для силовых компонентов эндопротезов уровень кратковременной и усталостной прочности фасонных отливок из сплава ВТ6Л (Ti-6Al-4V).

Перспективными являются протезы, изготовленные из титановых сплавов и имеющие вкладыш в узле трения из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) представляет собой термопластичный высококристаллический полимер со средней молекулярной массой $3,6-8 \times 10^6$ и плотностью $0,93-0,935$ г/см³ [45]. Степень кристалличности СВМПЭ может достигать 98%. Вследствие этого, как и все кристаллические полимеры, он характеризуется склонностью к ползучести. Изделия из СВМПЭ отличаются высокой стойкостью к истиранию, химической стойкостью и низким коэффициентом трения.

Многочисленные эксперименты «in vitro» и «in vivo», а также электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о прекрасной биологической совместимости титана и сплавов на его основе с живой тканью [46, 47]. Костные ткани хорошо прирастают к этим материалам. Такая высокая степень остеоинтеграции с металлическим имплантатом привлекает исследователей, считающих, что эту особенность титана трудно объяснить только его инертностью [46, 47].

Более чем 50 - летняя практика ортопедии с использованием титана (с 1951г.) не знает ни одного зарегистрированного случая проявления аллергических реакций, так характерных для нержавеющей стали [47]. Дооперационные исследования проведённые на 212 пациентах, которым должна быть выполнена полная замена бедра на эндопротез, показали, что

6,6% больных были чувствительны к Ni, Co и Cr. Более точные тесты на чувствительность к металлу, которые представляли собой тесты на миграцию лейкоцитов, показали чувствительность 18% к никелю, 15% - к Co, 3,5% к Cr из обследованных 629 пациентов.

Чувствительность местных тканей к металлическим имплантатам зависит от количества и токсичности продуктов коррозии и износа. Вокруг имплантата может образовываться фиброзный слой, который препятствует прочному соединению костной ткани с имплантатом. Толщина такого слоя может достигать 250÷300 мкм вокруг имплантатов из Co-Cr сплавов, и из стали. Вокруг титановых имплантатов образуется фиброзная капсула толщиной 10÷50 мкм, которая не оказывает влияние на механическое поведение имплантата [48].

Основным недостатком титана и его сплавов является низкая по сравнению со сплавами Co-Cr-Mo твердость и, как следствие, низкая сопротивляемость фреттинг-коррозии и плохие трибологические свойства [49]. В частности, в шарнирных соединениях искусственных суставов металлическая головка бедренного компонента работает в паре трения с компонентами из СВМПЭ. Ножки бедренных компонентов находятся в подвижном контакте либо с цементной мантией (при цементной фиксации), либо с кортикальной костью (при бесцементной фиксации). Из-за существенного различия механических свойств, особенно модулей упругости (таблица 1.3) этих материалов, в условиях действия знакопеременных нагрузок на границе раздела компонента эндопротеза с кортикальной костью, костным цементом или СВМПЭ имеет место возвратно-поступательное движение.

Таблица 1.3 - Механические свойства биологических тканей и материалов имплантатов, применяемых в ортопедии [49]

Материал	Модуль упругости E, ГПа	Предел прочности при растяжении σ_B , МПа	Предел выносливости на базе 10 ⁷ циклов σ_{-1} , МПа
Кортикальная кость	15-20	115-130	$\sigma_{-1}=\sigma_B$ в организме 20-25 мертвая кость
Спонгиозная кость	0,4-1,0	4-6	$\sigma_{-1}=\sigma_B$ в организме 3-5 мертвая кость
Костный цемент	2-3	50-60	8-10
Ti – сплавы (деформированные)	100-110	800-1100	400-550
Co - сплавы (деформированные и литые)	200-230	670-1500	200-550
Различные марки нержавеющей стали	200	465-1050	250-415

Перемещение за один цикл нагружения невелико (от десятков микрометров в системе компонент/цемент и компонент/кость до нескольких миллиметров в шарнирной паре сустава). Но поскольку эти перемещения повторяются многократно, то становится понятным, что процессы износа и фреттинг-коррозии поверхности компонентов 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 (рисунок 1.2) искусственного сустава или интенсивное разрушение поверхности титановой ножки бедренного компонента при цементной фиксации.



Рисунок 1.2 – Схема износа в паре трения с титановым элементом [49]

Из-за данного эффекта в случае полной замены сустава из титановой головки и полимерной чашки 10-20% суставов необходимо заменить в течение 15-20 лет с учетом асептического расшатывания [50]. Причина выхода из строя имплантатов связана с высоким коэффициентом трения этих материалов, что может привести к выделению частиц износа из импланта в кровотоки, что, в свою очередь, приводит к воспалению окружающей ткани и вызывает резорбцию кости (остеолиз), и что в конечном итоге приводит к расшатыванию импланта и необходимости его замены новым [51].

Для повышения износостойкости титановых сплавов чаще всего применяется азотирование как для создания на поверхности азотосодержащих «альфированных» слоев, так и для нанесения нитридных покрытий [95-98]. Это достигается применением термодиффузионного насыщения азотом из газовой среды, ионной имплантации, а в последнее время – нанесением покрытий путем вакуумного напыления (physical vapor deposition - PVD-покрытия). К недостаткам этих технологий можно отнести:

- 1) изменение структуры в объеме изделия при проведении

термодиффузионного насыщения при повышенных температурах, что приводит к существенному ухудшению комплекса механических свойств [52];

2) изменение микрогеометрии поверхности в процессе азотирования при повышенных температурах, что исключает применение такой обработки в качестве финишной для готовых деталей, т.к. одним из основных условий работы компонентов в узлах трения является высокая чистота поверхности [53];

3) низкая адгезионная прочность конденсационных нитридных покрытий, что довольно часто приводит к их отслоению в процессе эксплуатации готовых изделий [54]. Кроме того, нанесение на «мягкий» титан очень твёрдого нитридного покрытия приводит к появлению эффекта «яичной скорлупы», т.е. растрескиванию покрытия при эксплуатации.

4) Образование «капельной фазы» на поверхности изделия при формировании нитридного покрытия в процессе вакуумного ионно-плазменного нанесения, что существенно увеличивает её шероховатость [55].

Однако использование титановых сплавов для изготовления металлических шарнирно-сочлененных поверхностей компонентов эндопротезов возможно. Это подтверждается исследованиями, проведенными в рамках договора №5/2001 от 28 мая 2001 года с Российским фондом технологического развития Минпромнауки России по теме «Разработка и производство биологически и механически совместимых имплантатов для протезирования, остеосинтеза и укрепления элементов опорно-двигательного аппарата человека» и разработкой эндопротезов «Сфен» и «Имплант» для тотальной замены тазобедренного сустава при первичной артропластике с использованием цементной и бесцементной фиксации [56].

Это обеспечивает гипоаллергенность имплантатов, их лучшую биологическую и механическую совместимость с тканями организма вследствие более низкого модуля упругости титана (110 ГПа) по сравнению

со сталями и кобальтовыми сплавами (200–210 ГПа), двукратное снижение весовой нагрузки на костные структуры (т.к. удельный вес титана 4,5 г/см³, кобальтовых сплавов 8,9 г/см³), повышает стабильность фиксации имплантата, дает возможность эффективной МРТ-диагностики вследствие парамагнетизма титана. Изделия производятся с применением комплексной технологии, включающей термоводородную обработку и вакуумное ионно-плазменное азотирование (ВИПА). Это позволяет:

- обеспечить высокую износостойкость компонентов эндопротезов из титановых сплавов в узлах движения искусственных суставов и в парах трения с цементной мантией, что исключает развитие полиэтиленоза, металлоза, обеспечивает низкофрикционную работу узлов подвижности, продлевает сроки выживаемости эндопротезов. Попытки применения для тех же целей покрытий из нитрида титана толщиной 3–5 мкм не решают проблему износа. Комплексная технология позволяет создать глубокий (50–100 мкм) упрочненный поверхностный слой с восходящим градиентом твердости до уровня не менее HV_{0,05} 4300 МПа и параметром шероховатости Ra не более 0,05 мкм [57-60];

- обеспечить создание на эндопротезах бактериостатических поверхностей олигодинамического пролонгированного действия, что в два раза снижает риск инфекционных осложнений после операции.

1.2. Коррозионная стойкость медицинских материалов. Общие положения по электрохимической коррозии.

Имплантация в ткани организма человека искусственных материалов – имплантатов является одной из важнейших проблем современной медицины и техники. История имплантологии насчитывает много веков. С глубокой древности в качестве имплантатов применялись драгоценные металлы, в основном золото и серебро. В прошлом столетии в клиническую практику вошло использование высококачественных нержавеющей сталей.

В настоящее время для изготовления имплантатов широко применяются три основных группы металлических материалов - это аустенитные нержавеющей стали (типа 316L), сплавы на основе систем Co-Cr-Mo и Co-Cr-Ni-Mo, а также титан и ряд сплавов на его основе, таких как Ti-6Al-4V и его российский аналог сплав ВТ6. Все эти материалы относятся к категории пассивирующихся, т.е. они обязаны своей коррозионной стойкостью постоянному присутствию на поверхности защитной оксидной пленки. Так, коррозионную стойкость сталям и кобальтовым сплавам придает хром, образующий на их поверхности пассивную оксидную пленку Cr_2O_3 . Известно, что для обеспечения нормального уровня коррозионных свойств в нержавеющей стали должно быть пониженно содержание углерода. Известно, что соединяясь с хромом, он выделяется в виде карбидов при термической обработке в интервале температур 450-900°C, в результате уменьшается общее содержание хрома в матрице и тем самым ухудшаются коррозионные свойства. В кобальтовых сплавах, наоборот, выделение сложных карбидов на основе хрома и молибдена приводит к увеличению износостойкости материала, при этом коррозионная стойкость не снижается. Титану и сплавам на его основе коррозионную стойкость придает образующиеся на поверхности оксидная пленка TiO_2 [61]. Причем пассивация поверхности легко происходит при комнатной температуре в нормальных и щелочных средах [62].

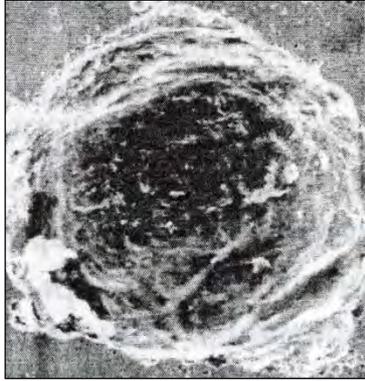
Наиболее распространенным и опасным видом коррозии металлических материалов является питтинговая коррозия (ПК). К этому виду коррозии склонно подавляющее большинство металлов (Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Al, Zr, Ta и др.) и конструкционных материалов на их основе. При ПК отдельные ограниченные участки металла растворяются со значительной скоростью, причем остальная поверхность может оставаться в незатронутом состоянии. Несмотря на малую потерю металла, на поверхности образуются глубокие поражения – точечные язвы или питтинги [63, 64]. В зависимости от условий формирования и развития питтинги могут быть полусферическими, цилиндрическими, открытыми, закрытыми и т.д. Крупные полусферические питтинги возникают в результате слияния множества более мелких кристаллографических питтингов (рис. 1.3)

Электрохимическими показателями [65] питтингостойкости металла или сплава являются граничные потенциалы питтинговой коррозии - питтингообразования ($E_{по}$), репассивации ($E_{рп}$) и критический потенциал ($E_{кр}$). Потенциал питтингообразования характеризует нарушение пассивного состояния и является наименьшим потенциалом, при достижении которого начинается стабильный процесс образования питтингов.

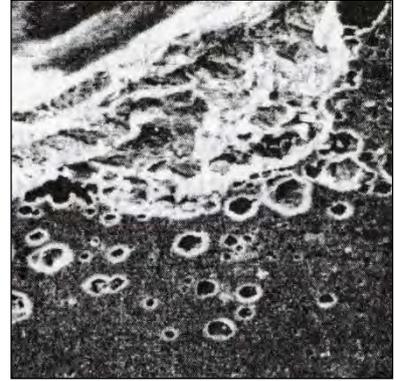
Потенциал репассивации ($E_{рп}$) характеризует переход из области образования питтингов в пассивное состояние. Критический потенциал ($E_{кр}$), получаемый гальваностатическим методом, разграничивает области устойчивого пассивного состояния (отрицательнее $E_{кр}$) и области питтинговой коррозии (положительнее $E_{кр}$). Для определения граничных потенциалов ПК строят поляризационные кривые в растворе, имитирующем ту среду, в которой предполагают эксплуатировать изделие, изготовленное из данного металла или сплава.

Основными практическими показателями стойкости к ПК (65, 66) материала являются базисы питтингостойкости $\Delta E_{пк}$, $\Delta E_{по}$ и $\Delta E_{рп}$,

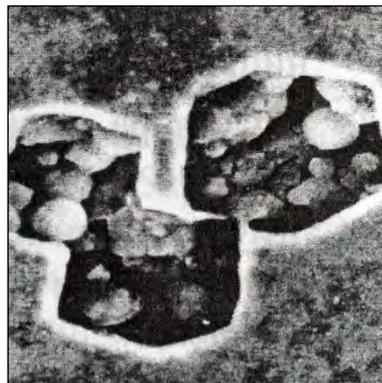
определяемые как разность между граничными потенциалами ПК ($E_{ПК}$, $E_{по}$ и $E_{рп}$) и стационарным потенциалом ($E_{ст}$). Чем больше базисы ПК, тем меньше вероятность возникновения питтингов.



а)



б)



в)

Рис. 1.3. Образование питтингов на поверхности нержавеющей стали 03X18H11 [65]: а – $\times 300$; б – $\times 1000$; в – $\times 8000$.

При оценке склонности материала к ПК необходимо учитывать, что потенциалы $E_{рп}$ и $E_{пк}$ практически не зависят от исходного состояния поверхности (степени окисленности, шероховатости и т.д.). Потенциал $E_{по}$, напротив, чувствителен к состоянию поверхности металла, к температуре раствора и условиям аэрации. Поэтому показатели $E_{по}$ и $\Delta E_{по}$ используют независимо от других показателей для оценки влияния различных способов обработки поверхности материала на стойкость к ПК [66].

В том случае, когда образующаяся на поверхности металла пассивная окисная пленка менее совершенна, и помимо электронной проводимости обладает еще и ионной проводимостью, важной характеристикой коррозионной стойкости металла служит также плотность тока в пассивной области анодной кривой. Чем больше найденная плотность тока, тем сильнее будет растворение или анодная ионизация металла через пассивную пленку.

Сравнив стационарные потенциалы и потенциалы питтингообразования основных имплантируемых металлов и сплавов, значения которых приведены в табл. 1.4, можно увидеть, что для нержавеющей стали оба потенциала практически равны друг другу, что свидетельствует о высокой склонности к питтинговой коррозии. Например, при удалении из организма пластин из нержавеющей стали, используемых при лечении переломов, в 90% случаев обнаруживается интенсивное питтингообразование [67]. Для кобальтовых сплавов стационарный потенциал ниже потенциала пробоя, т.е. разрушение оксидной пленки маловероятно, хотя и возможно в некоторых случаях. Для титановых сплавов потенциал пробоя в 10-ки раз превышает стационарный потенциал, т.е. запас надежности титановых сплавов по коррозионной стойкости значительно выше, чем у сталей и кобальтовых сплавов.

Таблица 1.4

Значения стационарного потенциала и потенциала пробоя для основных хирургических металлов и сплавов, полученные в 0,17 м растворе NaCl [61]

Материал	Стационарный потенциал, В	Потенциал пробоя, В
Сталь 316L	0,30÷0,50	0,40÷0,48
Сплавы Co-Cr-Mo	0,50	0,87
Ti	0,37	9,00
Сплав Ti-6Al-4V	0,23	25,00

На рис.1.4 и рис.1.5 приведены анодные поляризационные кривые имплантируемых металлических материалов, полученные в работе [68]. Характер кривых, а также разница между значениями стационарных потенциалов и потенциалов питтингообразования, несмотря на то, что они значительно отличаются от полученных в предыдущей работе, указывают на явное преимущество титана и его сплавов по сравнению с нержавеющей сталью и кобальтовыми сплавами.

Необходимо отметить, что сплавы Ti-15Zr-4Nb-4Ta, Ti-6Al- 2Nb-1Ta, Ti-15Mo-5Zr-3Al в активном состоянии при высоких положительных потенциалах растворяются с меньшей скоростью, чем чистый титан и сплав Ti-6Al-4V. Известно, что легирование титана Mo, Ta, Nb и Zr, улучшающими анодную пассивируемость сплавов, повышает его коррозионную стойкость. Исследование электрохимического поведения чистых Al, V, Ti, Nb и Zr показало, что для Al и V плотность тока коррозии почти на два порядка выше чем для Ti, Nb и Zr, которые ведут себя аналогично в широкой области потенциалов (рис. 1.6). В области потенциалов от - 750 до 0 мВ (относительно насыщенного каломельного электрода), поляризационные кривые Al и V указывают на транспассивное растворение, в то время как Ti, Nb и Zr находятся в состоянии полной пассивности и не подвергаются коррозии.

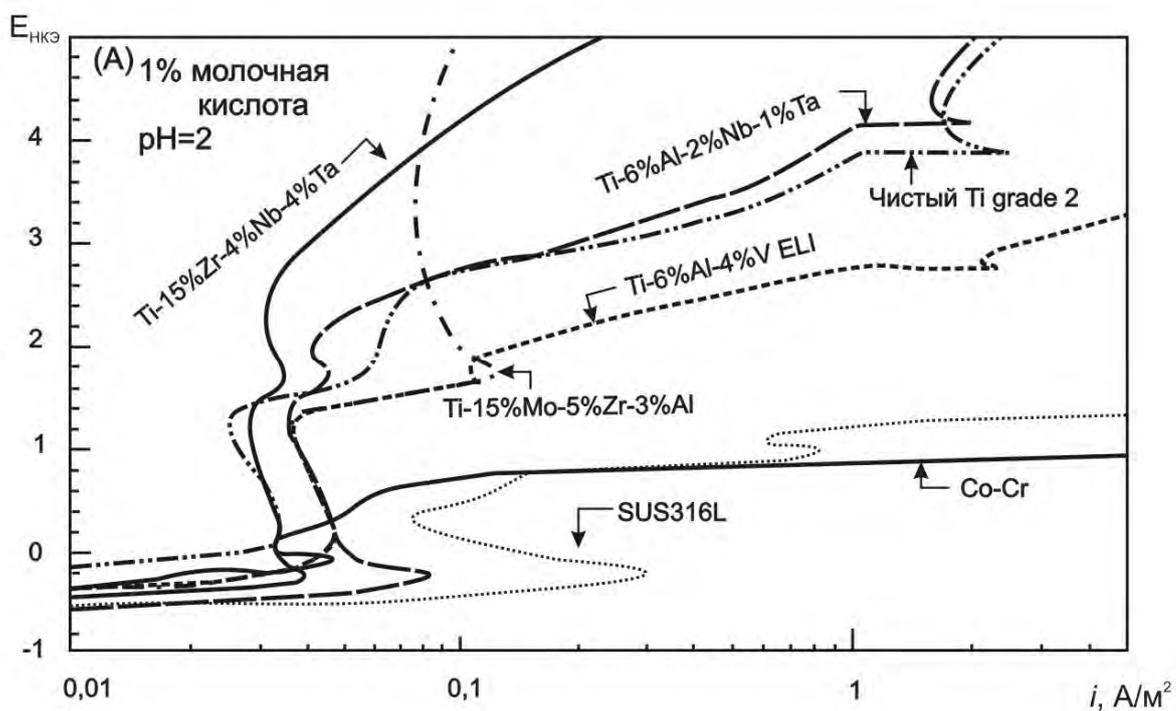


Рис. 1.4. Анодные поляризационные кривые различных имплантируемых материалов в деаэрированном 1-% растворе молочной кислоты при 37°C [68].

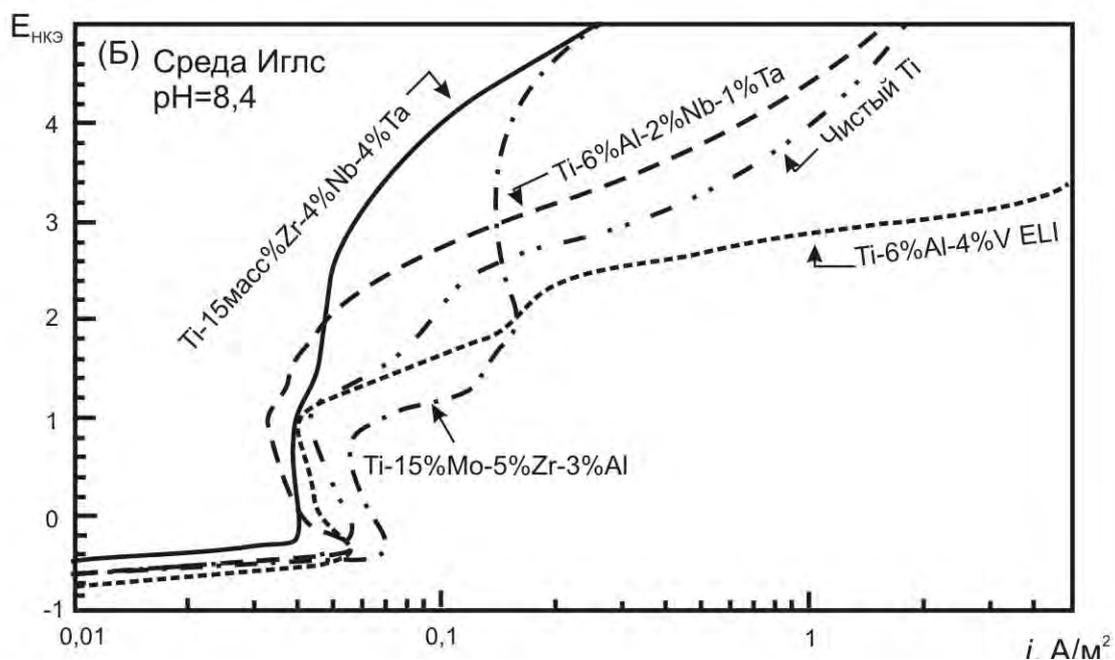


Рис. 1.5. Анодные поляризационные кривые различных имплантируемых материалов в биологической среде Eagl's (pH = 8,4) при 37°C [68].

Сравнительные исследования цитотоксичности чистого титана, сплава Ti-6Al-4V и сплавов Ti-15Zr-4Nb-4Ta, Ti-6Al-2Nb-1Ta и Ti-15Mo-5Zr-3Al показали, что степень роста фибробластов и остеобластов для сплава Ti-15Zr-4Nb-4Ta несколько выше, чем для остальных сплавов (рис. 1.7).

Электрохимические измерения «in vivo», проведенные в работе [69], показали, что для нержавеющей стали, титановых и кобальтовых сплавов плотность коррозионного тока лежит в пределах нескольких нА/см². Таким образом в условиях контакта с биологическими тканями эти материалы можно рассматривать как коррозионно стойкие, если нет каких-либо других дополнительных воздействий на поверхность имплантата.

Известно, что случаи коррозии кобальтовых сплавов в организме достаточно редки, в то время как коррозия имплантатов из нержавеющей стали встречается часто [61]. Серьезную проблему представляет высокое содержание в этих сплавах токсичных элементов, таких как Co и Ni, выход которых из имплантата может вызвать нежелательные биологические реакции со стороны организма.

Имеются случаи возникновения некрозов кожи и развития дерматитов в результате воздействия ионов хрома, а также упоминается о возможности накопления хрома в легких и других органах.

Кобальт, хотя в небольших количествах и необходим для организма, так как участвует в синтезе витамина B12, в то же время при попадании в организм может оказывать раздражающее действие на легочную ткань. Кроме того, существует вероятность накопления кобальта в печени и почках [70].

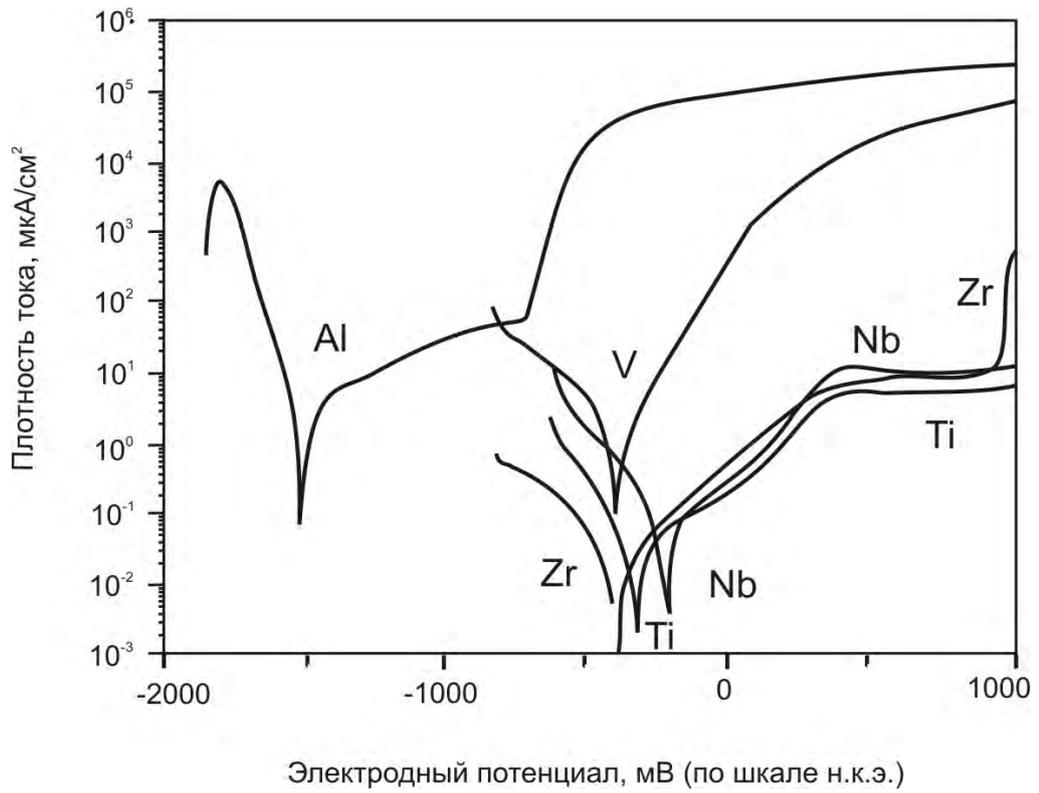


Рис. 1.6. Поляризационные кривые для Al, V, Ti, Nb и Zr [70].

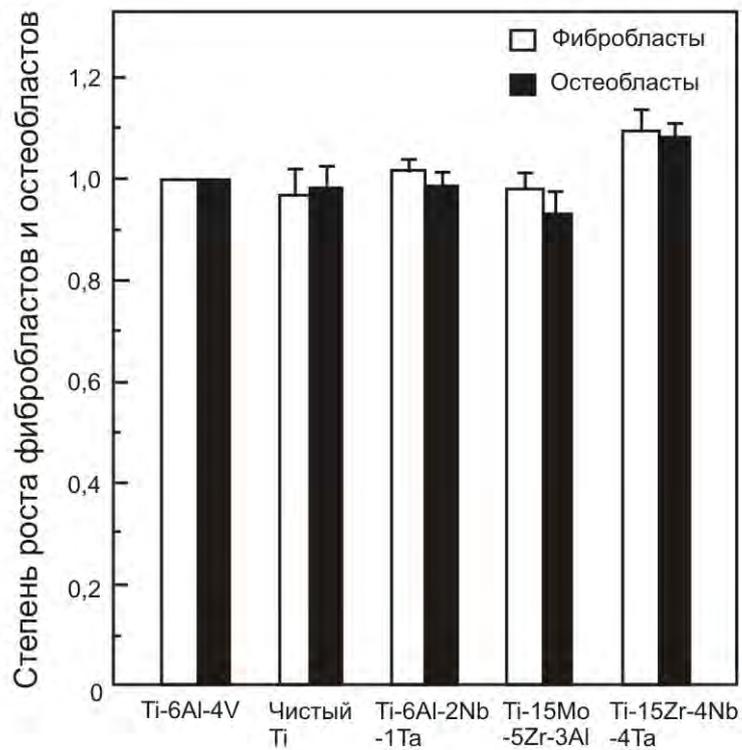


Рис.1.7. Сравнительная оценка степени роста фибробластов и остеобластов для чистого титана и сплавов на его основе [70].

1.3 Термическая и термоводородная обработка титановых сплавов

Для титана и его сплавов применяют в основном следующие виды термической обработки: отжиг, закалку, старение, в меньшей степени химико-термическую и термомеханическую обработку.

Структура и механические свойства α -сплавов и сплавов с малым количеством β -фазы практически не чувствительны к скорости охлаждения после отжига ниже температуры полиморфного превращения. Структура и механические свойства высоколегированных $\alpha+\beta$ -сплавов, сплавов переходного класса и псевдо β -сплавов, напротив, сильно зависят от скорости и способов охлаждения после отжига.[71]

Титан и α -титановые сплавы подвергают отжигу первого рода для снятия нагартовки, обусловленной пластической деформацией. Легирующие и примесные элементы, как правило, повышают температуру начала рекристаллизации иодидного титана, поэтому титановые сплавы отжигают при более высоких температурах, чем титан. Температура отжига, с другой стороны, не должна быть чрезмерно высокой из-за роста зерна. В частности, температура нагрева не должна превышать точку появления β -области, так как в β -области бурно растет зерно. По склонности к росту зерна титан и его сплавы сходны с наследственно крупнозернистыми сталями.

Отжиг $(\alpha+\beta)$ -сплавов сочетает элементы отжига первого и второго рода. Температура отжига $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавов, во-первых, должна быть достаточно высокой, чтобы снять нагартовку, а во-вторых, достаточно низкой, чтобы обеспечить такое содержание легирующих элементов в β -фазе, которое способно не только предотвратить ее распад в процессе охлаждения, но и обеспечить достаточную стабильность при эксплуатации готового изделия. Чем ниже температура отжига в $(\alpha+\beta)$ -области, тем больше концентрация β -стабилизаторов в β -фазе и тем выше ее термическая стабильность. Количество β -фазы, определяемое известным правилом рычага, будет при этом уменьшаться [72, 73].

Самый простой режим отжига ($\alpha+\beta$)-сплавов заключается в их нагреве при наименьших температурах, достаточных для снятия нагартовки. Температура простого отжига обычно составляет около 800 °С. Для ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов, помимо простого отжига, применяют изотермический отжиг. Он состоит из нагрева сплава до сравнительно высоких температур t_1 (800–950 °С), достаточных для снятия нагартовки, охлаждения до температур t_2 (500...650 °С), обеспечивающих высокую стабильность β -фазы и выдержки при этой температуре с последующим охлаждением на воздухе. Такой отжиг обеспечивает сочетания довольно высокой прочности и жаропрочности, а также хорошей пластичности.

Помимо этого, для ($\alpha+\beta$)-сплавов применяют двойной отжиг. Он отличается от изотермического отжига тем, что после выдержки на высокотемпературной ступени сплав охлаждают на воздухе до комнатной температуры, и лишь затем нагревают до температуры второй ступени. В то же время при изотермическом отжиге переход от температуры t_1 к t_2 осуществляют охлаждением металла с печью, или переносом его из печи в печь. После охлаждения сплава с высокотемпературной ступени на воздухе в нем фиксируется метастабильная β -фаза, которая при последующем нагреве до температуры второй ступени распадается, вызывая упрочнение сплава. В итоге двойной отжиг обеспечивает более высокую прочность ($\alpha+\beta$)-сплавов при пониженной пластичности [74].

Упрочнение титановых сплавов при закалке и старении определяется их фазовым составом после закалки и количеством метастабильных фаз. При этом поведение сплавов при закалке и старении существенно зависит от того, какие элементы определяют фазовый состав закаленных сплавов.

Оптимальные температуры нагрева под закалку промышленных сплавов определяются тем, какие метастабильные фазы при этом образуются. Если в титановых сплавах не образуется при закалке α' , α'' -мартенсит, то температуру нагрева под закалку подбирают таким образом, чтобы зафиксировать закалкой ($\alpha+\beta$)-структуру с максимальным количеством β -фазы. Эти оптимальные

температуры нагрева под закалку близки к $t_{кр}$. В том случае, когда в сплавах при закалке фиксируется α'' -мартенсит, оптимальные температуры нагрева под закалку могут быть значительно выше $t_{кр}$. Однако они не должны превышать A_{c3} из-за резкого укрупнения зерна. Структура этих сплавов после закалки с температур от $t_{кр}$ до A_{c3} представлена α -, α' , α'' и β -фазами.

После закалки сплавы подвергают старению. Упрочнение при старении обусловлено процессами распада метастабильных β и α' , α'' -фаз. Чтобы избежать хрупкости, связанной с ω -фазой, титановые сплавы подвергают старению по режимам, не приводящим к ее образованию, чаще всего при 500...600 °С. При этих температурах упрочнение обеспечивается дисперсной α -фазой. Если распад β -фазы происходит без образования ω -фазы или объем ее невелик, то сплавы можно подвергать старению и при более низких температурах (450...500°С). При низкотемпературном старении выделения α -фазы более дисперсны и обеспечивают поэтому большее упрочнение [75].

В промышленных ($\alpha+\beta$)- и псевдо- β -сплавах термическое упрочнение обусловлено дисперсными частицами α -фазы. Матричная β -фаза и выделяющаяся при старении α -фаза сами по себе не отличаются высокой прочностью. Дисперсионное упрочнение титановых сплавов обусловлено межфазными α/β -границами, которые создают сильное препятствие скольжению дислокаций. Естественно, что наиболее эффективное дисперсионное упрочнение наблюдается при определенных режимах старения, обеспечивающих оптимальные параметры дисперсной структуры.

Возможности термического упрочнения титановых сплавов ограничиваются их прокаливаемостью [72, 75]. О прокаливаемости сплавов судят, сопоставляя распределение свойств в сечении закаленных и состаренных цилиндров разного диаметра. В том случае, когда диаметр достаточно велик, цилиндр не прокаливается насквозь, и прочностные характеристики снижаются от поверхности к центру. При уменьшении диаметра цилиндра размер непрокаленной зоны уменьшается, и при

определенном диаметре свойства по всему сечению цилиндра будут практически постоянны. Таким образом, удастся оценить критическое сечение изделия - наибольший диаметр, при котором цилиндр прокаливается насквозь.

Механические свойства прутков из $(\alpha+\beta)$ - сплава приведены в таблице 1.5 [76].

Таблица 1.5

Механические свойства прутков из титанового сплава BT16 [76]

Термическая обработка	Диаметр прутка, мм	Механическая обработка			
		σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	КСУ, Дж/см ²
			не менее		
Отжиг	8-20	814-932	14	60	160
Закалка	8-20	1030-1180	12	50	30
+старение	Св.20 до 30	1030-1180	12	40	30
	Св.30 до 40	1030-1180	10	30	30

В настоящее время, хотя и в ограниченных масштабах, применяют термомеханическую обработку титановых сплавов. Термомеханическая обработка α - и псевдо- α -титановых сплавов не приводит к существенному повышению их прочности, как это наблюдается для сталей, но резко повышает однородность структуры и свойств по сечению и длине изделий, а также воспроизводимость свойств изделий из разных плавок одного и того же сплава. Термомеханическая обработка $(\alpha+\beta)$ -сплавов приводит к повышению их прочности на 5...30% по сравнению с прочностью после стандартной закалки и старения при одновременном увеличении поперечного сужения [77].

Из всех видов химико-термической обработки для титана и его сплавов наиболее широко применяют азотирование и оксидирование. Азотирование и оксидирование уменьшают налипание схватывание титана и его сплавов при

работе в условиях трения, повышают их сопротивление износу, усталостную прочность, коррозионную стойкость в ряде сред и жаростойкость. Основные трудности, возникающие при практическом применении к титану и его сплавам химико-термической обработки, связаны с большей хрупкостью поверхностных слоев, приводящей к повышенной чувствительности к надрезам и трещинам [78].

Одной из технологий, позволяющих управлять микроструктурой и свойствами, является термоводородная обработка (ТВО), основанная на сочетании обратимого легирования водородом с термическим воздействием. ТВО включает в себя три основных элемента: 1) насыщение водородом до определенной концентрации; 2) термическое воздействие на металл, легированный водородом; 3) вакуумный отжиг до безопасных концентраций водорода, при которых развитие водородной хрупкости всех видов в процессе эксплуатации конструкций исключено [79-81].

Водород представляет собой уникальный элемент внедрения, который достаточно легко и в больших количествах поглощается материалами на основе гидридообразующих элементов и так же легко удаляется из твердого раствора при термической обработке в вакууме [79-81]. При этом не происходит изменения агрегатного состояния материала. Это позволяет использовать его в качестве временного легирующего элемента в металлических материалах на определенной стадии производства полуфабрикатов и изделий [81].

В работе [80] на основе экспериментальных данных, с учетом предыдущих исследований описаны особенности взаимодействия титана и его сплавов с водородом. Водород образует твердые растворы внедрения в α - и β -фазах титана и сплавов на его основе, причем наиболее вероятным местом расположения квазиузла водорода в ГП - решетке α -фазы являются тетраэдрические междоузлия (поры) [82]. При этом его эффективный заряд

близок к единице при нормальной температуре ($T_n=297\text{K}$) и уменьшается при ее увеличении. Изменения в электронном строении α -фазы, вызванные ионизацией атома водорода, приводят к уменьшению соотношения осей c/a ГП - решетки и ее термодинамической неустойчивости [83]. Это и является причиной низкой растворимости водорода (гидридов) в α -фазе.

Растворенный в β -фазе водород также находится в тетраэдрических порах ОЦК - решетки в виде квазиона протона с эффективным зарядом близким к единице. Однако величина эффективного заряда квазиона водорода в β -фазе уменьшается с повышением температуры в меньшей степени, чем в α -фазе [83]. Изменение, вызываемое ионизацией атомов водорода в электронном строении β -фазы, приводит к увеличению ее термодинамической стабильности и, по-видимому, является основной причиной высокой растворимости водорода в β -фазе [83]. Однако начиная примерно с концентрации $x_n = 1,0$ ат.% (0,02 масс.%) квазионы водорода в ОЦК - решетке начинают взаимно отталкиваться [84]. Это приводит к уменьшению прочности межатомной связи, увеличению размеров элементарной ячейки β -фазы и в конечном итоге к ее дестабилизации по отношению к гидриду. В связи с этим водород хотя и растворяется в β -фазе титана и сплава на его основе в достаточно больших количествах, может приводить к ее эвтектоидному распаду при низких температурах или выделению гидридов при высоких [80].

В основе термоводородной обработки лежит возможность управления механизмом и кинетикой существующих или индуцированных водородом новых фазовых и структурных превращений путем рационального выбора температурно-концентрационных условий воздействия на материал. Для успешной разработки технологических схем и режимов ТВО необходим анализ фазовых равновесий в системе сплав-водород.

Изучению диаграммы состояния титан - водород посвящено много работ [80,84-86]. Водород расширяет область β -фазы, сужает область α -фазы и образует гидрид TiH_x [86]. При непосредственном образовании из титана и молекулярного водорода гидрид имеет структуру δ -фазы, представленную ГЦК - решеткой, период которой возрастает от 0,440нм при составе TiH до 0,4454нм при составе $TiH_{1,99}$. При температурах ниже $42^\circ C$ δ -гидрид испытывает фазовый переход второго рода $\delta \rightarrow \varepsilon$ с температурным искажением его структуры [86]. Он образуется также при распаде пересыщенных относительно водорода β -твердых растворов. Вместе с тем при распаде пересыщенных относительно водорода α -твердых растворов образуется другой гидрид - метастабильный гидрид γ с тетрагонально искаженной ГЦК решеткой с соотношением осей $c/a = 1,09-1,12$ [87]. При температурах $335-300^\circ C$ происходит эвтектоидный распад β -фазы на α - и γ -фазы. γ -фаза представляет собой твердый раствор на основе гидрида титана TiH_2 . Растворимость водорода в α -фазе при нормальной температуре невелика (0,002-0,005 % по данным различных авторов). При эвтектоидной температуре она возрастает до 0,15-0,18% (по массе) [85-87].

Для установления фазовых равновесий в многокомпонентных системах требуется диффузионное перераспределение между фазами не только атомов водорода, но и атомов металлических компонентов. Последние имеют диффузионную подвижность на несколько порядков ниже, чем атомы водорода [80]. Поэтому построенные экспериментально диаграммы характеризуют лишь условно-равновесное состояние, достигаемое при определенных кинетических параметрах воздействия на систему [88,89]. В связи с этим такие диаграммы принято называть температурно-концентрационными [80].

Для сплава ВТ20 кривая концентрационной зависимости температуры $A_{c_3^H}$ разделяет диаграмму на две области. Выше этой линии расположена область стабильности β -фазы, а ниже и левее – двухфазная область в которой в равновесии находятся α -и β -фазы. Сплав, содержащий от 0,45% до 0,63% водорода при нормальной температуре находится в трехфазном состоянии $\alpha+\beta+\gamma$, а при $C_H > 0,63\%$ - в двухфазном $\alpha+\gamma$.

Кроме информации о температурно-концентрационных границах фазовых областей необходимо знать химический состав находящихся в равновесии α - и β -фаз. В работах [90, 91] методом микрорентгеноспектрального анализа было определено содержание основных легирующих элементов в α - и β -фазах.

Установлено, что водород проявляя β -стабилизирующее действие и увеличивая количество β -фазы может изменять степень ее легирования основными компонентами. Увеличение содержания водорода в сплаве, а соответственно и в β -фазе, приводит к уменьшению концентрации β -стабилизатора и увеличению концентрации α -стабилизатора. В предельном случае, когда водород при данной температуре полностью стабилизирует β -фазу, содержание основных компонентов отвечает их исходной концентрации в сплаве. Концентрация основных легирующих элементов в α -фазе практически не изменяется при дополнительном легировании водородом.

Изменение степени легирования α - и β -фаз под действием водорода приводит к интенсивному увеличению атомного объема Ω β -фазы при незначительном увеличении Ω_α .

Одним из следствий изменения соотношения компонентов между α - и β -фазами является изменение прочности фаз. В частности, уменьшение концентрации β -стабилизаторов снижает эффективность растворного

упрочнения β -фазы, а обогащение α -фазы алюминием, наоборот, увеличивает ее прочность. Кроме того, из-за более высокой растворимости водород концентрируется преимущественно в β -фазе, и это может приводить к снижению напряжения, обусловленного трением решетки и барьерами Пайерлса - Наббаро при движении дислокаций [92].

Разработка технологических схем ТВО базируется на использовании установленных закономерностей формирования фазового состава и структуры титановых сплавов. В основе ТВО лежат следующие эффекты [79-81]:

- Водород, являясь β -стабилизатором, интенсивно снижает температуру A_{c3} , что приводит к увеличению количества β -фазы в отожженных и закаленных сплавах, а также позволяет избежать существенного роста зерна при нагреве до температур β -области и уменьшения плотности дислокаций, накопленных в результате фазовых превращений.

- Водород повышает стабильность β -фазы и снижает критические скорости охлаждения v_{k1}^0 и v_{k2}^0 и характеристические температуры мартенситного превращения M_n и M_k .

- Водород неравномерно распределяется между α - и β -фазами и вызывает перераспределение между ними основных легирующих компонентов, и по-разному влияет на удельные объемы фаз, что вызывает изменение объемных эффектов и открывает новые возможности управления морфологией и размерами частиц α -фазы.

- При достаточно больших концентрациях водорода образуются гидриды титана, обладающие значительно большим удельным объемом по сравнению с металлом.

- При легировании водородом сплавов, не содержащих β -стабилизаторов или содержащих их в небольших количествах, реализуется

эвтектоидное превращение, механизм которого включает элементы мартенситного превращения, что в совокупности с низкой температурой его реализации открывает возможности накопления достаточно большого количества дефектов кристаллического строения, наследуемых при последующем нагреве.

- Большое различие между коэффициентами диффузии водорода и основных легирующих элементов позволяет реализовать в процессе дегазации при относительно невысоких температурах $\beta \rightarrow \bar{\alpha}_d$ - превращение, в результате чего выделяется дисперсная α -фаза, состав которой сильно отличается от состава первичной α^I -фазы. В частности она содержит значительно меньше алюминия, чем α^I . Ее устойчивость зависит от температуры. Это позволяет создавать в α - и псевдо- α -сплавах гетерофазные структуры с различным составом, морфологией и размерами структурных составляющих.

Основываясь на этих эффектах выделяют пять базовых схем ТВО титановых сплавов [80] (рис. 1.17). В каждой из этих схем заложен свой принцип, основанный на управлении механизмом одного или нескольких фазовых превращений в титановых сплавах, легированных водородом.

Схема 1 основана на атермическом распаде водородсодержащей β -фазы. Сплав подвергают наводороживающему отжигу при температурах от $t_{\text{но}}^{\text{min}}$ до $t_{\text{но}}^{\text{max}}$, при этом температура $t_{\text{но}}^{\text{max}}$ может достигать точки Ac_3 для ненаводороженного сплава, а $t_{\text{но}}^{\text{min}}$ близка к точке Ac_3^H ($\alpha+\beta$)/ β -перехода для наводороженного сплава. Время выдержки $\tau_{\text{в}}^{\text{min}}$ может быть меньше, чем при $t_{\text{но}}^{\text{min}}$ ($\tau_{\text{в}}^{\text{max}}$). Затем сплав охлаждают со скоростью в пределах от V_{max}° до V_{min}° .

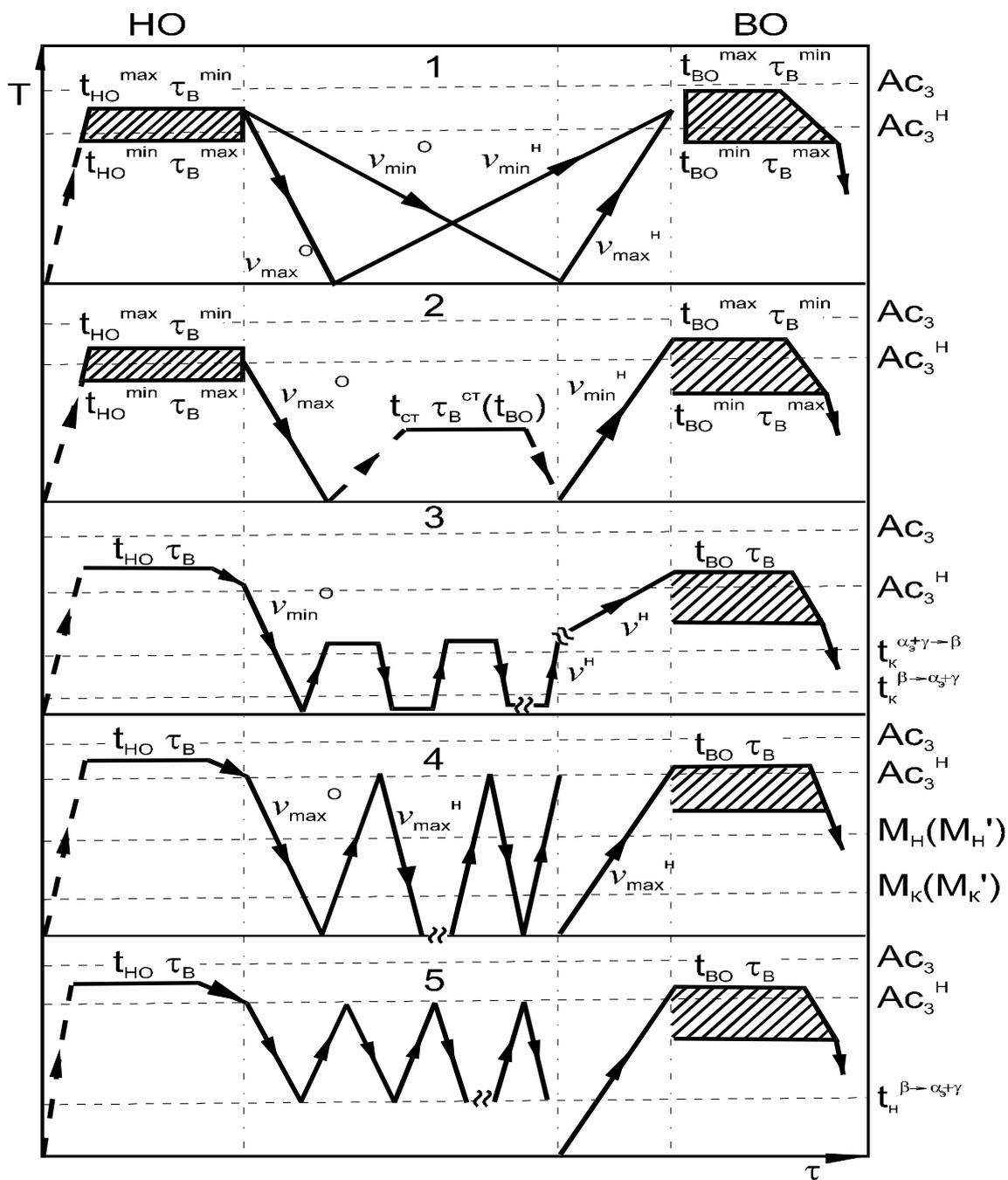


Рис. 1.8. Принципиальные схемы (1-5) ТВО, основанные на управлении механизмом фазовых превращений в сплавах на основе титана (НО, ВО - соответственно наводороживающий и вакуумный отжиг) [80].

В зависимости от класса сплава распад β - фазы в процессе охлаждения со скоростью, меньшей первой критической, может протекать по схемам $\beta \rightarrow \alpha_H + \beta_H$, $\beta_H \rightarrow \alpha_3 + \gamma$. Далее следует нагрев в вакууме со скоростями от V_{\min}^H до V_{\max}^H до температур от $t_{\text{во}}^{\max}$ до $t_{\text{во}}^{\min}$ в течение времени от $\tau_{\text{в}}^{\min}$ до $\tau_{\text{в}}^{\max}$. Температура вакуумного отжига близка к интервалу температур $Ac_3 - Ac_3^H$. При этих температурах β -фаза распадается по схеме $\beta_H \rightarrow \alpha_d$. При выборе температурно-скоростных режимов необходимо исходить из конечного достижения максимальной степени дисперсности структуры и предотвращения роста β -зерна при наводороживающем и вакуумном отжиге. Следует, однако, учитывать, что полученная таким образом микроструктура может быть недостаточно однородна из-за протекания фазовых превращений в атермических условиях.

Схема 2 основана на фиксации в структуре сплава максимального количества метастабильной β - фазы и последующем старении. Наводороживающий отжиг сплава проводят при температуре $t_{\text{но}}$ (в интервале $Ac_3 - Ac_3^H$) длительностью $\tau_{\text{в}}$. Охлаждение сплава после наводороживания проводят со скоростями V_{\max}^O , большими первой критической, с учетом ее уменьшения при легировании сплава водородом. Старение осуществляется при температурах $t_{\text{ст}} = 400 - 450^\circ\text{C}$ в течение времени $\tau_{\text{в}}^{\text{ст}}$ в воздушных печах или в вакуумной печи непосредственно перед вакуумным окончательным отжигом при температуре $t_{\text{во}}$ длительностью $\tau_{\text{в}}$ [93]. Эта схема ТВО позволяет не только получить однородную дисперсную структуру, но и провести гетерогенизацию структуры даже однофазных α -сплавов.

Схема 3 основана на протекании эвтектоидного распада β -фазы ($\beta_H \rightarrow \alpha_3 + \gamma$), многократное проведение которого (термоциклирование) позволяет накопить достаточно большое количество дефектов

кристаллического строения, интенсифицирующих гетерогенный распад и процессы рекристаллизации фазово-наклепанного металла. Термоциклирование проводят в интервале температур, при этом верхняя температура выбирается несколько выше температуры конца обратного эвтектоидного превращения, а нижняя – ниже температуры конца прямого эвтектоидного превращения. Концентрация водорода должна быть максимально возможной, а скорости нагрева и охлаждения при термоциклировании достаточными для реализации прямого и обратного эвтектоидного превращения. ТВО по этой схеме также завершается вакуумным отжигом, температура которого не должна быть слишком высокой во избежание роста зерна.

Схема 4 основана на неоднократном протекании прямого и обратного ($\beta \leftrightarrow \alpha'$)-мартенситного превращения. Верхняя температура цикла должна быть несколько выше точки A_{c3}^H для наводороженного сплава, а скорость охлаждения V_o до комнатной температуры соответствовать первой критической. Скорость нагрева V_{max}^H должна быть достаточно большой. Термоциклическая обработка по описанной схеме позволяет накопить большое количество дефектов кристаллического строения для интенсификации распада метастабильных фаз по гетерогенному механизму или процессов рекристаллизации, обусловленных внутрифазным наклепом [90, 93]. Этот способ реализуется только при ($\beta \leftrightarrow \alpha'$)-мартенситном превращении, которое характеризуется появлением большого числа аккомодационных дислокаций. При $\beta \rightarrow \alpha''$ -превращении аккомодационные процессы происходят путем двойникования, что не дает достаточного наклепа для модифицирования структуры. Поэтому концентрация водорода выбирается, исходя из максимального снижения температур A_{c3}^H и M_n и

предотвращения реализации $\beta \leftrightarrow \alpha''$ -мартенситного превращения с двойниковым строением мартенсита.

Схема 5 основана на многократно реализуемом ($\beta \leftrightarrow \alpha$)-превращении. При выборе температуры нагрева, скорости нагрева и охлаждения исходят из необходимости обеспечения мартенситного зарождения и диффузионного роста зародыша новой фазы. ТВО по этой схеме позволяет решать те же задачи, что и ТВО по схеме 4, но при более «мягких» температурно-скоростных режимах.

Приведенные выше схемы можно дополнить еще одной [80, 90]. Обратимое легирование водородом создает более широкие возможности для термоциклической обработки. Термоциклическую обработку, основанную на $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращении, можно осуществлять не относительно температуры t_1 , а при более низких температурах около t_2 , причем термоциклическую обработку можно проводить как по схеме $t_1 \leftrightarrow t_2$, меняя температуру, так и по схеме $C_1 \leftrightarrow C_2$, меняя концентрацию водорода. Для эффективного измельчения зерна по этой схеме вводить и удалять водород из сплава для реализации $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращения следует с определенной интенсивностью. В рассматриваемой схеме ТВО интенсивность введения водорода и удаления его из металла аналогичны скоростям нагрева и охлаждения при описанных выше схемах. Тем не менее, следует учитывать эффекты, связанные с различной диффузионной подвижностью водорода и легирующих элементов [79].

Каждая из схем ТВО может быть реализована самостоятельно, но наиболее эффективные конечные результаты можно получить лишь их сочетанием.

При последующем вакуумном отжиге наводороженного материала $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение может протекать при температурах ниже температуры начала интенсивного удаления водорода из-за стремления системы к

равновесному составу α - и β -фаз, а также как следствие обеднения β -фазы водородом в результате дегазации. Форма и размер α -частиц будут определяться объемным эффектом $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения и температурой вакуумного отжига. Чем ниже температура вакуумного отжига, тем более дисперсной будет внутризеренная структура.

Авторами [79,80] были проиллюстрированы возможности использования схем, приведенных на рис. 1.8 для преобразования структуры и повышения комплекса механических свойств титановых сплавов α -класса (VT5Л), псевдо- α (VT20Л) и $\alpha+\beta$ -классов (VT6Л и VT23Л). Результаты применения технологии ТВО можно продемонстрировать на примере сплава VT6Л, наиболее широко используемого для изготовления компонентов эндопротезов тазобедренного сустава. Термоводородная обработка проводилась в соответствии со второй схемой, приведенной на рисунке 1.8. Положительные результаты были получены при введении как 0,9, так и 0,6% водорода. Исходная структура сплава VT6Л была представлена крупными β -зернами с тонкой оторочкой из α -фазы и пластинчатым внутризеренным строением. Температуру наводороживания отливок из сплава VT6Л понижали от 800°C до 750°C, затем следовала 1-часовая выдержка при 750°C и охлаждение с печью до комнатной температуры. Последующий вакуумный отжиг был двухступенчатым: 550°C, 1ч + полная вакуумная дегазация при 750°C, 4ч.

ТВО по описанному режиму не привела к уменьшению размеров β -зерна, но вызвала существенное измельчение внутризеренного строения. Сильное измельчение $\alpha+\beta$ -структуры в объеме бывшего β -зерна, ограниченного тонкой α -оторочкой, позволило на 150-200 МПа поднять прочностные характеристики при кратковременных испытаниях и в 2 раза

повысить долговечность при сохранении пластичности и вязкости на уровне литого материала (табл. 1.6).

Таблица 1.6 Механические свойства сплава ВТ6Л до и после ТВО [79]

Режим обработки	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	КСУ, Дж/см ²	$\bar{N} \cdot 10^{-7}$ при $\sigma=550$ МПа*
Литое состояние	940	870	8,8	18	46	4,9
ТВО; $C_{\text{H}}=0,9\%$	1130	1080	6,0	16	42	9,8
ТВО; $C_{\text{H}}=0,6\%$	1090	1030	12,8	25	55	9,7

* Усталостные испытания проведены на гладких цилиндрических образцах по схеме изгиба с вращением; $f=100$ Гц; $R=-1$; \bar{N} – средняя логарифмическая долговечность.

Данная технология была использована для преобразования структуры литых заготовок ножек эндопротезов из сплава ВТ6 [94].

Таким образом, показана высокая эффективность и широкие возможности термоводородной обработки для преобразования литой структуры и достижения оптимального комплекса свойств литых полуфабрикатов.

1.4. Методы поверхностного упрочнения титановых сплавов

1.4.1 Технология лазерной обработки.

В последние годы все большее распространение получают лазерные технологии. Лазеры используют для изменения поверхностных характеристик с целью улучшения свойств материала. Лазерные технологии классифицируются по технологическим признакам: лазерная термообработка, оплавление, получение поверхностных покрытий, ударное воздействие, инициирование поверхностных химических реакций. Лазерная технология позволяет изменять свойства поверхности, не меняя механических и физических свойств основного металла [95]. Методы получения поверхностных покрытий путем лазерной обработки включают поверхностное легирование, наплавку и вакуумно-лазерное напыление.

При легировании и наплавке участок поверхности нагревают выше температуры плавления металла и в расплавленную зону вводят легирующие компоненты, которые придают поверхностному слою заданные свойства (высокую твердость, износостойкость, коррозионную стойкость, жаростойкость и т.д.).

Лазерное напыление состоит в испарении металла с помощью лазерного излучения и осаждении продуктов испарения на поверхность другого тела для получения специальных свойств. Лазерным излучением можно испарять и напылять металлические и неметаллические материалы. Для упрочнения поверхностного слоя титановых сплавов необходимо его легировать, в частности элементами внедрения [95].

Сложность и недостаточная изученность механизмов, сопровождающих процессы упрочнения и легирования различных материалов в условиях гипервысоких скоростей нагрева и охлаждения, сдерживает разработку промышленных технологий лазерного упрочнения и легирования.

1.4.2 Ионная имплантация.

Впервые ионная имплантация как способ контролируемого легирования полупроводников была предложена в 1954 году. Однако промышленная реализация этого способа была осуществлена лишь в середине 70-х годов. Первая публикация о возможности использования ионной имплантации для управления свойствами металлов относится к 1973 году, первое промышленное внедрение этой технологии было осуществлено для обработки ортопедических имплантатов из титанового сплава Ti-6Al-4V. Ионная имплантация азота в титановые сплавы в 10000 раз снижает коррозионный износ [96]. Первые работы по улучшению износостойкости методом ионной имплантации были выполнены в Великобритании, и получили развитие во множестве исследований [97, 98]. Большинство результатов, опубликованных к настоящему времени, были получены путем имплантации азота в различные материалы - титановые сплавы, алюминиевые сплавы, карбиды вольфрама и, прежде всего, стали [99].

При ионной имплантации высокоэнергетические потоки ионов бомбардируют поверхность и внедряются в поверхностные слои металла. Температуру подложки (образца) варьируют в пределах от 2К до комнатной и выше, энергия ионов составляет ~ 100 кэВ, а дозы облучения равны 10^{14} - 10^{17} частиц/см² [96].

Ионная имплантация дает возможность получать поверхностный слой такого состава, который не может образовываться ни при равновесной, ни при метастабильной кристаллизации, тем не менее фазовый состав слоя имеет определенную связь с диаграммой состояния [100]. Проникновение ионов в поверхностные слои не связано с их диффузией, так что имплантация может происходить в любом температурном интервале. Это приводит к нескольким важным последствиям: а) можно имплантировать ионы, которые обладают практически нулевой диффузионной подвижностью; б) процесс можно вести при таких низких температурах, при которых не происходит никаких фазовых и структурных изменений [101]. Глубина проникновения

имплантатированных ионов невелика, что позволяет получить нужные характеристики поверхностных слоев без ухудшения объемных свойств материала, при этом не происходит изменения геометрии изделия (детали), их коробления, поводок. Для ионной имплантации адгезия не играет существенной роли, так как не существует выраженной межфазной границы раздела. Процесс имплантации хорошо управляется и контролируется и может быть автоматизирован с применением ЭВМ. К недостаткам ионной имплантации относятся высокая стоимость оборудования и обработки, малая глубина проникновения имплантатированных пучков, возможность обработки только тех поверхностей, которые находятся в зоне прямого действия пучка.

Исследования трибологических характеристик титанового сплава Ti-6Al-4V после ионной имплантации N_2^+ обобщены в работе [102]:

1. Имплантация уменьшает коэффициент объемного износа, как дисков, так и стальных шаров. Благодаря N_2^+ ионной имплантации существенно снижается предел задира дисков. Обнаружена немонотонная зависимость трибологических свойств от дозы облучения.
2. Имплантация азота с дозой $3,5 \times 10^{21}$ ионов/ m^2 приводит к образованию дисперсных выделений нитрида титана в α - матрице, причем заметных изменений количества β - фазы не было обнаружено. Между нитридом титана и α - фазой сплава соблюдаются строгие ориентационные соотношения. Вместе с тем из-за выделения TiN в поверхностном слое возникают высокие внутренние напряжения и структура α - фазы сильно искажена. Твердость по Кнупу сплава Ti-6Al-4V после ионной имплантации увеличивается с повышением дозы облучения.

Ионная имплантация весьма перспективна в производстве ортопедических протезов. Ионная имплантация применяется в производстве конечных продуктов, которые требуют упрочнения поверхностных слоев, не

изменяя геометрических размеров имплантата. В авиационной технике ионная имплантация нашла применение для упрочнения поверхности высокоточных подшипников и шестерен, приводит к повышению коррозионной стойкости, сопротивления износу и снижению коэффициента трения подшипниковых материалов [102]. В промышленности ионная имплантация применяется для прецизионного инструмента (пресс-формы, штампы, пуансоны, фрезы, сверла и т.д.).

1.4.3 Модифицирование в расплавленных солях.

Теоретическое обоснование модифицирования металлов как разновидности химико-термической обработки в расплавленных солях с содержанием активных составляющих, дано в работе [103]. Основная цель модифицирования — создать на поверхности сложное послойное строение, которое при трении имеет тенденцию к устойчивости, несмотря на потери при изнашивании. В результате модифицирования на поверхности должен образоваться тонкий (0,1 мкм) пластичный и сравнительно мягкий слой (абсорбционное пластифицирование), хорошо воспринимающий (адсорбирующий) смазочный материал. Средний (основной слой) должен быть твердым и прочным, а слой, прилегающий к основному металлу, должен иметь хорошую адгезионную связь с основным металлом и упрочненным слоем. Наиболее ценным в модифицировании является то, что сравнительно неглубокое проникновение поверхностно-активных веществ (ПАВ) дает не только резкое улучшение антифрикционных свойств, но само трение приводит к дальнейшей диффузии ПАВ в глубину и как бы при истирании происходит хотя не всегда полное, но частичное восстановление модифицированного слоя и этим достигается длительный эффект повышения антифрикционных свойств.

По данным [104] наиболее эффективна обработка титановых сплавов в расплаве CdI_2 при 470°C , которая резко повышает удельные нагрузки начала адгезионного износа (задира). Определение коэффициента сухого трения в

резьбе сплава ВТ6 после термического оксидирования при 800°C , 2 часа и после модифицирования в расплаве солей $\text{CdI}_2 + 55\% \text{KI}$ при температуре 450°C при удельных нагрузках от 10 до 50 МПа показало, что после модифицирования коэффициент трения ниже.

Обработка в расплавленных солях галоидов, кроме технологической простоты, привлекает еще и тем, что в связи с значительно более низкими температурами, чем при других видах химико-термической обработки, резко уменьшается возможность поводок, а главное не должны изменяться свойства основного металла, хотя исследований в этом направлении еще не проводилось. Недостатком данного метода является недостаточная изученность процессов, происходящих при формировании упрочненного слоя.

1.4.4 Нанесение покрытий.

Еще одним направлением работ по повышению антифрикционных свойств титановых сплавов является получение на их поверхности износостойких покрытий. В начальный период применения титана прорабатывалась технология гальванических покрытий, широко применяемых на сталях. Было обнаружено, что наиболее сложной при электрохимическом осаждении металлов на титан является подготовка поверхности, так как естественная оксидная пленка, всегда присутствующая на титане и его сплавах, препятствует получению хорошего сцепления между нанесенным слоем и основным металлом. Выявилась необходимость активирования поверхности титановых сплавов предварительным травлением, а часто и вакуумным отжигом, тем не менее во всех случаях при электролитическом нанесении металлов на титан и его сплавы не удавалось получить хорошего сцепления [105].

Более прочной связи нанесенных слоев значительной толщины с основным металлом можно добиться, применяя специальный диффузионный отжиг в интервале температур $780 - 800^{\circ}\text{C}$. Наиболее перспективным способом является молибденирование.

В последние годы все шире используются газотермические методы нанесения износостойких и антифрикционных покрытий, а также ионно-вакуумные покрытия.

Прямыми газотермическими методами нанесения покрытия считаются плазменное и детонационное напыление. Эти методы нанесения покрытий быстро развиваются [106], так как открывают возможность получения достаточно толстых (1 мм и более) покрытий при невысоких температурах разогрева (200— 300 °С) покрываемой детали, получения хорошей адгезии и возможности использования в качестве материала покрытий практически любых материалов. Принципиально этими методами можно получать многослойные покрытия, добиваясь хорошей адгезии с основным металлом и высокой когезии покрытия даже в случае гетерогенности покрытия.

Хорошая адгезия достигается за счет многослойности покрытий при нанесении первого слоя из мягкого родственного титану металла (молибдена, тантала, ниобия, никеля или их сплавов). Наибольшей износостойкостью из исследуемых покрытий (наружный слой) обладают окись алюминия, двуокись титана и циркония, часто с примесью порошков вязущих металлов.

Однако, в настоящее время есть сведения об отслаивании покрытий в виде “яичной скорлупы” при работе обработанных элементов эндопротезов [97].

1.4.5 Оксидирование.

Термическое оксидирование поверхности является наиболее простой и действенной химико-термической обработкой, резко улучшающей антифрикционные свойства титановых сплавов. Этот метод достаточно освоен в производстве и доступен для любых машиностроительных заводов, так как не требует специализированного оборудования. Термическое оксидирование титана и его сплавов [107] осуществляется в открытых электрических печах при свободном доступе воздуха к поверхности металла.

Промышленностью в настоящее время освоено термическое оксидирование двух основных типов: низкотемпературное оксидирование (НТО) при 700—800 °С и выдержке 1—12 ч с медленным охлаждением (с печью) и высокотемпературное оксидирование (ВТО) при 850 °С и выдержке 5—6 ч с охлаждением в воде для удаления окалина. Выбор этого интервала температур объясняется тем, что при температурах ниже 700 °С процессы окисления и диффузии кислорода в титан резко заторможены, а при температурах существования β -фазы (выше 900 °С) наблюдается катастрофический рост зерна, ухудшается структура и, как следствие, развивается так называемая β -хрупкость с сильным понижением механических свойств основного металла.

Применение тех или других методов оксидирования зависит от применяемых сплавов и условий работы трущихся деталей. Как правило, низкотемпературное оксидирование применяется для деталей трущихся пар, имеющих сравнительно невысокие удельные нагрузки, при повышенных скоростях перемещения с применением смазочного материала. Высокотемпературное оксидирование лучше применять для деталей, работающих при более высоких удельных давлениях, но при низких скоростях перемещения и малых путях трения.

1.4.6 Анодирование.

Кроме термического оксидирования, применяется наведение оксидных пленок электрохимическим методом — анодированием [108]. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с термическим оксидированием, так как не требует нагрева деталей до высоких температур, продолжительность операции мала, а анодные пленки являются пористыми и хорошо удерживают смазочный материал. Но толщина анодной пленки мала, а диффузионный слой отсутствует, поэтому анодирование, как метод повышения антифрикционных свойств титана, по своей эффективности значительно уступает термическому

оксидированию и может применяться только для облегченных условий, когда обычное оксидирование применять нежелательно.

1.4.7 Цианирование.

В работе [92] исследовалась возможность цианирования титановых сплавов в смесях цианистого натрия и калия (содержание CN 35—40%) при 800 °С и выдержке 2 ч, что оказалось наиболее целесообразным для получения упрочненного поверхностного слоя. Процесс цианирования шел неустойчиво вследствие растворения титана при небольших отклонениях от оптимума технологии. Износостойкость цианированных слоев оказалась близкой к стойкости азотированных слоев.

1.4.8 Борирование.

Борирование или бороалитирование поверхности титана осуществлялось несколькими авторами [104]. Было показано, что нагревом образцов в порошках или после покрытия поверхности образцов борсодержащим и порошками со связующими можно получить толщину борсодержащего слоя до 20—45 мкм.

Показано, что при длительной эксплуатации борированные поверхности по антифрикционности вряд ли смогут конкурировать с оксидированными или азотированными.

В периодической литературе, кроме рассмотренных, предложено еще много различных методов химико-термического упрочнения поверхности титановых сплавов. К ним можно отнести силицирование, алюмосилицирование, ниобийсилицирование и хромосилицирование, цементацию [110] и т. п. Все эти методы представляют диффузионное высокотемпературное насыщение поверхности различными элементами на глубину не более 100—150 мкм. Улучшение антифрикционных свойств при этом мало отличается от улучшения этих свойств при более простых методах

поверхностного упрочнения титана (оксидирование, азотирование). Вследствие этого они не нашли сколько-либо серьезного применения.

1.4.6 Азотирование титановых сплавов.

Насыщение поверхности титана азотом — операция более сложная, чем оксидирование, однако в результате азотирования можно достичь более прочных поверхностных слоев, обладающих хорошими антифрикционными свойствами. Трудности азотирования титана заключаются в применении более высоких температур вследствие меньшей диффузионной подвижности атомов азота в титане, необходимости применения очень чистого от кислорода азота и вакуум — плотных камер для использования пониженных (до 1,3 Па) давлений рабочего газа. Поэтому для азотирования необходимо применять хотя и не очень сложные, но специализированные установки.

Азотирование обычно ведется при температурах от 850 до 1000 °С длительностью от 6 до 48 ч [111, 112]. Чаще всего применяется азотирование при 950°С с выдержкой от 15 до 20 ч в чистом или разбавленном аргоном азоте при атмосферном давлении, иногда процесс ведут в чистом азоте при давлении ~100 Па или в атмосфере диссоциированного аммиака. Для активации и стабилизации процесса поверхность тщательно обезжиривают и нагревают в вакууме или нейтральной атмосфере при температуре на 10—20 °С выше температуры азотирования в течение 1 ч. Детали и образцы после азотирования иногда подвергают диффузионному отжигу в вакууме при 775—825 °С, выдержке 2 ч в вакууме $4 \cdot 10^{-2}$ — $8 \cdot 10^{-2}$ Па. Перечисленные подготовительные и отделочные операции обычно едины для разных сплавов.

Азотированная поверхность титана имеет золотистый цвет, а азотированный слой состоит из двух частей: наружный слой — нитриды титана примерного состава TiN твердостью около 1500 HV и подслой твердого раствора азота в титане (диффузионный слой) максимальной твердостью 700 HV. Толщина наружного нитридного слоя 5—8 мкм, диффузионного — 40—

80 мкм [111]. Азотирование при пониженном давлении азота дает более глубокие диффузионные слои (до 120 мм).

Процесс ионного азотирования является наиболее перспективным в настоящее время. В работе [112] описан процесс азотирования в плазме тлеющего разряда. При ионном азотировании на деталь подается отрицательный потенциал, т.е. она является катодом. Процесс ионной обработки включает стадии вакуумирования, катодной очистки, нагрева тлеющим разрядом, азотирования и охлаждения. При катодном распылении происходит активация поверхности и разрушение оксидных пленок. Катодное распыление проводится в течение 5-6 минут при напряжении 1100-1400В и давлении 13,3-26,6 Па. При ионном азотировании в азотсодержащей атмосфере (давление газа в камере в зависимости от технологии составляет от 0,8-1,2кПа до 0,2-13 гПа [112]) между катодом (деталью) и анодом возбуждается тлеющий разряд, и ионы газа бомбардируют поверхность катода, нагревают ее до температуры насыщения. Хорошие результаты получены при циклическом азотировании, когда стадии насыщения чередуются со стадиями диффузионной выдержки, в течение которой отключается высоковольтный разряд.

Ионная обработка имеет следующие преимущества перед процессами обработки в обычных печах [112]:

- большая скорость насыщения и значительное сокращение общего времени процесса, получение диффузионных слоев заданного состава и строения, возможность регулирования процессов за счет постепенной контролируемой подачи активных ионов;

- возможность обработки пассивирующихся материалов;

- высокая экономическая эффективность процесса, повышенный коэффициент использования электроэнергии, а также насыщающих газов;

- не токсичность процесса, соответствие требованиям по охране окружающей среды.

Для титана и его сплавов применяют не только высокотемпературное (850-950°C), но и низкотемпературное (500-800°C, 5–12 часов) ионное азотирование, которое стало возможным вследствие интенсификации процессов насыщения азотом при данном методе. Для демонстрации преимущества ионного азотирования можно привести следующие цифры: после обычного (печного) азотирования сплава АТЗ при 900°C в течение 5ч протяженность упрочненного слоя составляет 40 мкм [113], а после ионного азотирования при 900°C в течение 3ч – 135 мкм [112]. Как и при обычном азотировании, упрочненный слой состоит из нитридной зоны и расположенной под ним диффузионной зоны.

Таким образом, из приведенного обзора методов поверхностного упрочнения титановых сплавов следует, что температура проведения таких обработок как оксидирование, обычное азотирование (при печном нагреве), цианирование, борирование, выше 800°C. Такие низкотемпературные обработки как модифицирование в расплавах солей и лазерная обработка являются достаточно сложными и мало изученными. Нанесение покрытий с целью упрочнения поверхности приводит к образованию выраженной границы раздела между подложкой и покрытием, что является частой причиной их отслаивания при эксплуатации.

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» [114].

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 (рис 1.9). Применение таких технологий позволяет проводить регламентированное легирование азотом поверхности готовых деталей при температурах 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 [115,116].

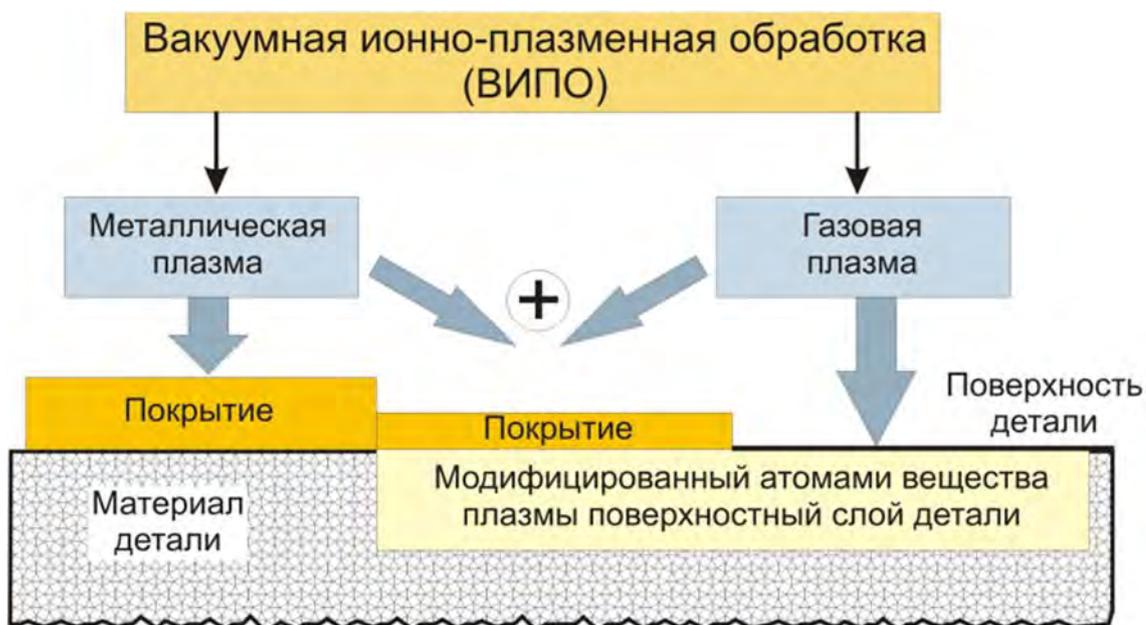


Рисунок 1.9 – Схематическое изображение структуры приповерхностных слоев металлической детали, формирующихся под воздействием вакуумной ионно-плазменной обработки [116]

В процессах вакуумной ионно-плазменной (ВИП) обработки требуется обеспечить формирование структуры композиций поверхностного слоя, необходимых для создания на деталях и изделиях из конструкционных

металлических материалов заданного уровня функциональных и эксплуатационных свойств, связанных с обеспечением работоспособности в условиях воздействия внешних нагрузок и агрессивных сред.

Технологические процессы (ВИП) формирования поверхностных модифицированных слоев и нанесение покрытий осуществляются путем воздействия на обрабатываемую поверхность ионов газовой и металлической плазмы различных составов и энергий [116].

Технологический процесс модифицирования поверхности включает следующие этапы [116]:

- Очистка и активация поверхности;
- Нагрев обрабатываемой поверхности до заданного диапазона температур;
- Диффузионное насыщение поверхности газовой или металлической плазмой.

Очистка и активация поверхности – наиболее значимы, так как от эффективности очистки исходной поверхности зависят такие свойства покрытия, как дефектность, пористость, адгезия, скорость диффузионных процессов и равномерность их осуществления по поверхности. При наличии на поверхности загрязнений и оксидов в локальных зонах образуются структурные дефекты как в диффузионных процессах, так и при формировании покрытий. Только полное удаление оксидных слоев и загрязнений позволяет получать бездефектные покрытия и диффузионные слои.

Модифицирование и нанесение покрытия заключается в нагреве поверхности до заданного диапазона температур. Нагрев поверхности изделий сопровождается повышением поверхностной энергии. При ВИП-обработке эффективный разогрев может осуществляться как за счет бомбардировки поверхности электронным потоком, так и ионным потоком газовой или металлической плазмы. Кинетическая энергия соударения частиц переходит в

тепловую энергию, эффективность которой зависит от первичной энергии частиц, ускоряющего напряжения и времени воздействия.

Диффузионное насыщение и конденсация осуществляются при воздействии на поверхность ионов газовых и металлических потоков более низких энергий. Об образовании диффузионных слоев и конденсата также можно судить по значению приведенного поверхностного потенциала, так как каждому химическому образованию, формируемому на поверхности, соответствует определенный потенциал, который может изменяться в пределах изменения дефектности в его структурном образовании. Построив корреляционную зависимость потенциала от дефектности структуры можно оценить качество формируемого покрытия и диффузионного слоя [116].

В общем случае после ионного азотирования на титановых сплавах формируется слой, состоящий из нитридной зоны и расположенной под ней диффузионной зоны. Последовательность образования фаз при ионном азотировании соответствует общему механизму образования диффузионного слоя при ХТО, т.е. качественно определяется последовательностью их расположения вдоль изотермической горизонтали на диаграмме состояния Ti-N (рис. 1.10).

Во-первых, это твердый раствор азота в α -Ti с ГПУ решеткой (α -фаза) и в β -Ti с ОЦК решеткой (β -фаза), а также фазы внедрения: мононитрид TiN с ГЦК решеткой (δ -фаза) и промежуточный нитрид $Ti_{2-3}N$ (ϵ -фаза) в виде трех модификаций (ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3). Эти модификации ϵ -фазы можно представить как сверхструктуры упорядоченного твердого раствора (так называемые сверхструктуры Ландау–Лившица).

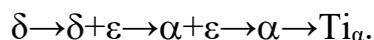
Золотистый цвет и высокая микротвердость поверхностного слоя, получаемого на титановых сплавах после ионного азотирования, свидетельствуют о том, что они состоят в основном из мононитрида титана TiN (δ -фаза), который металлографически выявляется в виде тонкого светлого слоя толщиной до 1 мкм [116].

Под внешним нитридным слоем находится подслои нитрида ϵ -фазы с тетрагональной решеткой (1...3 мкм), ниже располагается большой протяженности зона твердого раствора азота [116].

По мере удаления от нитридного слоя концентрация азота в твердом растворе уменьшается, что приводит к монотонному снижению твердости по толщине диффузионной зоны [116].

Таким образом, в процессе диффузионного насыщения титана азотом формируются δ -фаза и различные модификации ϵ -фазы, а при охлаждении от температуры азотирования вследствие переменной растворимости азота в титане в зоне твердого раствора происходит выделение избыточной ϵ -фазы [116].

Структура азотированного слоя, полученного в титане, после охлаждения до нормальной температуры изменяется от поверхности к сердцевине образца следующим образом [100]:



Такая же последовательность образования фаз имеет место и при обработке псевдо- α - и ($\alpha + \beta$)-сплавов и сплавов на основе интерметаллидов титана.

На процесс ионного азотирования существенно влияют температура обработки и продолжительность процесса, а также структурное состояние материала и его химический состав [116]. Температура азотирования и дисперсность структуры влияют на фазовый состав и количество нитридов в приповерхностном слое. Так, после азотирования образцов из сплава ВТ20 при 550°C формируется в основном ϵ -нитрид (Ti_2N), а после обработки при 600°C помимо ϵ -нитрида наблюдается также δ -нитрид (TiN) [116]. Увеличение размеров α -частиц с 0,5-0,7 до 3-5 мкм практически не влияет на фазовый состав модифицированного слоя и количество нитридов [116].

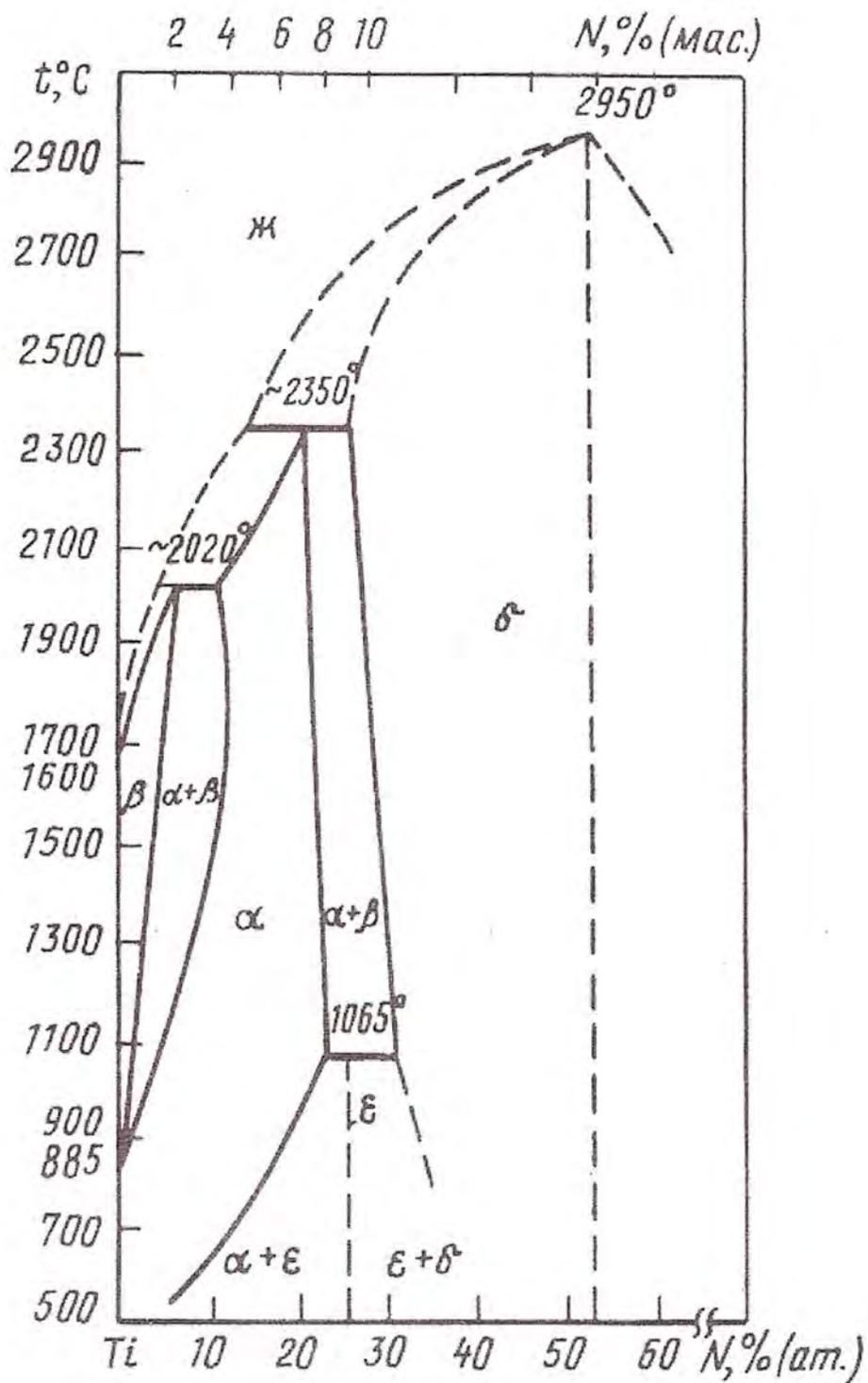


Рисунок 1.10 – Диаграмма состояния системы Ti – N [100]

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 азотированного слоя, а переход к крупнопластинчатой морфологии приводит к дальнейшему уменьшению глубины слоя. При этом уровень микротвердости поверхностного слоя после азотирования повышается более чем в 1,5 раза в зависимости от температуры по сравнению с микротвердостью поверхности до азотирования (табл. 1.7) [102].

Таблица 1.7 – Глубина азотированного слоя (h) и микротвердость (HV) сплава ВТ20 до и после ионно-вакуумного азотирования [102]

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

Примечание: d_{α} – размер частиц глобулярной α -фазы; h_{α} и l_{α} – толщина и длина частиц пластинчатой α -фазы.

Дисперсность структуры существенно влияет на формирование модифицированной поверхности при ионно-вакуумном азотировании: чем больше размер структурных составляющих, тем меньше глубина

азотированного слоя 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 [116].

Таким образом, ионно-вакуумное азотирование позволяет создать на поверхности титановых сплавов градиентную поверхностную структуру, стойкую к износу, к воздействию высокотемпературной окислительной среды, к фреттинг-коррозии при интенсивных фрикционных нагрузках.

1.5. Заключение по литературному обзору и постановка задач исследований

Анализ литературных данных показал, что из всех материалов лучшую коррозионную стойкость и биосовместимость имеют титановые сплавы, однако, сплавы этой группы обладают низкой износостойкостью, что ограничивает их использование для шарнирно-сочлененных поверхностей таких высоконагруженных изделий как протезы тазобедренного и коленного суставов, а также винтов для остеосинтеза. Имплантаты из аустенитной стали имеют высокий модуль упругости и подвержены точечной и щелевой коррозии, что ограничивает их широкое применение в эндопротезировании в настоящее время. Сплавы на основе кобальта имеют недостаточную коррозионную стойкость, но хорошую усталостную прочность, лучшую износостойкость, по сравнению с аустенитными сталями и титановыми сплавами.

В зависимости от условий эксплуатации изделия или конструкции материал, из которого они изготовлены, должен обладать определенным комплексом механических свойств. Так, в изделиях, работающих при циклических нагрузках, для повышения прочностных и усталостных характеристик материала необходимо создавать мелкодисперсную структуру. Однако такой структуре свойственны низкие значения пластичности и ударной вязкости. Если изделие или конструкция должны иметь высокую надежность при длительной эксплуатации или испытывать высокие ударные нагрузки, определяющее значение имеет скорость распространения трещины. В этом случае преимущество имеет пластинчатая структура, характеризующаяся высокой работой распространения усталостной трещины.

Нередко материал должен обладать сочетанием свойств, требуемый уровень которых обеспечивается разными типами структуры. В таких случаях в металлических материалах создают так называемую «бимодальную» структуру.

Разрушение изделий, испытывающих знакопеременные нагрузки, начинается с поверхностных слоев. Поэтому для повышения надежности деталей используются различные методы обработки, позволяющие улучшать структурное состояние поверхности. К таким методам относится механическое полирование, алмазное выглаживание, скоростное термическое упрочнение, химико-термическая обработка и др.

Одним из способов управления структурой титановых сплавов является термоводородная обработка (ТВО), позволяющая получать заданные размер и морфологию структурных составляющих материала полуфабриката или изделия. Благодаря различной диффузионной подвижности атомов водорода и основных легирующих элементов, ТВО также может являться одним из способов изменения поверхностной структуры титановых сплавов. Создание на поверхности изделий мелкодисперсной структуры должно обеспечивать высокий уровень прочностных и усталостных характеристик, а неизменная пластинчатая структура сердцевины – высокие показатели ударной вязкости и вязкости разрушения.

Анализ существующих в настоящее время методов поверхностного упрочнения титановых сплавов с целью повышения их износостойкости показал, что такие обработки как оксидирование, печное азотирование, цианирование, борирование проводятся при температурах выше 800⁰С и длительных временах выдержки, что вызывает изменение структуры сердцевины деталей. Недостатком анодирования и ионной имплантации, проводимых при низких температурах, является малая глубина упрочненного слоя (не превышающая 1 мкм), а нанесение покрытий из мононитрида титана с целью упрочнения поверхности приводит к образованию выраженной границы раздела между подложкой и покрытием, что является частой причиной их отслаивания при эксплуатации.

Одним из перспективных методов повышения износостойкости в настоящее время считается ионное азотирование, которое существенно ускоряет (в 5-15 раз) насыщение поверхности титановых сплавов азотом по

сравнению с обычным термодиффузионным азотированием, что позволяет проводить ионное азотирование при низких температурах (ниже 800⁰С, преимущественно 500-650⁰С), соответствующих температурам старения ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов.

Исходя из вышесказанного, **цель** диссертационной работы состояла в установлении закономерностей формирования фазового состава и структуры в сплавах медицинского назначения при вакуумной ионно-плазменной и термической обработках и разработке на этой основе технологии обработки полуфабрикатов и изделий, обеспечивающей получение заданных характеристик твёрдости и износостойкости.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить влияние режимов вакуумной ионно-плазменной обработки на структуру и свойства поверхности образцов из сплава ВТ6.
2. Установить влияние состояния поверхности кортикальных винтов из титанового сплава ВТ6 после различных видов обработки на моменты их вкручивания и выкручивания в отверстия пластин для остеосинтеза из титановых сплавов.
3. Установить влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования шаровых головок эндопротезов тазобедренного сустава из титанового сплава ВТ6 на износостойкость при трении по вкладышу из сверхвысокомолекулярного полиэтилена.
4. Установить изменение структуры поверхности и износостойкости шаровых головок эндопротезов тазобедренного сустава из сплава ВТ6 после 10-летней эксплуатации в организме человека.
5. Установить влияние структуры поверхности сплавов медицинского назначения на их коррозионную стойкость.
6. Установить взаимосвязь твёрдости образцов из сплава ВТ6, температуры нагрева под закалку и объёмной доли α - фазы в закалённом

состоянии

7. Разработать экспресс-метод выбора режимов термической обработки прутков из сплава ВТ6 с различным химическим составом для обеспечения требуемой твердости.

Глава II. Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Исследования проводили на образцах, вырезанных из различных полуфабрикатов из кобальт-хромового сплава, титанового сплава ВТ6 и нержавеющей стали ВТ6, полученных по промышленным технологиям. Их химический состав показан в таблице 2.1. Кроме того, исследования проводили на шаровых головках, вырезанных из прутка \varnothing 32 мм, и винтах, изготовленных из прутка 8мм (табл 2.1)

Таблица 2.1 Химический состав сплава Co-Cr-Mo

Вид заготовки	Сплав	Основные легирующие элементы, (% массе)										
		Co	Ti	Fe	Cr	Mo	Al	V	Mn	Ni	Si	C
Фасонная отливка	Co-Cr	осн.	4,3	0,2	29,2	6,1	–	–	–	0,02	–	0,21
Пруток \varnothing 32 мм Пруток \varnothing 8 мм	ВТ6	–	осн.	0,6	–	–	5,3	4,1	–	–	0,1	0,05
Плита	316L	–	–	осн.	16,2	–	–	–	0,6	14,7	0,4	0,01

Образцы для испытаний были нарезаны с помощью резки на ручном отрезном станке Delta AbrasiMet.

Подготовка образцов для металлографического исследования осуществлялась по стандартной методике [117-119]. Окисленные и альфированные слои на прутках удаляли посредством механической шлифовки. Далее образцы подвергали механической шлифовке наждачной бумагой различных номеров (от №40 до №М14) и окончательной электрополировке в стеклянном водоохлаждаемом сосуде. В качестве катода использовали аустенитную нержавеющую сталь, анодом служил образец; напряжение на электродах 35–50 В. Для электрополировки использовали

электролит следующего состава: 4 частей уксусной кислоты (CH_3COOH , плотность 1 г/см^3) и 1 части хлорной кислоты (HClO_4 , плотность $1,6\text{ г/см}^3$).

В случае сильного растрыва поверхности шлифа применяли механическую полировку на шлифовальных кругах Neris. Полировку осуществляли на грубом сукне шероховатостью 6 и 3 мкм, а для тонкой полировки использовали мягкое сукно – 0,05 мкм. В качестве связующего применяли алмазные суспензии с размером фракций 6 мкм, 3 мкм и 0,05 микрон соответственно.

После окончания процесса электрополировки (или механической полировки) поверхность шлифа подвергали химическому травлению в стандартном растворе: 3мл плавиковой кислоты (HF) + 6мл азотной кислоты (HNO_3) + 141 мл дистиллированной воды (H_2O) или в более мягком растворе на основе глицерина: 5мл плавиковой кислоты (HF) + 45мл азотной кислоты (HNO_3) + 50мл глицерина. Травление проводили при комнатной температуре, время выдержки выбирали в зависимости от конкретного образца, в среднем в течение 5–10сек, способ нанесения травителя – смачивание поверхности шлифа.

Подготовку образцов к рентгеноструктурному и микрорентгеноспектральному анализам, [117, 120]. Образцы шлифовали до образования гладкой ювенильной поверхности и затем подвергали химическому травлению на глубину около 0,01 мм в реактиве следующего состава: 1 часть плавиковой кислоты (HF) и 3 части азотной кислоты (HNO_3).

2.2 Методы исследования

Нагрев образцов под закалку проводился в воздушной атмосфере в высокотемпературной электропечи СНОЛ 2.2,5.2/12,5-И1 (до 1250°C). Нагрев образцов для осуществления упрочняющей термической обработки проводился в воздушной атмосфере в электропечи СНОЛ - 2.2,5.1,8/10-ИЗ (до 1000°C). Температуру образцов в печах определяли термопарой типа ХА, размещаемой у образцов. Погрешность определения составляла $\pm 5^\circ\text{C}$.

Охлаждение со скоростью выше 30 К/с проводили в водопроводной воде с температурой 20-22°C. Охлаждение со скоростью 10 К/с на воздухе.

Насыщение образцов водородом проводили термодиффузионным способом в среде высокочистого водорода в установке Сиверта при температурах 750 - 850 °С, до концентраций $X_{\text{H}} = 0,2; 0,4; 0,6$ и $0,8 \text{ \%}^1$ с абсолютной погрешностью до 0,02 %. Количество введенного водорода определяли по привесу образцов с помощью точных электронных лабораторных весов A&D HR-150AG.

Вакуумный отжиг образцов проводили в печи модели «ВЕГА-3М» в интервале температур 550 - 900 °С. Время выдержки выбиралось таким образом, чтобы содержание водорода в процессе дегазации уменьшалось до безопасной концентрации ($\sim 0,006 \text{ \%}$). Скорость охлаждения с печью в вакууме составляет 0,02 К/с.

Концентрация водорода после вакуумного отжига определялась спектральным методом на спектрографе ИСП-51 с электронной аналитической приставкой МОРС-1/2048/РСІ.

Электронно-микроскопический анализ фольг проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200С с ускоряющим напряжением 125 кВ.

Исследования микроструктуры проводили на оптическом микроскопе АХЮ Observer.A1m (Karl Zeiss Jena, Германия) при увеличениях до 1000 крат. применяли метод светлого поля в воздушной среде. Анализ полученных

изображений осуществляли с помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) при комнатной температуре проводили на дифрактометре модели ДРОН-4 с квазифокусирующей схемой по Брэггу-Брентано при ускоряющем напряжении 35кВ и анодном токе 25мА. в фильтрованном медном ($\text{CuK}\alpha$) излучении. Скорость съемки составляла 2 град./мин., скорость счета импульсов устанавливалась автоматически в пределах от 1000 до 40000 имп./с.

По результатам рентгеноструктурного анализа определяли качественный и количественный фазовый состав образцов. Значение угла отражения измеряли по центру массы дифракционных максимумов, а интенсивность отражений - графическим методом по максимальному значению. Объемную долю фаз рассчитывали по соотношению интегральных интенсивностей дифракционных максимумов по формуле:

$$I_i = \frac{J_i}{\sum_{i=1}^n J_i}$$

где: J_i - интегральная интенсивность i -го дифракционного максимума;
 n - количество отражений

По данным рентгеноструктурного анализа рассчитывали периоды кристаллических решеток фаз. Также определяли полуширину дифракционных максимумов как отношение их интегральной интенсивности к высоте.

Напыление ионно-вакуумных покрытий и модифицирование поверхности осуществлялось в модифицированной установке «Булат-6Т» в смеси газов азота и аргона при температуре 500-700°C.

Шероховатость поверхности измеряли на приборе для определения параметров шероховатости «Hommel Tester T500» в соответствии с ГОСТ 2789-73. На поверхности образца выбирался отрезок, состоящий из шести базовых длин l , используемых для выделения неровностей, характеризующих шероховатость поверхности. На всем протяжении базовых длин

производились замеры параметров шероховатости R_a и R_z . среднее арифметическое отклонение профиля R_a – это среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины, которое определяется по формулам:

$$R_a = \frac{1}{l} \cdot \int_0^l |y| dx, \text{ [мкм]}$$

или
$$R_a = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n |y|, \text{ [мкм]}$$

где l – базовая длина;

n – число выбранных точек профиля на базовой длине.

Высота неровностей профиля по десяти точкам R_z – это сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины. Она вычисляется по формуле:

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pmi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vmi}|}{5}, \text{ [мкм]}$$

где y_{pmi} – высота i -го наибольшего выступа профиля;

y_{vmi} – глубина i -той наибольшей впадины профиля.

Так как согласно ГОСТу параметр R_a является предпочтительным, то в дальнейшем для оценки и сопоставления неровностей исследуемых поверхностей использовался именно этот параметр шероховатости.

Исследование коррозионной стойкости материалов проводили в растворе Рингера (0,9-% водный раствор NaCl) при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в условиях естественной аэрации по стандартным методикам [121]. Для исследований использовали стеклянную трехэлектродную термостатированную ячейку, вспомогательный электрод из платиновой проволоки. В качестве электрода сравнения применялся хлор-серебряный электрод.

Исследуемый металлический образец погружали в испытательный раствор и, измеряя его потенциал с помощью вольтметра в течение $1 \div 2$ ч до достижения стационарного значения, получали хронограмму потенциала. За стационарное значение потенциала принимали изменяющееся за последние 30 мин не более, чем на 30 мВ.

Значения электродного потенциала, измеренные по отношению к электроду сравнения, пересчитывали на шкалу нормального водородного электрода ($E_{н.в.э.}$). Для этого к значениям измеренных потенциалов ($E_{х.с.э.}$) прибавляли значение потенциала электрода сравнения по водородной шкале ($E_{AgCl/Ag}$):

$$E_{н.в.э.} = E_{х.с.э.} + E_{AgCl/Ag} = E_{х.с.э.} + 200 \text{ мВ}$$

После достижения стационарного значения потенциала начинали поляризацию образца.

Потенциодинамические коррозионные испытания осуществляли с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Скорость изменения потенциала составляла 0,2 мВ/с.

Анодную и катодную поляризационные кривые строили в полулогарифмических координатах, по оси абсцисс откладывая полученные значения плотности тока i (A/cm^2), а по оси ординат - значения потенциала E (мВ). Затем методом экстраполяции поляризационных кривых до стационарного значения потенциала коррозии (стационарного потенциала) определяли плотность тока коррозии ($i_{кор}$ [A/cm^2]).

Массовый показатель скорости коррозии (ρ_o) рассчитывали по формуле:

$$\rho_o = K \cdot i_{кор} \cdot A / F \cdot z, \text{ [Г/м}^2 \cdot \text{ч]},$$

где $K = 3600$ – коэффициент, учитывающий в каких единицах выражено время;

A – атомная масса металла;

z – валентность металла в данном коррозионном процессе;

F – постоянная Фарадея ($9,6485 \cdot 10^4$ Кл/моль);

$i_{кор}$ – плотность тока коррозии или токовый показатель скорости коррозии [А/м²].

Поверхность образцов после коррозионных испытаний исследовали с помощью оптической микроскопии и измерения параметра шероховатости R_a . Для исследований применяли оптический микроскоп AXIO Observer A1m с программным комплексом для анализа изображений NEXSYS Image Expert Pro3.

Измерение твердости методом Роквелла проводили согласно ГОСТ 9013-59 на приборе BUEHLER Macromet 5100T алмазным конусом с углом у вершины 120° и закруглением радиусом в 0,2 мм по шкале HRC с нагрузкой 1500 Н.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 безэталонным методом с использованием системы энергодисперсионного анализа EDAX.

Определение долговечности работы узлов трения шаровая головка – сверхвысокомолекулярный полиэтилен проводили по ГОСТ Р 52640 на универсальной испытательной машине LFM-50

Для определения глубины упрочненного азотом поверхностного слоя использовался метод косо́го шлифа. Образец наклеивали на шток, оставляли на 24 часа. Затем в приспособлении с поверхности образца снимали слой под углом 3° протяженностью 5 мм. Поверхность испытуемого образца имела класс чистоты не ниже 10 по ГОСТ 2789 [122]. Измерение микротвердости проводили на приборе «Micromet 5101» методом восстановленного отпечатка четырехгранной алмазной пирамидой с квадратным основанием с углом при вершине $136^{\circ} \pm 30'$ (по Виккерсу) с нагрузкой 0,5 Н в течение 10-15 с по ГОСТ 9450 [123] с использованием программного комплекса NEXSYS ImageExpert MicroHardness 2. Начиная от модифицированной поверхности, проставляется ряд отпечатков вдоль гипотенузы l (рис. 2.1) с шагом 50 мкм до достижения предварительно измеренного уровня микротвердости исходного материала.

Расстояние между центрами отпечатков не должно быть меньше двух диагоналей отпечатка. Глубина (h), на которой проходит измерение твердости, рассчитывалась по формуле:

$$h=l \cdot \sin \alpha, \text{ (мкм)}, \quad (2.1)$$

где l – расстояние от края образца, на котором происходит измерение твердости; угол $\alpha=3^\circ$.

Момент затяжки и страгивания при вкручивании и выкручивании винтов определялся по следующей методике, основанной на ГОСТ Р 50581 [124] и стандарте ASTM F543-13 (США) [125]: испытуемые винты вводят через отверстия динамической компрессионной пластины ограниченного контакта из титанового сплава ВТ6 (рис. 2.2 а), а затем в зажатый в тисках деревянный брусок в предварительно высверленные в нем отверстия (рис. 2.2 б) и с помощью шестигранной отвертки вкручивают таким образом, чтобы было открыто пять полных нитей резьбы, начиная от сбегая резьбы, а также предотвращено движение вкрученного участка.

Древесина служит имитацией костной структуры кортикальной кости, так как имеет сходные с ней механические характеристики – $\sigma_B \sim 110-140$ МПа, $E \sim 12-16$ ГПа [126]. Для приложения крутящего момента использовался моментный ключ с цифровой индикацией КД10-6,3 (диапазон измерений 2-10 Н·м, дискретность 0,01 Н·м, относительная погрешность измерения крутящего момента силы не более $\pm 2\%$). При кручении оси шурупа и устройства для приложения крутящего момента должны совпадать.

Крутящий момент прикладывают таким образом, чтобы головка шурупа поворачивалась с равномерной угловой скоростью в диапазоне 1-5 рад/мин с постепенным увеличением осевой нагрузки при первых четырех поворотах винта. При этом осевая нагрузка не должна превышать 11 Н. Согласно ГОСТ Р 50581 минимальный крутящий момент на разрыв кортикальных и

спонгиозных винтов варьируется от 0,2 до 6,2 Н·м в зависимости от типа винта (табл. 2.2) [124].

Таблица 2.2 – Минимальный крутящий момент на разрыв [124]

Код и номинальный диаметр резьбы шурупа, соответствующего ГОСТ Р 50582	Минимальный крутящий момент на разрыв Н·м
НА 1,5	0,2
НА 2,0	0,35
НА 2,7	1,0
НА 3,5	2,3
НА 4	4,0
НА 4,5	4,4
НА 5	5,5
НВ 4	1,3
НВ 6,5	6,2

Поэтому затяжка винта осуществлялась с моментом не менее 6 Н·м (M_1). При выкручивании винта фиксировали крутящий момент при его страгивании (M_2), затем высчитывали относительное изменение (Δ , %) крутящих моментов при вкручивании и выкручивании винта по следующей формуле:

$$|\Delta| = |(M_1 - M_2)| / M_1 \times 100\% \quad (2.1).$$

Часть брусков с пластинами и винтами погружали в раствор Рингера (0,9-% водный раствор NaCl), имитирующий среду человеческого организма, в условиях естественной аэрации при комнатной температуре на 30 суток. После выдержки в растворе также измерялся момент при выкручивании винтов.

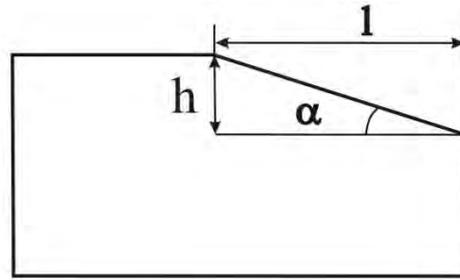


Рисунок 2.1 – Схема образца с косым шлифом



а)

б)

Рисунок 2.2 – Испытуемые винты, вкрученные в титановую пластину (а) и через отверстия пластины в деревянный брус (б)

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики. Величины абсолютной и относительной погрешностей измерений по основным методам исследования, рассчитывались с доверительной вероятностью $\alpha=0,95$, приведены в таблице 2.3. В том случае, если ошибка метода зависит от погрешности прибора, то для него в таблице приведена абсолютная погрешность, а если ошибка метода зависит от абсолютной величины измеряемого параметра – относительная погрешность.

Таблица 2.3 Абсолютная и относительная погрешности измерений

Измеряемая величина	Условное обозначение	Абсолютная погрешность	Относительная погрешность, %
Температура нагрева	t_n	5°C	–
Скорость охлаждения	v^o	–	7
Период кристаллической решетки, нм	$a_{\alpha}, c_{\alpha}, a_{\beta}$	–	0,01
Размер структурных составляющих, мкм	$a_{\alpha}, b_{\alpha}, d_{\beta}$	0,05 мкм	
Твердость по Роквеллу	HRC	0,2ед. HRC	2
Крутящий момент	M	–	±2%

Глава III Влияние вакуумной ионно-плазменной обработки на структуру и свойства образцов и изделий из титанового сплава ВТ6

В современной медицине для хирургического лечения переломов костей различной степени сложности нашли широкое применение медицинские изделия для погружного остеосинтеза. В частности, используются устройства из титановых сплавов, конструкции которых включают пластины и фиксирующие винты для хирургической репозиции костных отломков непосредственно в зоне перелома костей. Благодаря своей конструкции и биомеханическим характеристикам такие устройства обеспечивают стабильную фиксацию отломков в правильном положении с сохранением функциональной оси сегмента, стабилизацию зоны перелома до полного сращения.

Успешное применение конструкций из титановых пластин во многом зависит от эффективности и стабильности фиксации их к кости, что в свою очередь определяется материалом и свойствами винтов. Во избежание развития контактной коррозии для изготовления винтов применяют одноимённый с пластиной материал. Однако, как показывает хирургическая практика, существует необходимость в повышении прочности головок титановых винтов, которые ломаются при повторной операции по удалению металлической конструкции после заживания перелома.

3.1. Влияние температуры нагрева, времени выдержки и содержания азота на структуру модифицированной поверхности сплава ВТ6

Как показали ранее проведённые исследования [115,116], одним из эффективных способов повышения износостойкости сплавов на основе титана является модифицирование их поверхности азотом при вакуумной ионно-плазменной обработке.

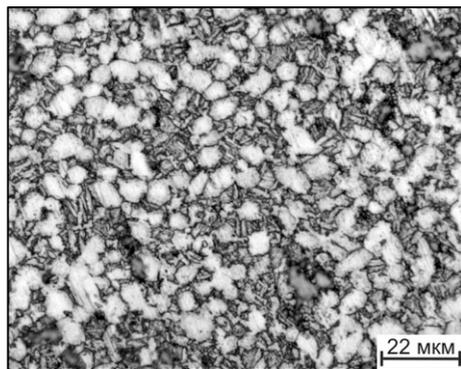
На первом этапе работы было изучено влияние режимов вакуумной ионно-плазменной обработки на структуру и свойства поверхности образцов

из сплава ВТ6. Микроструктура образцов в исходном состоянии представлена на рис. 3.1. Она представлена α и β фазами с преобладающей долей α -фазы полиэдрической формы (рис. 3.1 а).

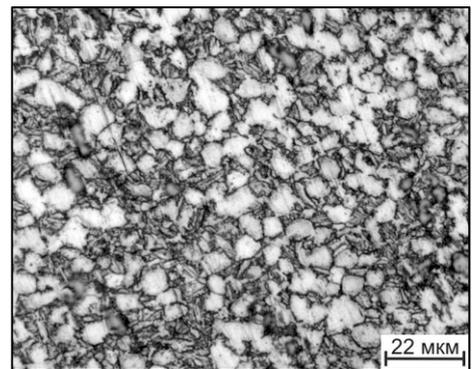
На следующем этапе были изучены изменение микротвердости поверхности и глубины азотированного слоя в зависимости от режима вакуумной ионно-плазменной обработки. Под воздействием газовой и металлической плазмы происходят структурные изменения поверхностного слоя, которые определяют конечный комплекс создаваемых эксплуатационных свойств [127]. Поверхностное упрочнение достигается посредством насыщения приповерхностных слоев ионами азота N^+ , образованных в плазме разряда, вследствие чего на поверхности изделий из титановых сплавов формируется слой, состоящий из нитридной зоны и расположенной под ней диффузионной зоны [111].

Исследование проводилось на «образцах-свидетелях», вырезанных из прутка сплава ВТ6 диаметром 20 мм. Режимы обработки выбирались на основании ранее проведенных исследований [170]. Предварительно образцы были отполированы до достижения параметра шероховатости $R_a = 0,06$ мкм. Полированное состояние позволяет проводить наиболее эффективную очистку поверхности изделий перед осуществлением вакуумной ионно-плазменной обработки [127].

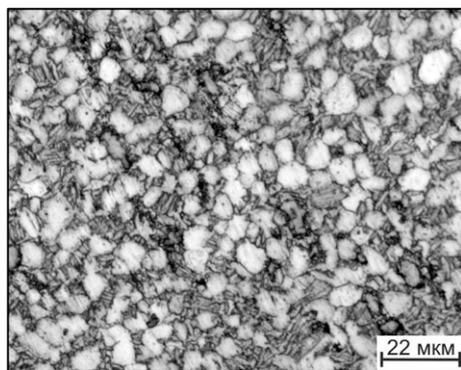
Было использовано три разных способа обработки образцов: 1) модифицирование поверхностного слоя, вакуумным-ионно-плазменным азотированием при температуре 580°C в течение 40 минут; 2) нанесение покрытия TiN, при температуре 400°C в течение 30 минут; 3) комбинация двух способов: модифицирование поверхностного слоя и затем нанесение покрытие TiN. Данные процессы позволяют изменять свойства как исходного материала за счет формирования модифицированного слоя, так и создаваемого композита металл-покрытие в результате нанесения указанного покрытия [185].



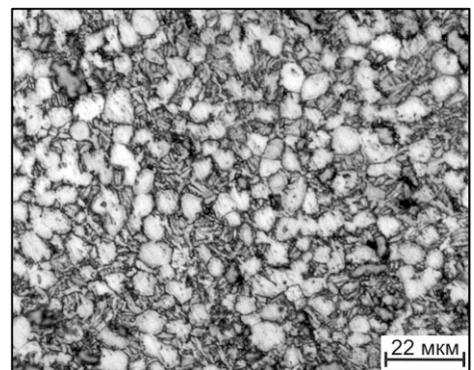
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.1 – Структура образцов из сплава ВТ6 в исходном состоянии (а), после азотирования (б), нанесения нитрида (в), и азотирования + нитрид (г)

Наиболее высокие значения твердости наблюдаются в приповерхностной области в нитридной зоне. Уменьшение концентрации азота в твердом растворе по мере удаления от нитридного слоя вглубь материала приводит к снижению твердости по глубине диффузионной зоны.

Микротвердость образцов сплава ВТ6 в исходном полированном состоянии составляет 3600 МПа (табл. 3.1). После вакуумного ионно-плазменного азотирования (ВИПА) микротвердость поверхности увеличивается примерно в 2 раза и составляет 6300 МПа. Повышение твердости поверхности обусловлено формированием твердого раствора внедрения азота в α фазу [111, 57]. Нанесение нитрида титана на поверхность образца непосредственно после полировки приводит к повышению микротвердости поверхности в 3 раза по сравнению с исходным состоянием – до 11600 МПа (табл. 3.1). Проведение предварительного вакуумного ионно-плазменного азотирования перед нанесением нитрида не влияет на показатели микротвердости, так как поверхностный слой в этом случае также состоит из твердого моонитрида TiN ($HV_{0,05} = 11200$ МПа). Анализ структур поверхности показал, что она при вакуумном ионно-плазменном азотировании является плотной и бездефектной (рис. 3.2 б). Конденсационное нанесение нитрида TiN после ВИПА приводит к образованию на поверхности дефектов в виде кратеров и капельной фазы (рис. 3.2 в, г). Капельная фаза формируется в потоке титано-азотной плазмы. При осаждении на поверхность вокруг капельной фазы образуется кратер [127].

Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что сплав в исходном состоянии содержит α и β фазы (рис 3.3). Азотирование при температуре 580°C приводит к появлению на дифрактограммах отражений от ϵ (Ti₂N) – нитрида (рис. 3.3, б). Несмотря на то, что отражений от δ (TiN) – нитрида обнаружено не обнаружено, но слабый золотистый оттенок образцов свидетельствует о его присутствии нанометрической толщины.

Нанесение нитрида титана при 400 °С приводит к появлению на дифрактограммах отчётливых линий δ – фазы (TiN) и увеличению интенсивности дифракционных максимумов ε – нитрида (Ti₂N) (рис. 3.3, в).

Проведение вначале азотирования, а затем нанесение нитрида титана принципиально не изменяет дифракционной картины, и она практически идентична с дифрактограммой от образца с нитридным покрытием (рис. 3.3, г)

Таблица 3.1 – Микротвердость поверхности образцов из сплава ВТ6 в зависимости от режимов вакуумной ионно-плазменной обработки

Способ модифицирования поверхности	HV _{0,05} , МПа
Исходное полированное состояние	3600
Нанесение нитрида титана	11600
Азотирование	6300
Азотирование + нанесение нитрида титана	11200

Для оценки глубины проникновения азота был использован метод измерения микротвердости на «косых» шлифах. По результатам измерений были построены графики распределения значений микротвердости образцов по глубине (рис. 3.4). По усреднению полученных значений твердости строилась кривая распределения, с помощью которой судили о глубине модифицированного слоя.

Вакуумное ионно-плазменное азотирование приводит к формированию модифицированного слоя глубиной 150 мкм. Максимальная твердость наблюдается у поверхности, которая плавно уменьшается при удалении от нее, что свидетельствует об уменьшении концентрации азота в твердом растворе (рис. 3.4 а).

Для образца, на поверхность которого производилось осаждение нитрида после азотирования, в отличие от образца после ВИПА характерно

наличие нитридной зоны с глубиной около 2 мкм, о чем можно судить по неизменным значениям твёрдости. Далее, как и в предыдущем случае, идёт монотонной снижение твёрдости при удалении от поверхности вглубь образца. Глубина преобразованного слоя с повышенной твёрдостью составляет также 150 мкм, как и после азотирования (рис 3.4 б)

Принципиально другой ход кривой изменения твердости наблюдается после нанесения нитридного покрытия (рис. 3.4 в).

Для нитрида титана характерны высокие значения твёрдости, которые резко снижаются при удалении от поверхности и на глубине всего 20 мкм они уже соответствуют значениям твердости основного металла.

В зависимости от применяемого вида поверхностной обработки изменяется и микрогеометрия поверхности (табл. 3.2). В исходном полированном состоянии шероховатость не превышает значения $R_a = 0,06$ мкм. Азотирование практически не оказывает влияния на микрогеометрию поверхности – значение шероховатости увеличивается всего на 0,01 мкм до $R_a = 0,07$ мкм. После нанесения нитрида титана шероховатость поверхности возрастает более чем в 3 раза до $R_a = 0,20$ мкм (табл. 3.2) из-за наличия на поверхности капельной фазы (см. рис. 3.3).

Таблица 3.2 – Шероховатость поверхности образцов прутка из сплава ВТ6 в зависимости от режимов вакуумной ионно-плазменной обработки

Обработка поверхности	R_a , мкм
Исходное состояние (полировка)	0,06
Полировка + нанесение покрытия TiN	0,19
Полировка + азотирование	0,07
Полировка + азотирование + нанесение покрытия TiN	0,20

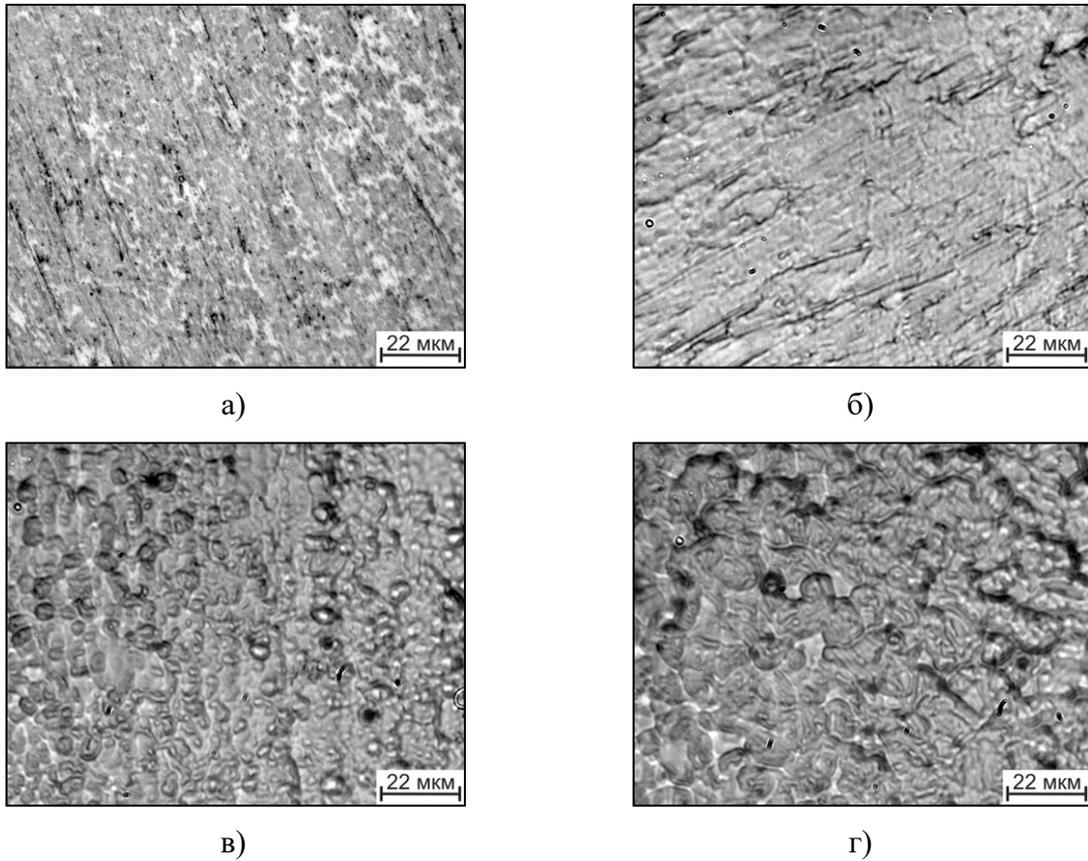


Рисунок 3.2 – Микроструктура поверхности образцов из сплава ВТ6 после различных режимов вакуумной ионно-плазменной обработки: в исходном полированном состоянии (а); после азотирования (б); азотирования + нанесения покрытия TiN (в); нанесения покрытия TiN (г)

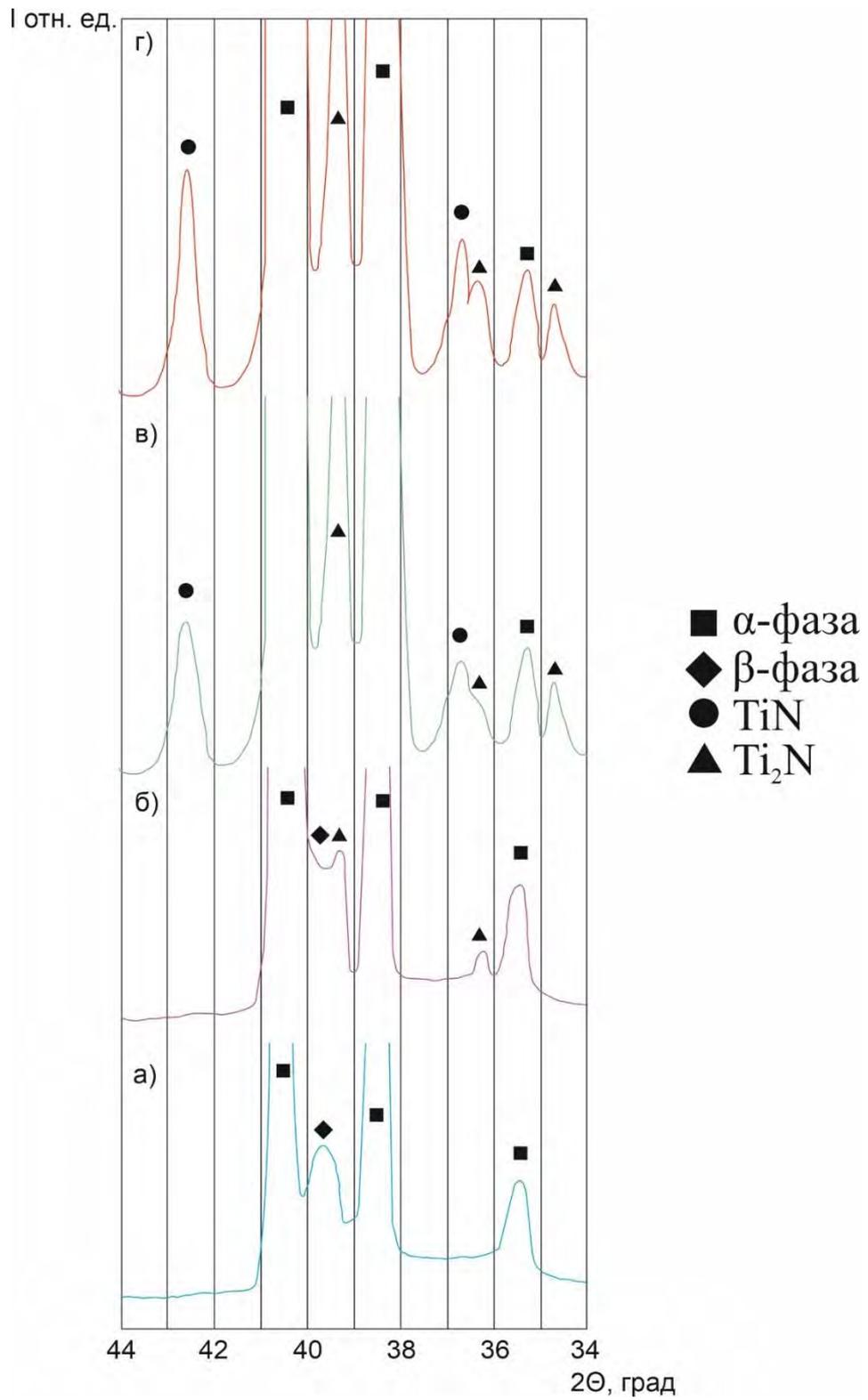
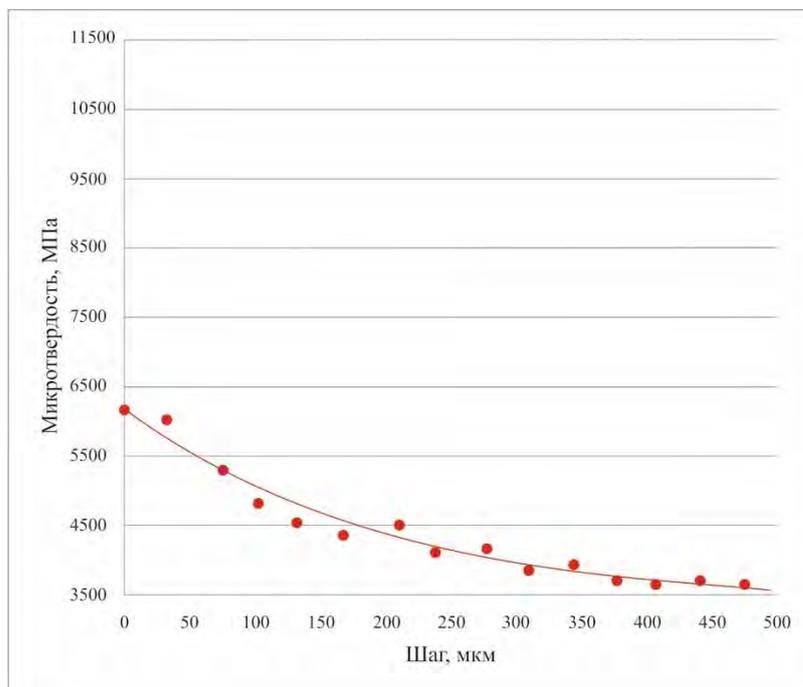
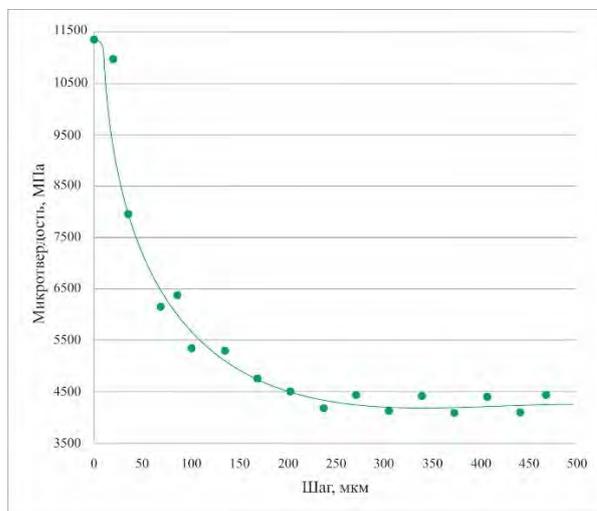


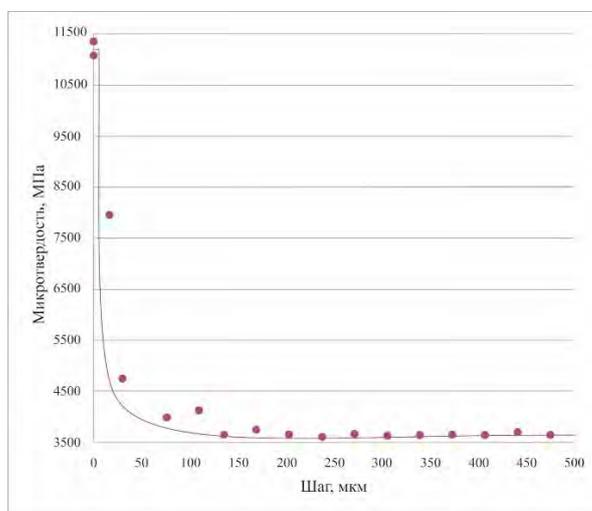
Рисунок 3.3 – Участки дифрактограмм образцов из сплава VT6 после различных режимов вакуумной ионно-плазменной обработки: а) исходное состояние; б) азотирование; в) покрытие TiN; г) азотирование + нанесение покрытия TiN



а)



б)



в)

Рисунок 3.4 – Изменение значений микротвердости по глубине азотированного слоя образца из сплава ВТ6 после обработки поверхности: а) полировка + ВИПА; б) полировка + ВИПА + нанесение покрытия TiN; в) нанесение покрытия TiN

На заключительном этапе работы была исследована объёмная структура образцов после различной вакуумной ионно-плазменной обработки. В процессе азотирования изделия подвергаются нагреву до 600°C, что соответствует температуре неполного отжига для ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов, применяющегося для уменьшения остаточных напряжений после предшествующей механической обработки [129]. Исследования показали, что после обработки практически никаких изменений в структуре не происходит: она остаётся двухфазной и частицы α -фазы имеют глобулярную морфологию (рис. 3.1 б). Нанесение нитридного покрытия и комбинирование азотирования с нанесением нитрида также не оказывает влияние на объёмную структуру образцов из сплава ВТ6 (рис. 3.1 в, г)

Таким образом, проведенные исследования показали, что вакуумная ионно-плазменная обработка не приводит к изменениям объёмной (внутренней) структуры образцов, но способствует повышению твердости поверхности почти в 2 раза за счет формирования азотированного слоя, состоящего из тонкого слоя TiN, Ti₂N и твердого раствора внедрения азота в α и β фазах, а наличие на поверхности слоя нитрида титана TiN повышает её микротвердость в 3 раза по сравнению с исходным (необработанным) состоянием. Если азотирование практически не изменяет шероховатость поверхности, нанесение нитрида на поверхность меняет ее микрогеометрию и увеличивает показатель шероховатости.

3.2. Влияние структуры поверхности на значения крутящего момента кортикальных винтов из сплава ВТ6

Одной из проблем, с которой сталкиваются врачи в хирургической практике при использовании титановых винтов в конструкции для накостного остеосинтеза, является невысокая износостойкость головок винтов при их выкручивании из отверстий накостной пластины при её удалении. Это связано с воздействием так называемого эффекта «холодной сварки». Это обусловлено тем, что в процессе закручивания винта возможно нарушение целостности окисной плёнки и протекание реакции взаимодействия, вследствие высокой химической активности титана. Нередки случаи, когда происходит отламывание или разрушение головки винта при его выкручивании из отверстия пластины в процессе операции по изъятию конструкции накостного остеосинтеза после необходимого срока залечивания перелома.

Поэтому на следующем этапе работы было исследовано влияние состояния поверхности кортикальных винтов типа НА 4 из титанового сплава ВТ6, после различных видов обработки на изменение крутящего момента при вкручивании и выкручивании их в отверстия пластин и в деревянный брусок, имитирующий кортикальную структуру кости.

Так как в России отсутствует какая-либо нормативная документация для такого рода испытаний, за основу брали ГОСТ Р 50581 [124], который устанавливает методы испытаний на кручение для определения разрывающего крутящего момента и угла поворота до разрушения металлического костного винта, а также стандарт американской международной организации по испытаниям и материалам ASTM F543-13, в котором помимо испытаний, указанных в российском стандарте, приводится методика определения крутящего момента при вкручивании и удалении винтов [125]. Однако в данных нормативных документах не приводятся какие-либо регламентирующие показатели для крутящих моментов при контакте винта с пластиной для остеосинтеза. Основываясь на значениях минимального крутящего момента на разрыв для разных типов винтов, указанных в

стандартах, для затяжки исследуемых винтов в отверстия пластин прилагали крутящий момент 10 Н·м.

Вначале исследовали изменение крутящего момента при вкручивании и выкручивании тела винта в деревянный брусок напрямую без использования пластины. Так как винт не является самонарезающим, то в бруске предварительно были сделаны отверстия под диаметр резьбы винтов. При испытании использовали винты с исходным состоянием поверхности.

Результаты испытаний показали, что крутящий момент при затяжке и страгивании винта при вкручивании и выкручивании его непосредственно в деревянный брусок составляет 0,09 Н·м, что на порядок меньше указанных в стандартах минимальных значениях крутящего момента на разрыв для кортикальных винтов наименьшего размера – 0,2 Н·м [124, 125]. Поэтому при испытаниях с пластиной пренебрегали вкладом крутящего момента при вкручивании тела винта в деревянный брусок.

На следующем этапе работы были проведены исследования по изучению изменения крутящего момента при вкручивании и выкручивании винтов из сплава ВТ6 в отверстия пластины и деревянный брусок. Для этого использовались винты в исходном состоянии и после различных видов обработки.

Обработке подвергались только поверхность головок винтов. Внешний вид винтов после обработки представлен на рис. 3.5.

Испытания проводились на трех винтах после каждого вида обработки, а также с исходным состоянием поверхности головок. Одна часть винтов испытывалась в обычных условиях (в воздушной среде), когда выкручивание производилось сразу после вкручивания винтов в пластину и брусок и фиксации крутящего момента при затягивании. Другая часть винтов после вкручивания погружалась в 0,9% раствор NaCl, имитирующий физиологические жидкости организма на 30 суток.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.5 – Кортикальные винты для на костного остеосинтеза: в исходном состоянии (а) и после азотирования (б); азотирования + покрытие TiN (в); и покрытие TiN (г)

По полученным результатам измерений определяли относительное изменение крутящего момента при выкручивании, и полученные значения усредняли (табл. 3.3 и 3.4).

Результаты испытаний, проведенные на воздухе, показали, что страгивание винтов с необработанной поверхностью головок при выкручивании из пластины производилось с бóльшим усилием, чем при затягивании – крутящий момент увеличился был выше в среднем ~ на 4% (табл. 3.3).

Обработка поверхности головок приводит к уменьшению крутящего момента при выкручивании на 12% и 8% для азотированных винтов и с нитридным покрытием, соответственно (табл. 3.3). Разницу между полученными значениями можно объяснить отличием шероховатости поверхности с нитридом и азотированной поверхности (см. п. 3.1).

После выдерживания в 0,9% растворе NaCl в течение 30 суток наибольшую разницу крутящих моментов при вкручивании и выкручивании показали винты, на головки которых наносили нитрид титана – 27% и 26% для винтов с покрытием TiN и предварительно азотированных, соответственно (табл. 3.4). Вакуумное ионно-плазменное азотирование головок винтов также приводит к снижению крутящего момента на 18,5%.

При испытании винтов с необработанной поверхностью головок изменение крутящего момента оказалось наименьшим – 10,2% (табл. 3.4).

Таким образом, уменьшение крутящего момента при выкручивании винтов свидетельствует об уменьшении физико-химического контакта их поверхности с резьбовыми отверстиями в пластинах.

Осмотр винтов после всех испытаний показал наличие следов износа между витками резьбы (рис. 3.6 и 3.7). Также резьба на головках винтов подверглась частичной деформации, причем больше деформированных витков наблюдается у азотированных винтов и необработанных (рис. 3.6 б, в и 3.7 а, б).

Таблица 3.3 – Значения крутящего момента при вкручивании и выкручивании винтов в отверстия пластин и деревянный брусок в воздушной среде в зависимости от обработки поверхности головок

Вид обработки поверхности головок винтов	№ образца	M_1^* , Н·м	M_2^* , Н·м	$ \Delta $, %
Без обработки	1	6,09	6,56	7,7
	2	6,11	6,26	2,5
	3	6,10	6,20	1,6
	$\Sigma_{ср.}$	6,10	6,34	3,9
Покрытие TiN	1	6,08	5,75	5,4
	2	6,10	5,91	3,1
	3	6,11	5,18	15,2
	$\Sigma_{ср.}$	6,10	5,61	8,0
Азотирование	1	6,07	5,70	6,1
	2	6,12	5,23	14,5
	3	6,04	5,07	16,1
	$\Sigma_{ср.}$	6,08	5,33	12,3
Азотирование + покрытие TiN	1	6,13	5,89	3,9
	2	6,05	5,12	15,4
	3	6,13	5,72	6,7
	$\Sigma_{ср.}$	6,10	5,58	8,5

* M_1 – крутящий момент при затягивании винта в отверстия пластины; M_2 – крутящий момент при страгивании винта в процессе выкручивания из пластины

Таблица 3.4 – Значения крутящего момента при вкручивании и выкручивании винтов в отверстия пластин и деревянный брусок после выдерживания конструкции в течение 30 суток в растворе 0,9% NaCl в зависимости от обработки поверхности головок

Вид обработки поверхности головок винтов	№ образца	M ₁ , Н·м	M ₂ , Н·м	Δ , %
Без обработки	1	6,04	5,17	14,4
	2	6,02	5,52	8,3
	3	6,14	5,66	7,8
	$\Sigma_{cp.}$	6,07	5,45	10,2
Покрытие TiN	1	6,02	3,84	36,2
	2	6,01	4,58	23,8
	3	6,02	4,73	21,4
	$\Sigma_{cp.}$	6,02	4,38	27,2
Азотирование	1	6,12	5,10	16,7
	2	6,02	4,83	19,8
	3	6,03	4,90	18,7
	$\Sigma_{cp.}$	6,06	4,94	18,5
Азотирование + покрытие TiN	1	6,13	4,65	24,1
	2	6,00	4,37	27,2
	3	6,02	4,39	27,1
	$\Sigma_{cp.}$	6,05	4,47	26,1



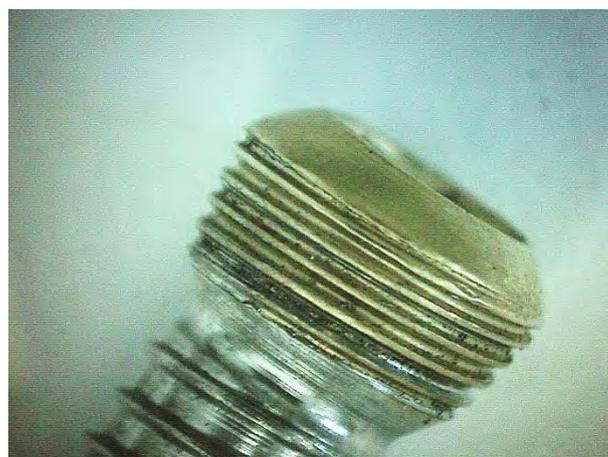
а)



б)



в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.6 – Внешний вид головок винтов с различным видом обработки поверхности после испытаний на вкручивание и выкручивание в титановую пластину в воздушной среде (x8): до (а, в) и после (б, г, д, е) испытаний: исходное состояние (а, б), с покрытием TiN (в, г), азотирование (д), азотирование + покрытие TiN (е)

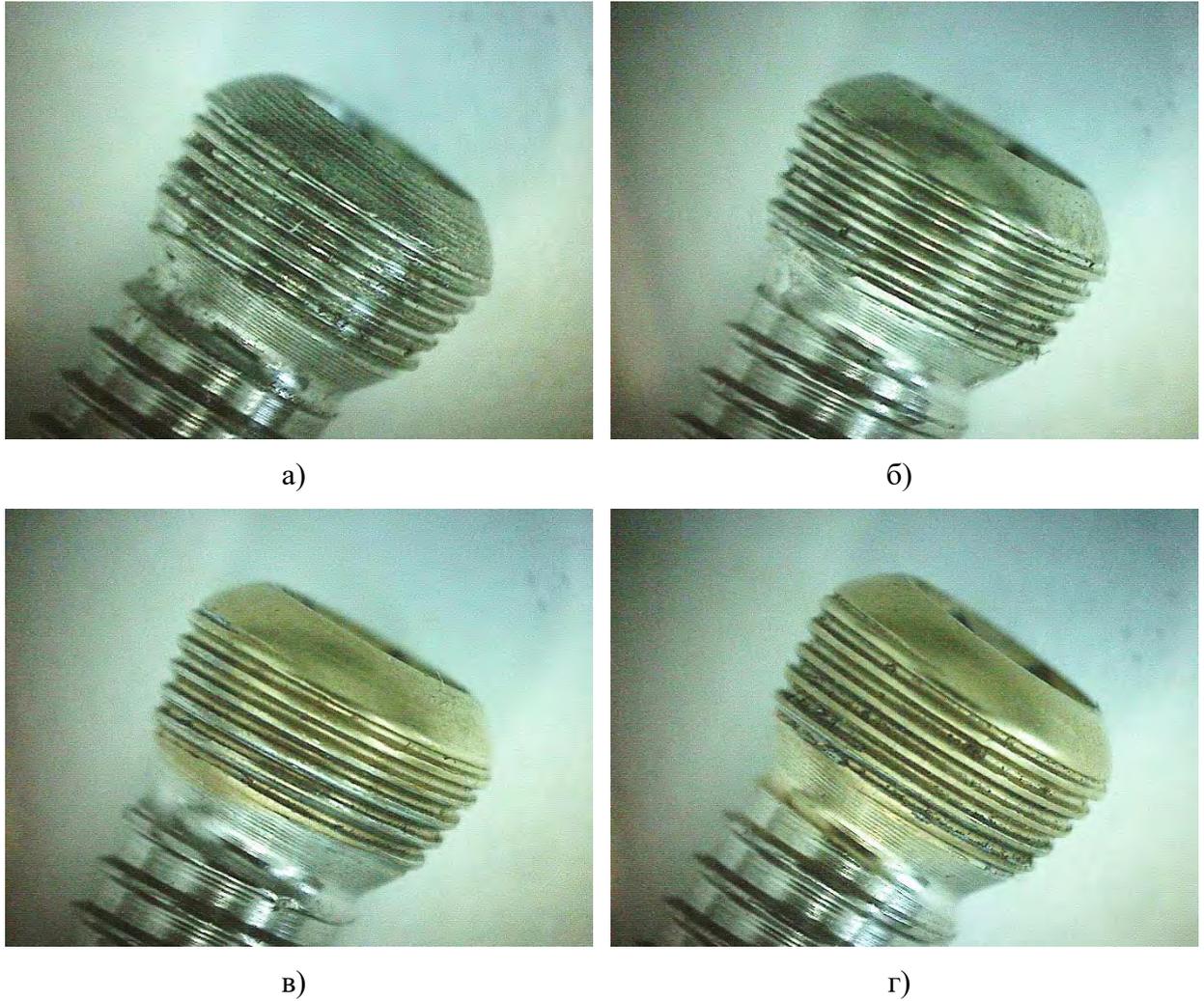


Рисунок 3.7 – Внешний вид головок винтов с различным состоянием поверхности, после испытаний на вкручивание и выкручивание в титановую пластину после выдерживания в течение 30 суток в растворе 0,9% NaCl (x8):

исходное состояние (а); азотирование (б);
азотирование + покрытие TiN (в); покрытие TiN(г)

Большее изменение крутящих моментов после выдерживания в растворе по сравнению с испытанием на воздухе объясняется, по-видимому, обусловлено различием сил трения в условиях воздушной и жидкой среды. Вероятно, раствор выступил в качестве смазочной жидкости при попадании в микроскопические щели при деформации резьбы винта и пластины.

Полученные результаты свидетельствуют о положительном влиянии поверхностной обработки головок винтов при их выкручивании из пластины для остеосинтеза – значения крутящего момента, а значит и прикладываемое усилие, снижаются, причем наиболее заметное снижение показывают винты, имеющие покрытие из нитрида титана, которое примерно на 30% меньше по сравнению с винтами с необработанной поверхностью. Это обусловлено увеличением твердости поверхности при нанесении нитрида, что способствует повышению сопротивления поверхности головок винтов пластическому деформированию при вкручивании в резьбовое отверстие пластины [129].

3.3. Влияние модифицирования поверхности на износостойкость головок эндопротезов тазобедренного сустава из титанового сплава Ti-6Al-4V до и после эксплуатации в организме человека

Имплантация, в частности эндопротезирование, является одним из самых эффективных и высокотехнологичных методов лечения травм и заболеваний опорно-двигательного аппарата и других систем человеческого организма. Однако вопрос об оптимальном выборе металлических материалов для изготовления имплантатов, в частности эндопротезов, до настоящего времени остается открытым и вызывает принципиальные дискуссии как среди медицинских работников, так среди разработчиков (технологов, материаловедов, конструкторов) и производителей. Биомеханика тазобедренного сустава делает его прекрасным объектом анализа, так как к материалам, применяемым для изготовления компонентов эндопротезов, предъявляются требования не только биологической и механической совместимости, но и высокого (десятки лет) ресурса работы в условиях циклических нагрузок и трения.

Одним из основных элементов эндопротеза тазобедренного сустава (ЭТС) является узел трения, состоящий из металлической головки, чаши и вкладыша из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Головка ЭТС должна иметь высокую твердость, износостойкость и низкий коэффициент трения.

Титановые сплавы находят преимущественное применение в конструкциях эндопротезов тазобедренных суставов в основном для бесцементной фиксации в силу своей высокой биологической инертности и совместимости с тканями человеческого организма. Однако по своим трибологическим характеристикам они значительно уступают кобальт-хромовым сплавам и керамическим материалам по причине высокой химической активности и слабого сцепления тонкого оксидного слоя с поверхностью. При трении в поверхностных слоях трущихся деталей происходит пластическая деформация материала и разрушение целостности оксидной защитной пленки, что приводит к химическому взаимодействию

титана с тканями организма человека и другими компонентами ЭТС, вызывая металлоз [129].

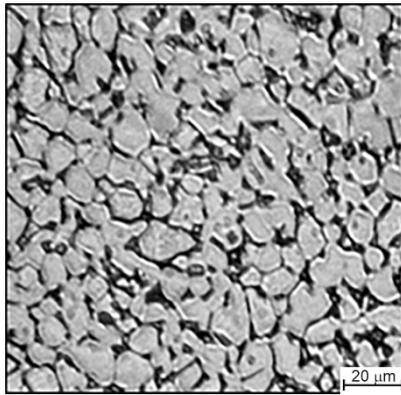
Склонность к налипанию на контактных поверхностях трущихся пар зависит от удельной нагрузки, температуры, скорости и величины относительного перемещения, шероховатости поверхности, окружающей среды и др.

Физическая сущность сильного износа при трении титана по полимерному материалу - сверхвысокомолекулярному полиэтилену, заключается в том, что, образовавшиеся частицы оксидной фазы проникают в поверхность полимера и играют роль абразива, усиливая взаимный износ пары трения.

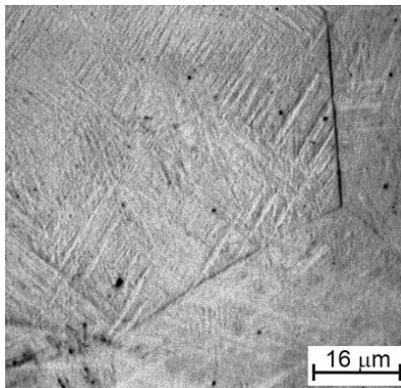
Как показали ранее проведенные исследования [57] для повышения износостойкости титановой шаровой головки вначале необходимо повысить её твердость до 37-39 ед. HRC, которая обеспечивает получение в процессе полировки требуемой чистоты поверхности (R_a) не более 0,03 мкм, а затем создать на поверхности модифицированный слой, прочно связанный с основой.

Высокую твердость на готовом изделии получали с использованием термоводородной обработки. Прутки из сплава ВТ6 в отожженном состоянии после горячей деформации имеют равновесную структуру с глобулярной морфологией частиц α - фазы (рис. 3.8а) и твердостью 30-32 ед. HRC. Введение в сплав 0,8 масс. % водорода при температуре 850°C позволяет получить после охлаждения до комнатной температуры практически однофазную β -структуру (рис.3.8б). При последующей дегазации в вакууме β -фаза становится нестабильной и инициируется $\beta \rightarrow \alpha$ превращение, а низкая температура вакуумного отжига (625°C) обеспечивает формирование дисперсной структуры (рис. 3.8в) с твердостью 37-39 ед. HRC [57].

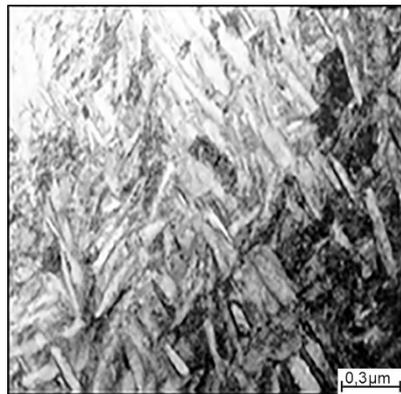
Образцы из сплава Ti-6Al-4V, обработанные по данному режиму ТВО, имеют высокую прочность (1200 МПа) и низкую пластичность ($\approx 3,5\%$). Однако эти значения являются удовлетворительными, так как головка



а)



б)



в)

Рис.3.8 Структура шаровой головки из Ti-6Al-4V в исходном состоянии (а), после наводораживающего отжига (б) и вакуумного отжига (в)

эндопротеза является конструктивным элементом тазобедренного сустава, который не испытывает нагрузок, требующих высокого запаса пластичности.

Головки с высокой твердостью затем были отполированы до чистоты поверхности $Ra=0,02$ мкм и подвергнуты вакуумному ионно-плазменному азотированию при температуре 580°C . Общее время процесса не превышало 40 минут. В связи с тем, что температура финишной обработки ниже температуры вакуумного отжига никаких существенных изменений в объёмной структуре шаровых головок не наблюдалось, а чистота поверхности понизилась всего на $0,01$ мкм.

На шаровых головках определяли глубину упрочнённого азотом поверхностного модифицированного слоя. Проведённые исследования показали, что на поверхности значение твёрдости составило 5200 МПа. С удалением от поверхности твёрдость монотонно снижается и на расстоянии 150 мкм от поверхности достигает значения 3900 МПа и далее практически не изменяется. Таким образом, глубина модифицированного азотом слоя составила 150 мкм (рис. 3.9) Примерно в тех же точках, где проводились измерения микротвёрдости был определён и химический состав сплава (рис. 3.10.)

Было установлено, что на поверхности шаровой головки содержится около 20 масс. % азота, которое постепенно снижается и на расстоянии 150 мкм уже соответствует среднему содержанию в сплаве (рис.3.11). Таким образом, проведённые исследования показали, что повышенная микротвёрдость поверхностных слоёв шаровой головки обусловлена повышенным содержанием азота.

Проведённый рентгеноструктурный анализ показал (рис.3.12), что в приповерхностных слоях шаровой головки после вакуумного ионно-плазменного азотирования образуются δ (TiN) и ϵ (Ti₂N) нитриды титана, при этом периоды кристаллической решетки α -фазы остаются практически неизменными по сравнению с отожженным состоянием.

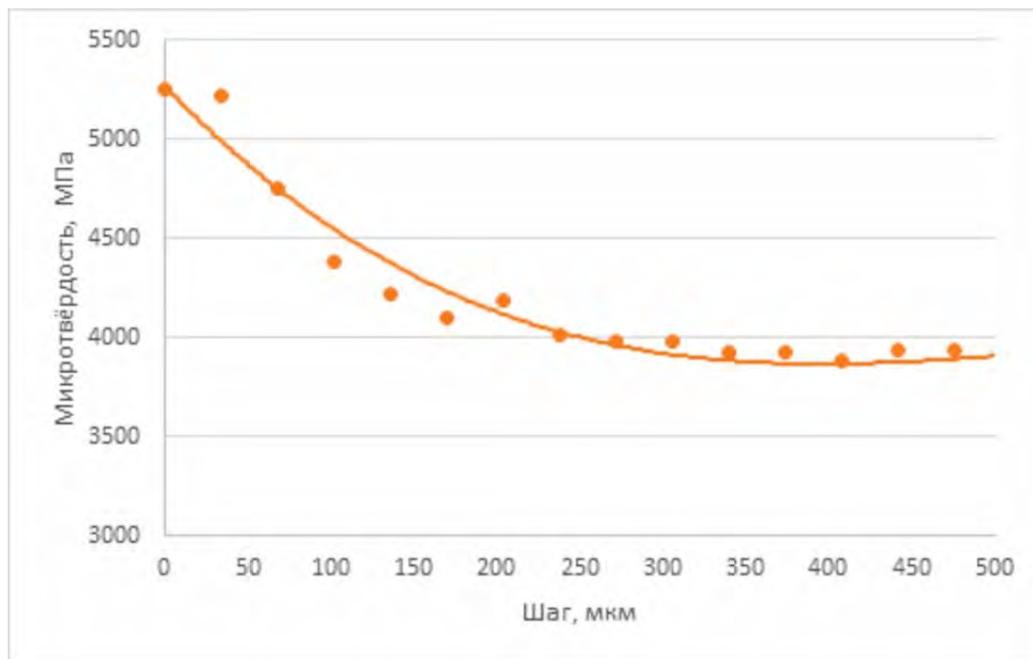


Рис.3.9. Распределение микротвёрдости по глубине азотированной шаровой головки из сплава ВТ6

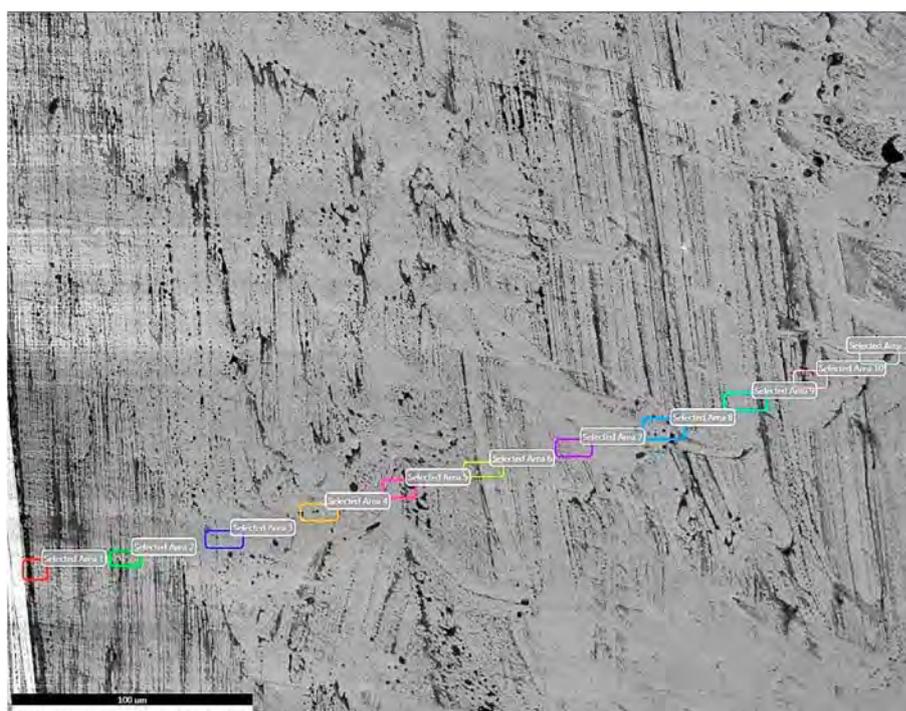


Рис.3.10 Места измерения химического состава вглубь от поверхности шаровой головки из титанового сплава ВТ6 после обработки

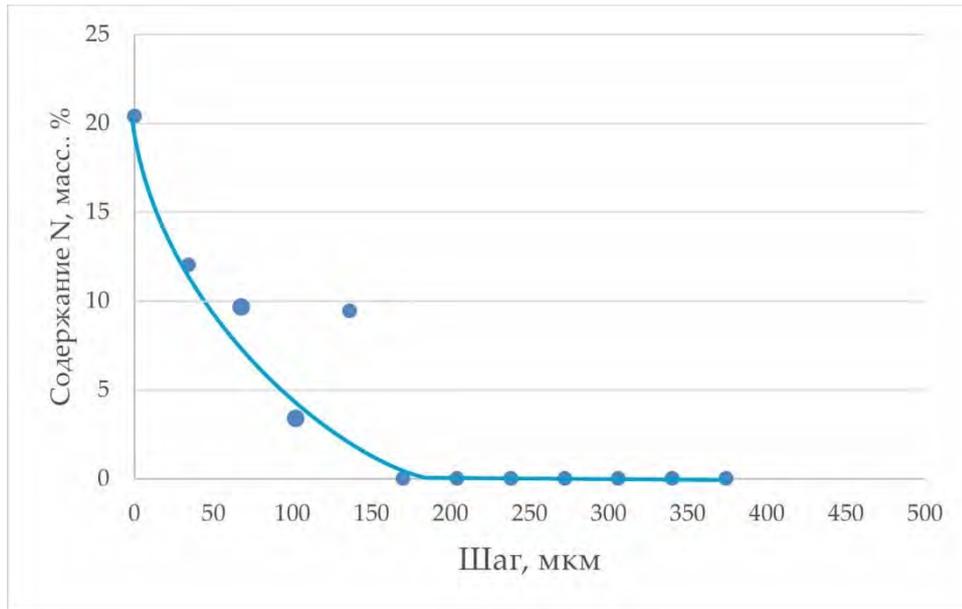


Рис.3.11 Распределение содержания азота по глубине азотированной шаровой головки из сплава Ti-6Al-4V

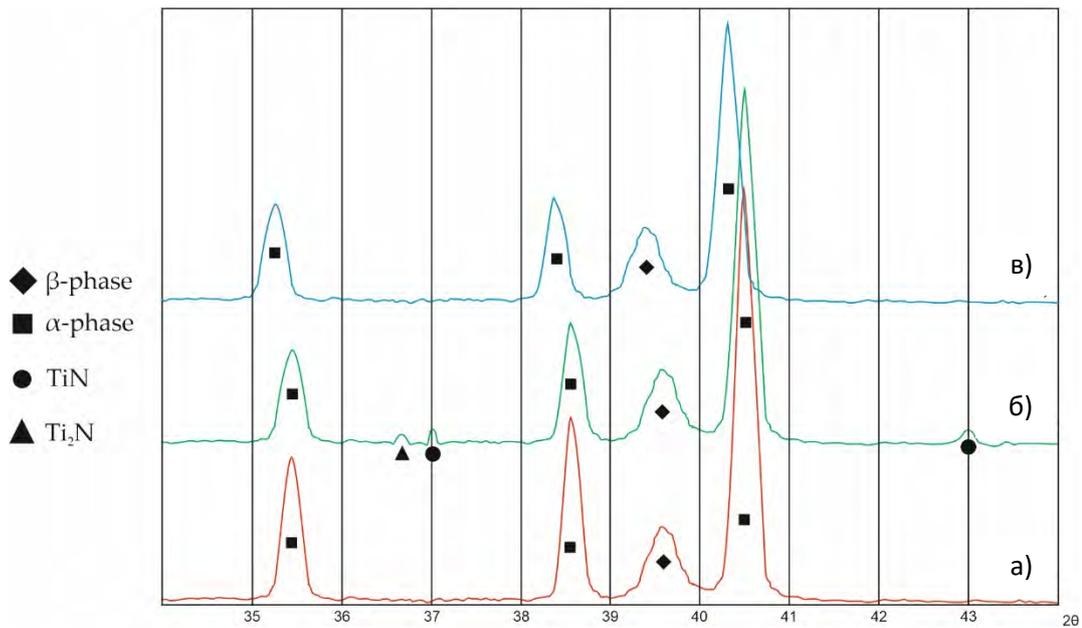


Рис.3.12 Дифрактограммы шаровых головок в отожженном состоянии (а), после термоводородной обработки и азотирования (б) и после 12 лет эксплуатации в организме человека (в)

На следующем этапе работы была определена износостойкость титановой шаровой головки после азотирования. Испытания по измерению крутящего момента в паре трения шаровая головка из сплава ВТ6 – вкладыш из сверхвысокомолекулярного полиэтилена в отсутствии смазки проводили при постоянной осевой нагрузке 2250 Н и частоте вращения 0,5 об/сек.

В процессе испытания записывалась диаграмма крутящего момента (рис.3.13), рассчитывался коэффициент трения по методике ГОСТ Р 52640, а также проводился визуальный осмотр пар трения на наличие следов износа головки и вкладыша.

Средний крутящий момент в процессе испытаний находился в пределах 1,0-1,8 Нм, значение коэффициента трения составило 0,04. На компонентах пары трения отсутствовали следы износа (рис.3.14 а).

В соответствии с ГОСТ Р 52640 если головка выдерживает 300 полных оборотов, то это обеспечивает долговечность узла трения не менее 10 лет.

Для сравнения была испытана шаровая головка без дополнительной обработки поверхности. В процессе испытания наблюдалось повышение температуры в зоне контакта до 75°C и увеличение коэффициента трения с 0,03 до 0,13. После окончания эксперимента на поверхности головки были отчётливо видны следы износа и продукты износа во вкладыше (рис. 3.14 б)

Таким образом, проведённые исследования показали, что поверхностное модифицирование титановой шаровой головки позволяет полностью исключить её износ при трении по вкладышу из сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

На следующем этапе работы была исследована шаровая головка, которая была ревизирована из человека после 12 лет эксплуатации. Визуальный осмотр головки и вкладыша показал отсутствие каких-либо следов износа. Однако было обнаружено изменение цвета головки. После азотирования головка имеет слабый золотистый оттенок, а извлечённая из человека головка она имела серебристый цвет (рис.3.15).

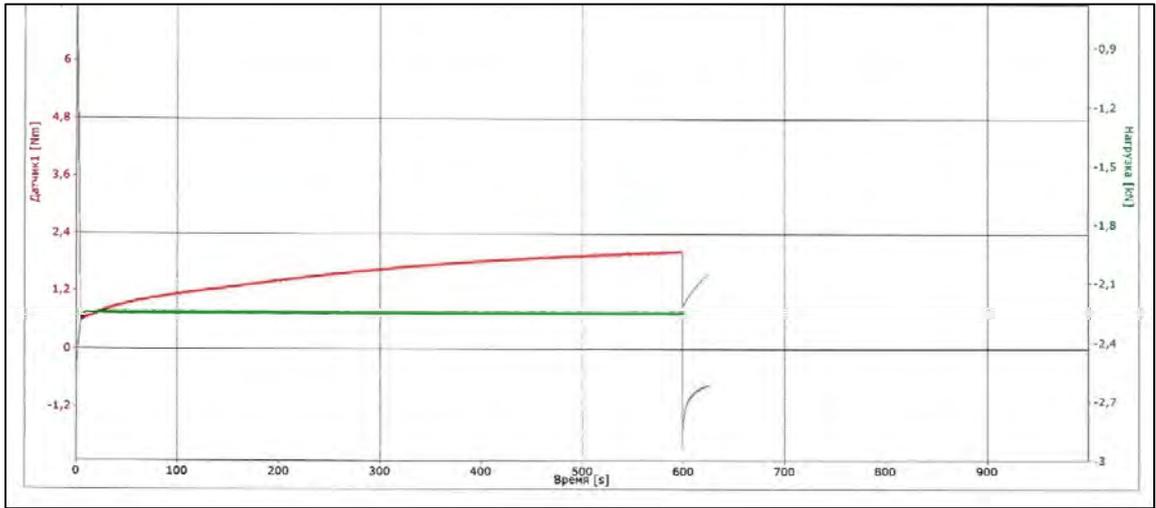
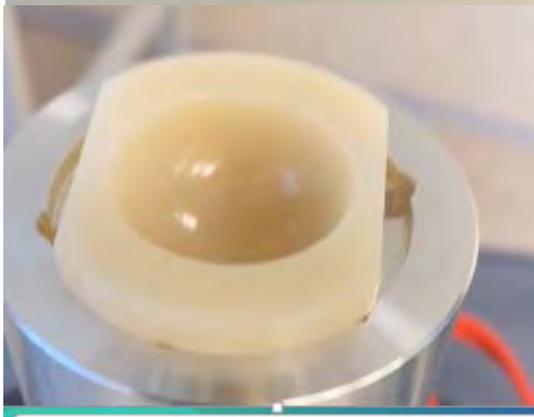
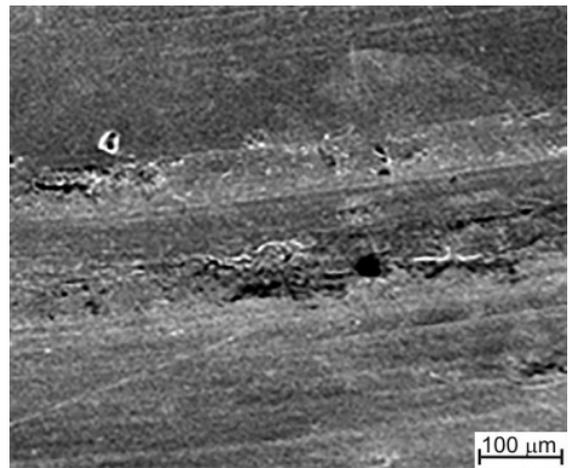


Рис.3.13 Диаграмма крутящего момента и нагрузки в узле трения шаровая головка из сплава Ti-6Al-4V с модифицированной поверхностью – вкладыш из сверхвысокомолекулярного полиэтилена



а)

б)

Рис.3.14 Внешний вид вкладышей из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и шаровых головок с модифицированной (а) и немодифицированной поверхностью (б) после испытаний на износ

Необходимо отметить, что при нахождении шаровых головок в воздушной атмосфере изменения их цвета и, соответственно, химического состава поверхности не происходило на протяжении примерно 20 лет наблюдений.

Проведённый микрорентгеноспектральный анализ с поверхности шаровой головки (рис.3.16) показал, что количество азота уменьшилось до 7,81 масс. %, т.е. в 2,5 раза, но было обнаружено присутствие кислорода в количестве 4,1 масс. % (рис.3.17).

На дифрактограммах отсутствовали отражения от ϵ (Ti_2N) и δ (TiN) нитридов титана, при этом период a кристаллической решётки α -фазы увеличился с 0,2926 нм (после азотирования) до 0,2938 (после эксплуатации), что, по-видимому, обусловлено перераспределением азота и образованием более протяжённого твёрдого раствора внедрения азота в α -титане. (рис.3.12) Уменьшение содержания азота в поверхностном слое привело к снижению микротвёрдости поверхности до 4400 МПа, но дальнейшее снижение твёрдости вглубь головки происходило более плавно, причем глубина этого слоя увеличилась почти в 2 раза (рис.3.18).

Таким образом, установлено, что в процессе эксплуатации шаровой головки в биологической среде происходит изменение химического состава модифицированного слоя. Для проверки стойкости такой шаровой головки к истиранию были проведены испытания по измерению крутящего момента в паре трения с вкладышем из сверхвысокомолекулярного полиэтилена по ГОСТ Р 52640.

Средний крутящий момент в процессе испытаний находился в пределах 1,3-2,0 Нм, что несколько выше значений, полученных при испытании шаровой головки после азотирования (рис.3.19), а значение коэффициента трения возросло с 0,04 до 0,05. Но что самое важное, на компонентах, как и в предыдущем случае, не было обнаружено никаких следов износа (рис.3.18).

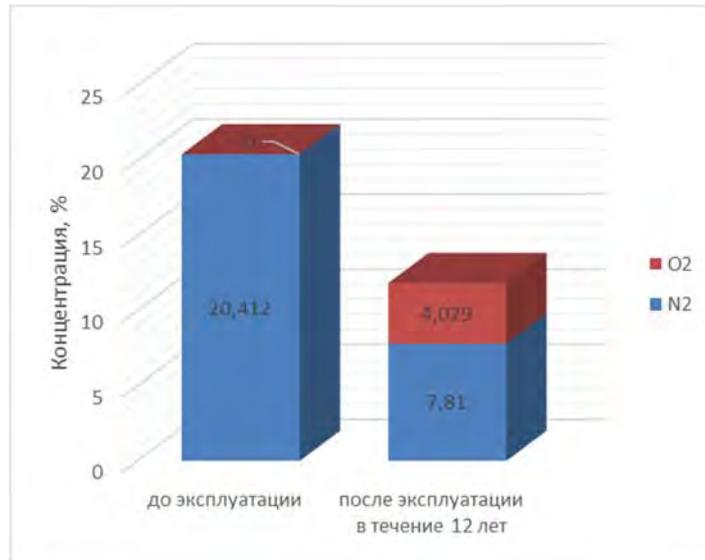


Рис. 3.17 Изменение содержания азота и кислорода на поверхности головок после 12 лет эксплуатации в организме человека

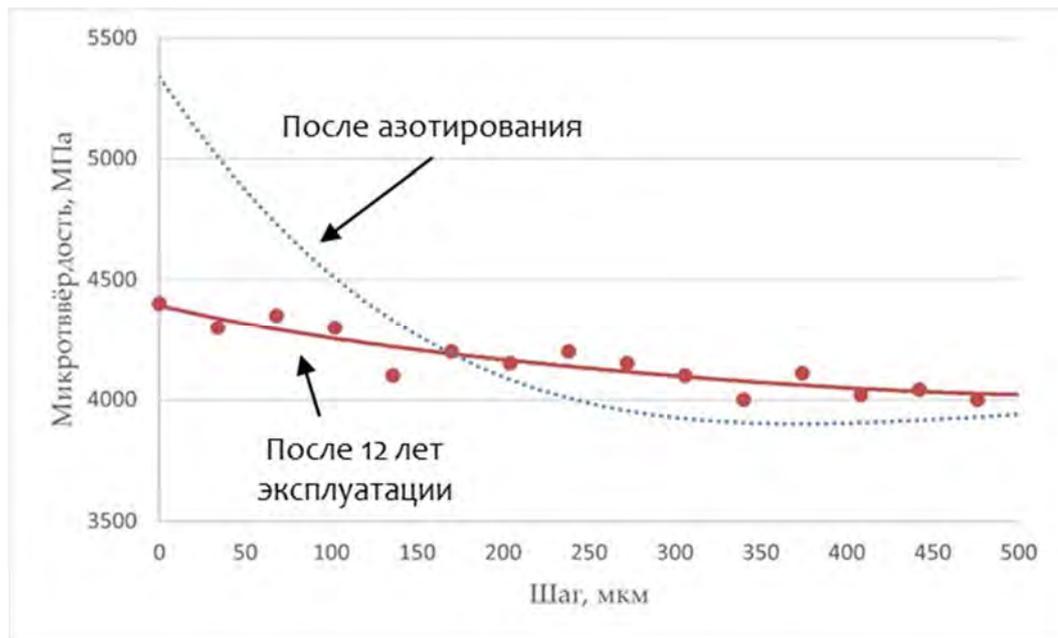


Рис.3.18 Распределение микротвердости по глубине азотированной шаровой головки после 12 лет эксплуатации в организме человека.

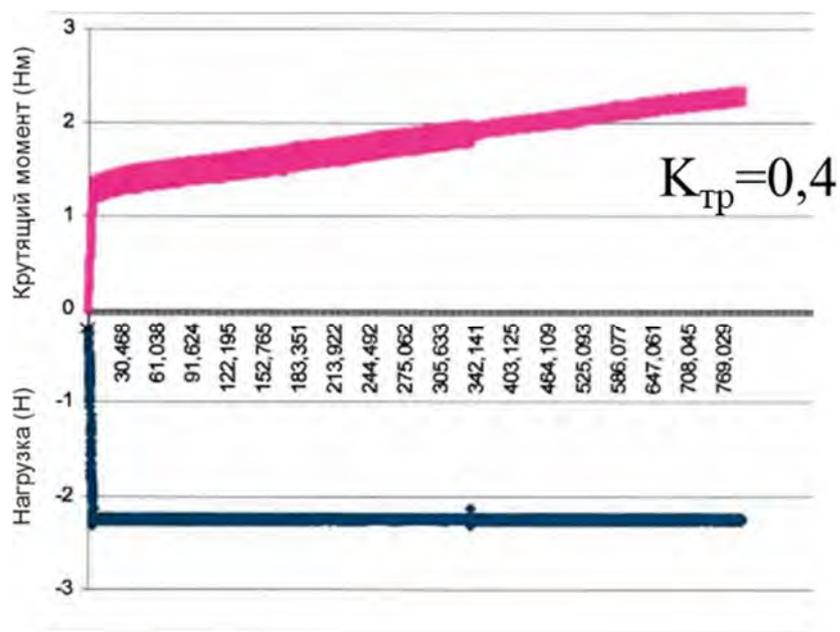


Рис.3.19 Диаграмма крутящего момента и нагрузки в узле трения шаровая головка из сплава ВТ6 с модифицированной поверхностью – вкладыш из сверхвысокомолекулярного полиэтилена отстоявшей 12 лет в организме человека

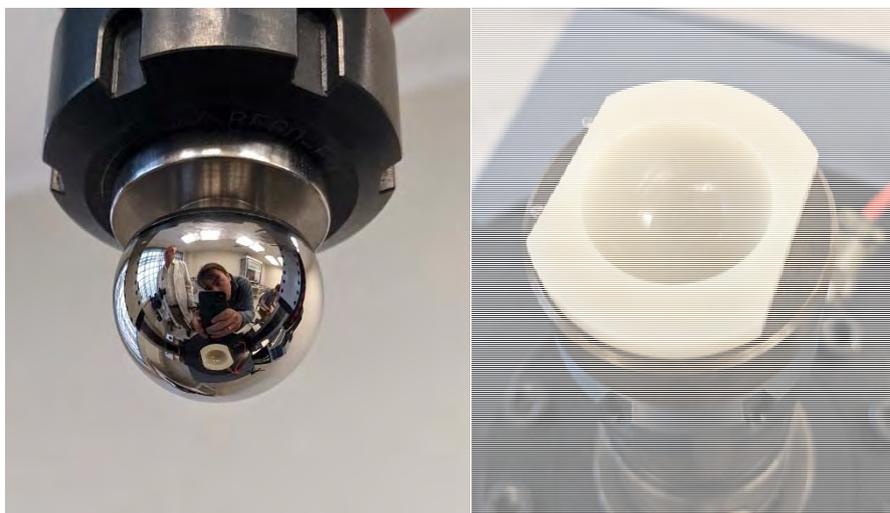


Рис.3.20 Внешний вид вкладыша и шаровой головки, отстоявшей 12 лет в организме человека, после испытаний на износ

Таким образом, суммарный срок безотказной работы шаровой головки из титанового сплава Ti-6Al-4V получается более 30 лет.

Изменение химического состава, а соответственно и цвета титановой шаровой головки в процессе длительной эксплуатации, по-видимому, связано с активацией процесса адсорбции кислорода в биологически активной среде в условиях механических контактных напряжений. Это обусловлено большим сродством титана к кислороду, чем к азоту, и большей стабильностью окислов титана [131]. Именно этим объясняется постепенное растворение ϵ (Ti_2N) и δ (TiN) нитридов титана и диффузии азота вглубь изделия. На поверхности формируется оксинитридная плёнка наноразмерной толщины, только в отличие от оксидной плёнки, она не только обеспечивает титану высокую коррозионную стойкость и биосовместимость, но и высокую силу сцепления, обеспечивающую высокую износостойкость титану в паре трения по сверхвысокомолекулярному полиэтилену [131].

Выводы по главе III

1. Показано, что вакуумное ионно-плазменное азотирование повышает микротвердость поверхности $HV_{0,05}$ образцов из сплава ВТ6 почти в 2 раза по сравнению с исходным состоянием (с 3600 МПа до 6900 МПа) за счет формирования твердых растворов азота α_N и β_N в приповерхностном слое. Нанесение нитрида титана TiN повышает микротвердость в 3 раза до 11600 МПа.

2. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование практически не оказывает влияния на шероховатость поверхности повышая её на 0,01 мкм, а нанесение нитрида – в 5 раз

3. Установлено, что вакуумная ионно-плазменная обработка поверхности головок винтов для остеосинтеза из сплава ВТ6 способствует уменьшению крутящего момента при выкручивании винта как в воздушной среде, так и после выдерживания конструкции в 0,9% растворе NaCl. Причем наиболее заметное снижение показывают винты, имеющие покрытие из нитрида титана – крутящий момент при страгивании уменьшается почти на треть по сравнению с крутящим моментом при затягивании винта в отверстие пластины.

4. Показано, что создание на поверхности головки из сплава ВТ6 модифицированного слоя, состоящего из нитрида титана нанометрической толщины, ϵ -фазы (Ti_2N) и твёрдого раствора внедрения азота в α – и β – фазы протяжённостью 150 мкм способствует повышению её износостойкости в паре трения со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом

5. Установлено, что в процессе эксплуатации эндопротеза тазобедренного сустава в организме человека происходит изменение химического состава модифицированного поверхностного слоя: растворение нитридов титана, диффузия азота вглубь изделия и формирование на поверхности оксинитридной нанометрической пленки.

6. Показано, что в отличие от оксидной плёнки наноразмерной толщины, которая не защищает титан от износа, оксинитридная плёнка сохраняет

высокую износостойкость, что подтверждено испытанием на долговечность работы шаровой головки после 12 лет её эксплуатации в организме человека.

Глава IV Влияние состояния поверхности на коррозионную стойкость металлических медицинских материалов

Известно, что коррозионная стойкость материала зависит от состояния поверхности: чем ниже её шероховатость, тем сопротивление коррозии выше [131]. Но не всегда экономически целесообразно, а иногда и технологически невозможно изготавливать изделия с шероховатостью, отвечающей полированному состоянию [131]. Поэтому в работе была проведена оценка влияния состояния поверхности на коррозионную стойкость нержавеющей стали, кобальтового и титанового сплавов, которые в основном применяются для изготовления медицинских изделий.

Для исследований были отобраны образцы из кобальтового сплава Co-Cr-Mo, титанового сплава и нержавеющей стали 316L. Поверхность образцов кобальтового сплава и стали была механически отполирована до $Ra = 0.02$, а титанового сплава – до $Ra = 0,09$. Более высокие значения шероховатости для титанового сплава связана с его физико-химическими свойствами. Вследствие высокой химической активности титана и низкой твёрдости в отожженном состоянии при полировке он «наволакивается» на поверхность и достигнуть высокую степень чистоты поверхности не представляется возможным. После формирования поверхности образцы промывали специальным раствором в ультразвуковой ванне, высушивали и помещали в эксикатор для того, чтобы исключить влияние атмосферной влаги, загрязнений и обеспечить одинаковые условия восстановления защитной пленки на поверхности образцов.

Проводили сравнительную оценку стационарных потенциалов ($E_{ст}$) и плотностей тока пассивного состояния ($i_{пас}$). Стационарный потенциал образцов из сплавов на основе кобальта Co-Cr-Mo, титана VT6 и стали 316L в полированном состоянии составил 50, -112 и 125 мВ, соответственно (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Значения стационарного потенциала ($E_{ст}$) и тока пассивного состояния ($i_{пасс}$) образцов из сплавов на основе кобальта, титана и нержавеющей стали с полированной поверхностью

Сплав	Шероховатость, Ra	$E_{ст}$, мВ	$i_{пасс}$, 10^{-8} мкА/см ²
Co-Cr-Mo	0,02	+50	0,03-0,95
316L	0,02	+125	0,12-0,80
BT6	0,09	-112	2,4-3,9

Было обнаружено, что на поверхности полированного образца из кобальт-хромового сплава наблюдалось выкрашивание карбидов хрома (рис. 4.1), что увеличило среднюю шероховатость поверхности Rz до 0,12.

Несмотря на то, что сплав BT6 имеет отрицательный стационарный потенциал и ток пассивного состояния у него немного выше, чем у других исследованных сплавов, но он не изменяется при увеличении напряжения до 1500 мВ, что свидетельствует о его высокой коррозионной стойкости (рис.4.2). В то время как у образцов из кобальт-хромового сплава и стали 316L наблюдается пробой оксидной пленки при значениях 740 мВ и 700 мВ, соответственно, что говорит об их более низком сопротивлении коррозии (рис.4.2). Однако необходимо отметить, что у кобальтового сплава более чётко выражена область пассивного состояния (рис. 4.2).

Таким образом, проведённые исследования подтвердили, что все рассмотренные металлические материалы обладают достаточно большим сопротивлением к коррозии при высокой чистоте поверхности.

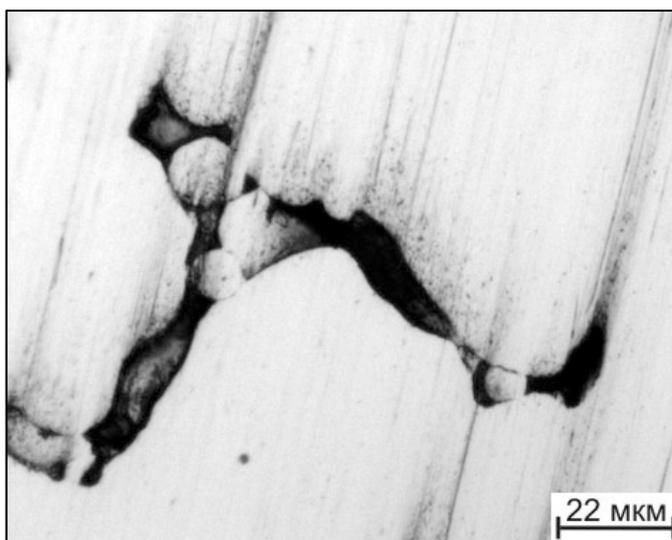


Рисунок 4.1. Поверхность полированного образца из кобальт-хромового сплава

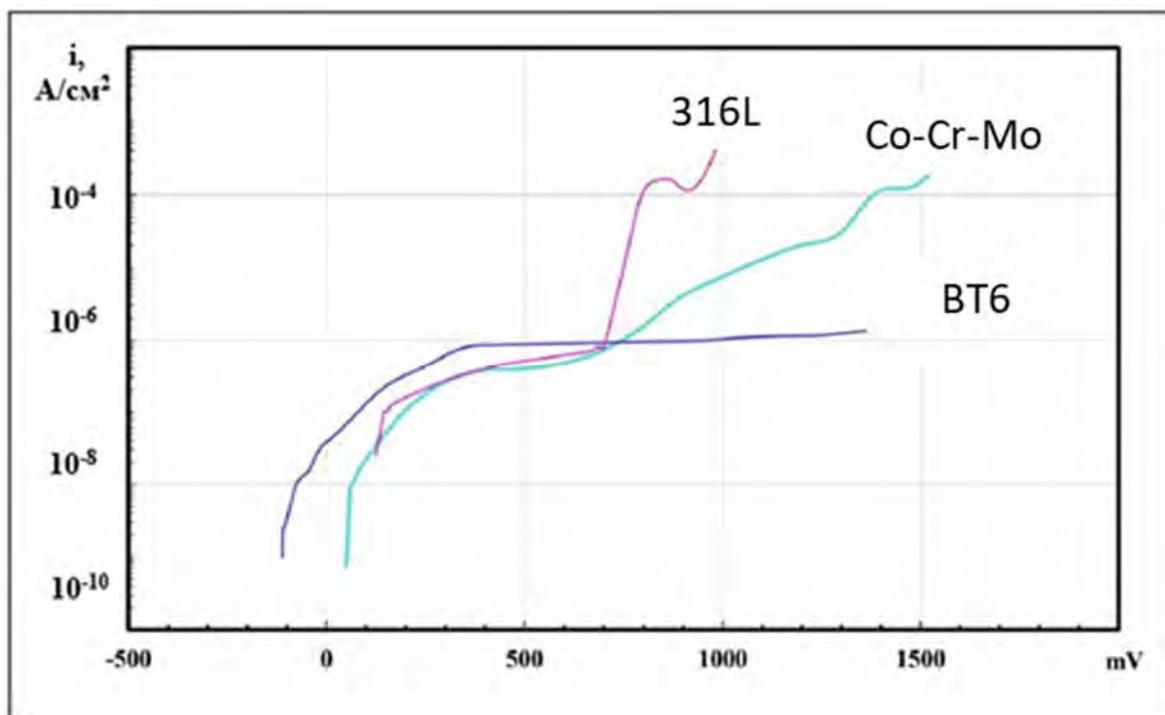


Рисунок 4.2. Анодные потенциодинамические кривые полированных образцов из сплавов на основе кобальта, титана (Ti-6Al-4V) и стали 316L, полученные в 0,9% водном растворе NaCl при 37°C

На следующем этапе работы проводилось исследование влияния состояния поверхности сплавов на основе кобальта (Co-Cr-Mo), нержавеющей стали и титана (Ti-6Al-4V) на коррозионную стойкость (табл.4.2).

Таблица 4.2 Значения стационарного потенциала ($E_{ст}$) и тока пассивного состояния ($i_{пас}$) образцов из сплавов на основе кобальта, титана и нержавеющей стали с поверхностью после пескоструйной обработки

Сплав	Шероховатость, R_z	$E_{ст}$, мВ	$E_{по}$, мВ	$i_{пас}$, мкА/см ²
Co-Cr-Mo	1,1	+38	+278	-
316L	1,1	+200	+250	-
BT6	1,1	+30	+2000	0,92-14

Результаты проведенного испытания показали, у образцов из титанового сплава увеличение шероховатости поверхности приводит к переходу стационарного потенциала образцов в положительную область, при этом плотность тока в пассивном состоянии ($i_{пас}$) остается практически неизменным и небольшое его увеличение при напряжении более 1500 мВ (рис.4.3).

Для образцов из сплава на основе кобальта (Co-Cr-Mo) увеличение шероховатости поверхности до 1,1 мкм практически не влияет на значение стандартного потенциала, но исчезает область пассивного состояния, и с повышением напряжения наблюдается постепенное увеличение плотности тока, и при напряжениях больше 1000 мВ значение плотности тока у кобальтовых образцов с разной шероховатостью практически не отличается, при этом потенциал пробоя смещается в сторону больших напряжений (рис.4.2 и 4.3).

У нержавеющей стали 316L увеличение шероховатости поверхности практически не изменяет стационарный потенциал, но с увеличением

напряжения происходит интенсивное увеличение плотности тока и пробой наблюдается при 550 мВ.

Как показали проведённые исследования, описанные в главе 3, вакуумное ионно-плазменное азотирование увеличивает износостойкость сплава ВТ6. Поэтому на заключительном этапе работы исследовалось влияние данного вида обработки на коррозионную стойкость. Несмотря на то, что кобальтхромовый сплав и нержавеющей сталь обладают хорошей износостойкостью была предпринята попытка с помощью вакуумного ионно-плазменного азотирования создать барьерное покрытие, препятствующего выходу канцерогенных элементов, содержащихся в сплавах. Образцы из титанового сплава азотированы при температуре 580°C в течение 40 минут, нержавеющей стали при таком же режиме, а образцы из кобальт-хромового сплава - при 700°C в течении 30 минут.

Для определения глубины диффузионной зоны была измерена микротвёрдость методом «косого шлифа». Азотирование титанового сплава ВТ6 было рассмотрено в главе 3.

Если азотирование образцов их сплава ВТ6 повышает микротвёрдость поверхности в 2 раза, то микротвёрдость образцов из кобальт-хромового сплава после азотирования повысилась только в 1,4 раза и составила 4500 МПа. По мере удаления от поверхности она уменьшается и на расстоянии 50 мкм уже соответствует среднему значению по сплаву (3300 МПа) (Рис.4.4). Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что сплав в исходном состоянии содержит γ и ϵ фазы (рис 4.5 а). Азотирование приводит к появлению на дифрактограммах отражений от CrN – нитрида хрома (рис. 4.5, б). Наличие нитрида хрома нанометрической толщины придает матовый черный оттенок образцам.

Кроме того, было обнаружено, что места выделения карбидов хрома, которые выкрашивались в процессе полировки (рис. 4.1) являлись местами, на которых не сохраняется целостность нанометрического нитридного слоя (рис 4.6).

Проведенные коррозионные испытания азотированных образцов (рис. 4.7) показали, что в образцах из титанового сплава ВТ6 сдвигается стационарный потенциал почти на 500 мВ в сторону положительных значений, а азотирование кобальтового сплава приводит к существенному увеличению значений плотности тока, что, по-видимому, связано с отсутствием целостности нитридного слоя, а нержавеющая сталь вообще теряет коррозионную стойкость.

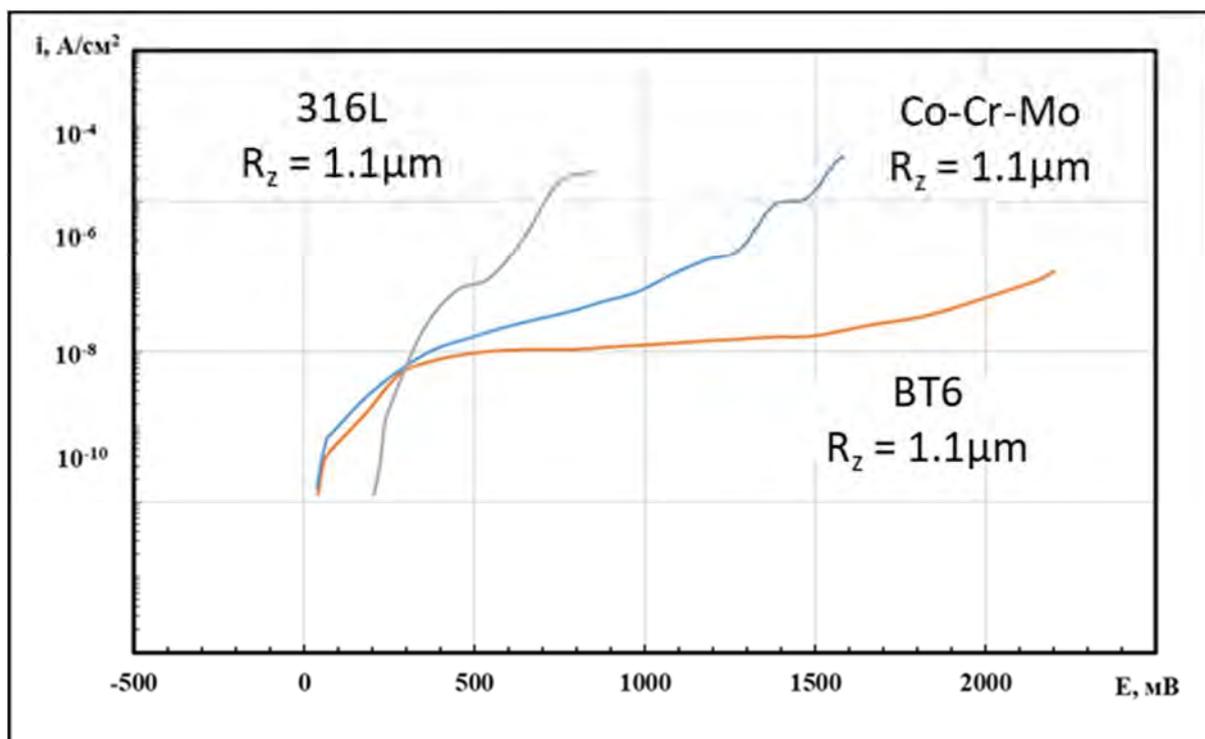


Рисунок 4.3. Анодные поляризационные кривые образцов из сплавов на основе кобальта (Co-Cr-Mo), титана (Ti-6Al-4V) и стали 316L после пескоструйной обработки поверхности

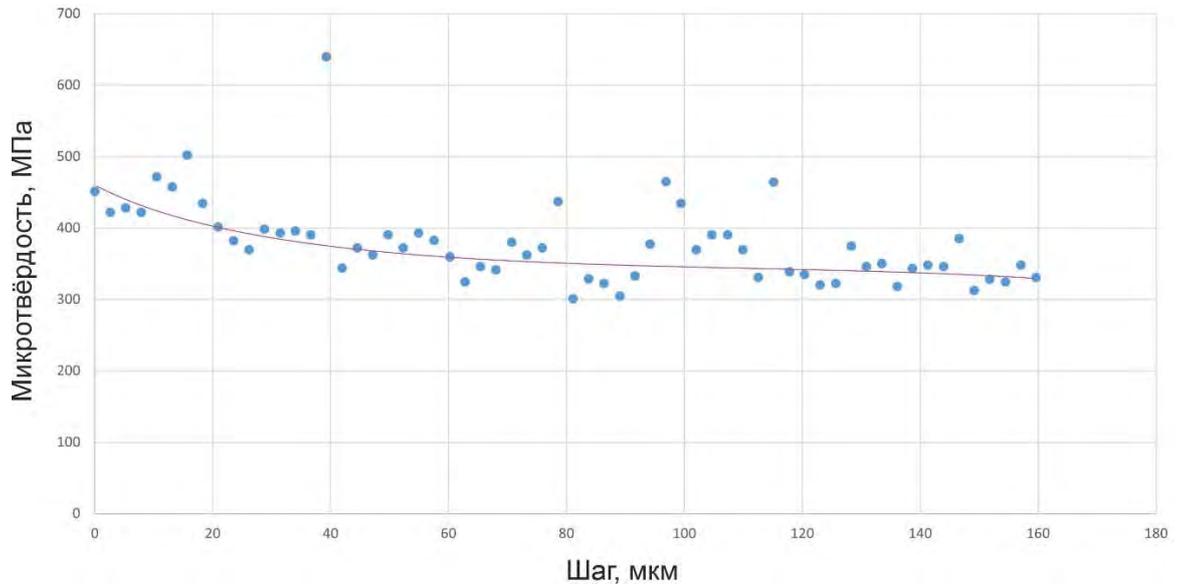


Рисунок 4.4 Изменение значений микротвердости по глубине азотированного слоя образца из кобальт-хромового сплава после азотирования

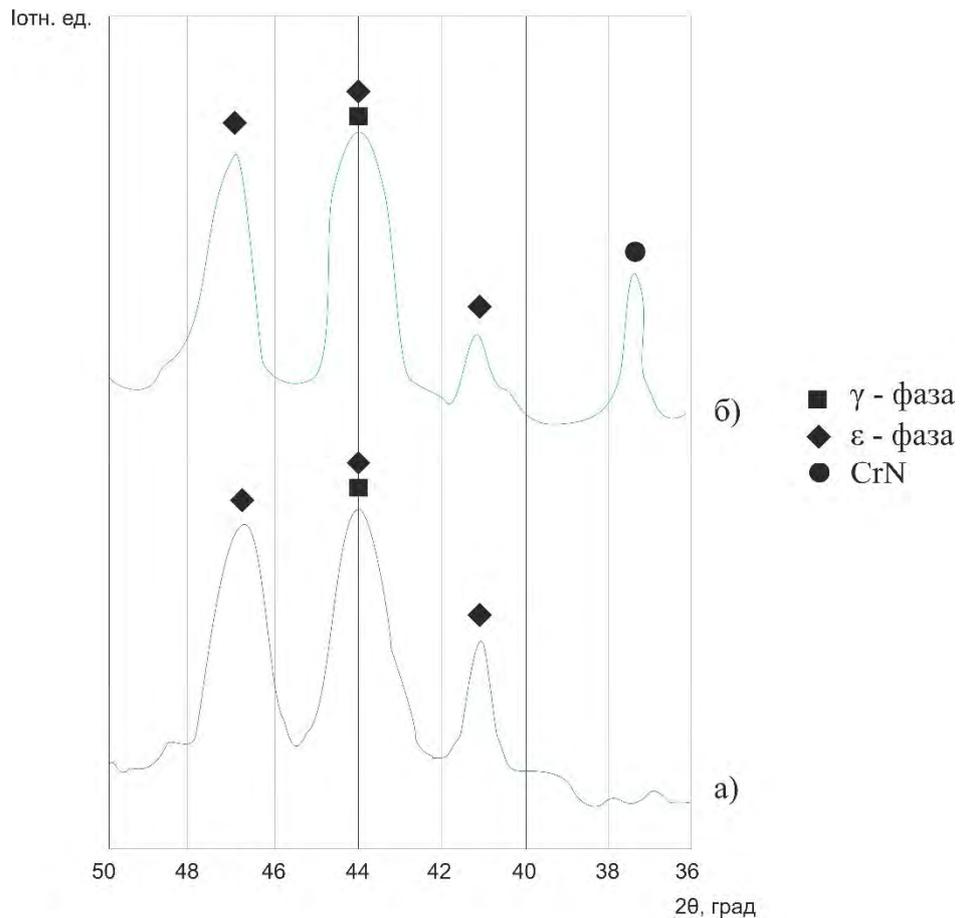


Рисунок 4.5 Участки дифрактограмм образцов из кобальт-хромового сплава после вакуумной ионно-плазменной обработки: а) исходное состояние; б) азотирование

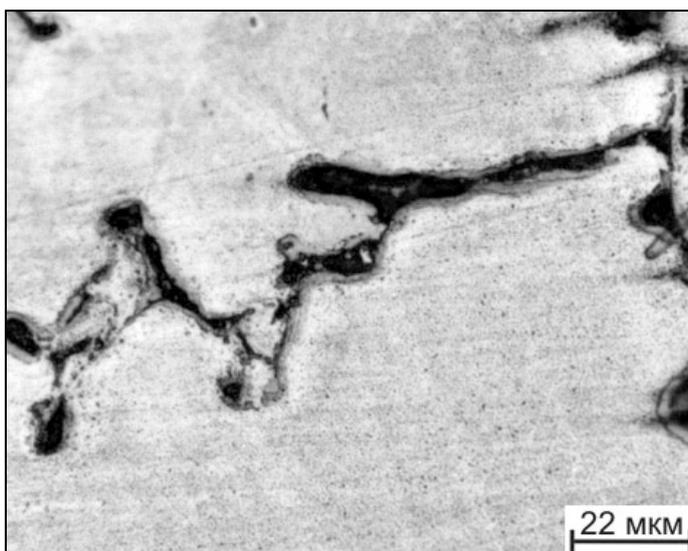


Рисунок 4.6. Поверхность образца из кобальт-хромового сплава после азотирования

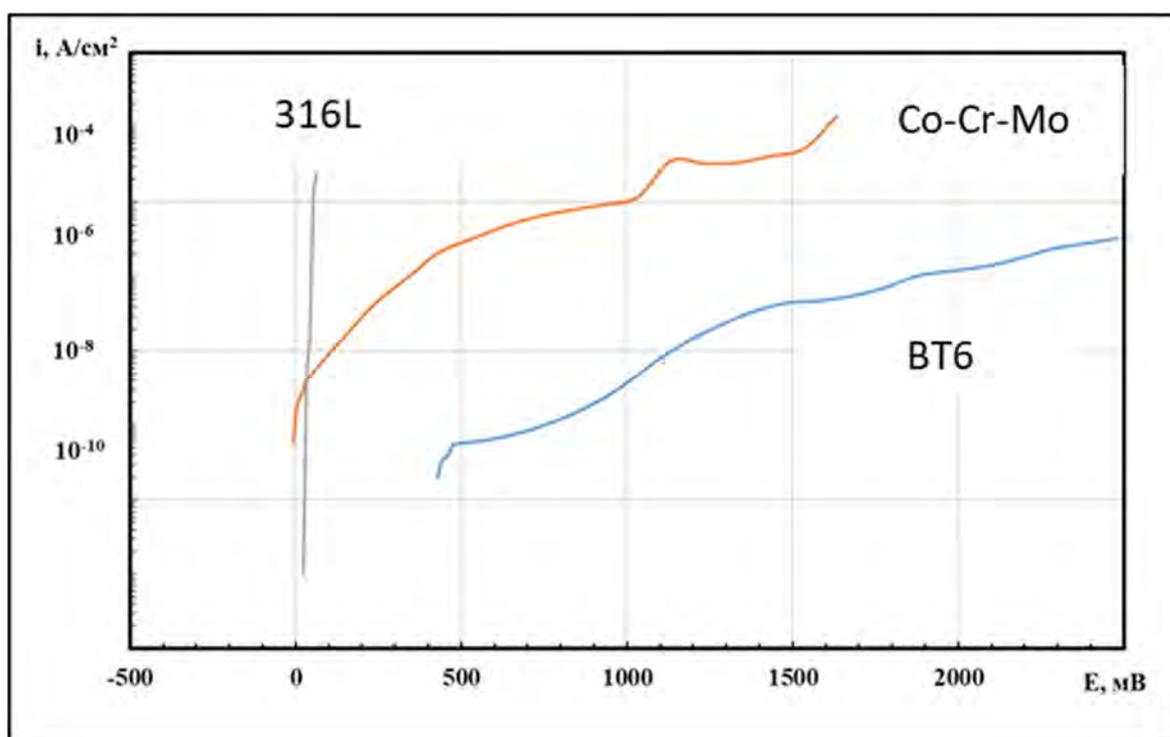


Рисунок 4.7. Анодные поляризационные кривые образцов из сплавов на основе кобальта (Co-Cr-Mo), титана (Ti-6Al-4V) и стали 316L после вакуумного ионно-плазменного азотирования.

Выводы по главе IV

1. Определено влияние шероховатости на коррозионную стойкость медицинских материалов. Исследования показали, что изменение чистоты поверхности (её шероховатости) практически не влияет на коррозионную стойкость сплавов на основе кобальта и титана, что нельзя сказать про нержавеющую сталь: незначительное увеличение шероховатости поверхности приводит к существенной потере коррозионной стойкости

2. Показано, что азотирование образцов из титанового сплава почти на 500 мВ сдвигает стационарный потенциал в сторону положительных значений, азотирование комохрома приводит к существенному увеличению значений плотности тока, а нержавеющая сталь после азотирования полностью теряет коррозионную стойкость.

Глава V Разработка режима термической обработки прутков из сплава ВТ6 для обеспечения требуемой твердости

Последние годы характеризуются все более широким применением титана и его сплавов не только в авиакосмической, но и других отраслях экономики. В частности, титан и сплавы на его основе интенсивно вытесняют из медицины нержавеющие стали и кобальтхромовые сплавы и становятся основными конструкционными материалами для изготовления медицинских имплантатов и хирургического инструмента [3].

Титановые сплавы медицинского назначения (ВТ6, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb) при достаточно высокой прочности ($\sigma_B > 900$ МПа) имеют высокую коррозионную стойкость в биологических средах. Это обусловлено существованием на их поверхности оксидной пленки нанометрической толщины. Именно она обеспечивает коррозионную стойкость, препятствует выходу ионов компонентов в окружающие ткани при установке титановых имплантатов в организм человека и обеспечивает хорошую биосовместимость [2].

Однако сила сцепления защитной оксидной пленки с титаном низкая. Поэтому в процессе эксплуатации имплантатов в условиях действия механических контактных напряжений она отслаивается от титановой основы, что приводит к интенсивному износу компонентов имплантатов. Особенно катастрофический износ поверхности титановых имплантатов наблюдается, если циклические контактные напряжения действуют в биологической среде [29]. Очень часто это приводит к преждевременному выходу из строя имплантатов и необходимости проведения повторных операций.

Одним из основных компонентов эндопротеза тазобедренного сустава, испытывающих на себе действие механических контактных напряжений, является шаровая головка. В настоящее время для предотвращения износа её чаще всего изготавливают из керамики, что существенно увеличивает стоимость эндопротеза, нержавеющей стали или кобальтхромового сплава.

Однако при использовании разнородных металлов образуется гальваническая пара, что приводит к контактной коррозии [29].

Как показали наши исследования, описанные в главе 3, для повышения износостойкости титановых сплавов чаще всего используется азот как для создания на поверхности азотосодержащих «альфированных» слоев, но возможно и нанесение нитридных покрытий [127]. Кроме того, нанесение на «мягкий» титан очень твёрдого нитридного покрытия приводит к появлению эффекта «яичной скорлупы», т.е. растрескиванию покрытия при эксплуатации [127].

Как показали ранее проведённые исследования [57] для повышения износостойкости титановой шаровой головки вначале необходимо повысить её твердость до 37-39 ед. HRC, которая обеспечивает получение в процессе полировки требуемой чистоты поверхности (R_a) не более 0,03 мкм и исключения эффекта «яичной скорлупы» при последующем нанесении нитридного покрытия.

Как показано в главе 3, высокую твёрдость на готовом изделии можно получить с помощью термоводородной обработки. Введение в сплав 0,8 масс. % водорода при температуре 850°C позволяет получить после охлаждения до комнатной температуры практически однофазную β -структуру (рис. 3.8 б). При последующей дегазации в вакууме β -фаза становится нестабильной и инициируется $\beta \rightarrow \alpha$ превращение, а низкая температура вакуумного отжига (625°C) обеспечивает формирование дисперсной структуры (рис. 3.8 в) с твердостью 37-39 ед. HRC.

Однако данный метод является достаточно сложным и дорогостоящим, что увеличивает затраты на производство компонентов эндопротеза тазобедренного сустава, поэтому в работе в качестве альтернативы рассматривается возможность применения упрочняющей термической обработки (УТО). Основными преимуществами этого метода являются простота процесса, более низкая стоимость, возможность работы с полуфабрикатом, а не с заготовкой изделия, как это необходимо при

использовании термоводородной обработки. Поэтому основная задача исследования состояла в разработке режима термической обработки прутков из сплава ВТ6 для обеспечения требуемой твердости (37-39 ед. НРС).

5.1. Влияние объёмной доли α -фазы на температуру полиморфного превращения прутков из сплава ВТ6

Упрочняющая термическая обработка для титановых сплавов состоит из закалки и последующего старения. Принцип упрочняющей термообработки заключается в получении при закалке метастабильных фаз с последующим их распадом с выделением дисперсных частиц α -фазы при искусственном старении. При этом эффект упрочнения зависит от типа, количества и состава метастабильных фаз, которое определяется температурой нагрева под закалку, а также дисперсности образовавшихся после старения частиц α - фазы, которая зависит от температуры последующего старения.

На первом этапе работы было исследовано влияние объёмной доли α - фазы на твёрдость образцов из сплава ВТ6 в зависимости о температуры нагрева под закалку. Структура исходного прутка из титанового сплава ВТ6 (рис. 5.1). в отожженном состоянии после горячей деформации представлена глобулярными частицами α - фазы, его твердость составила 32 ед. НРС

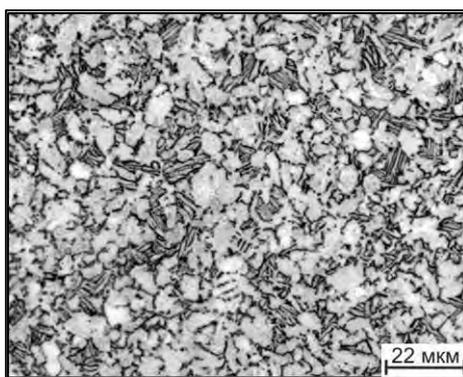


Рис 5.1 Структура прутка ВТ6 в исходном состоянии

Вначале методом пробных закалок была определена температура полиморфного превращения (ТПП) титанового сплава ВТ6.

Закалку проводили на образцах, вырезанных из прутка сплава ВТ6, в интервале температур 1000–930°С с шагом 10°С (рис.5.2).

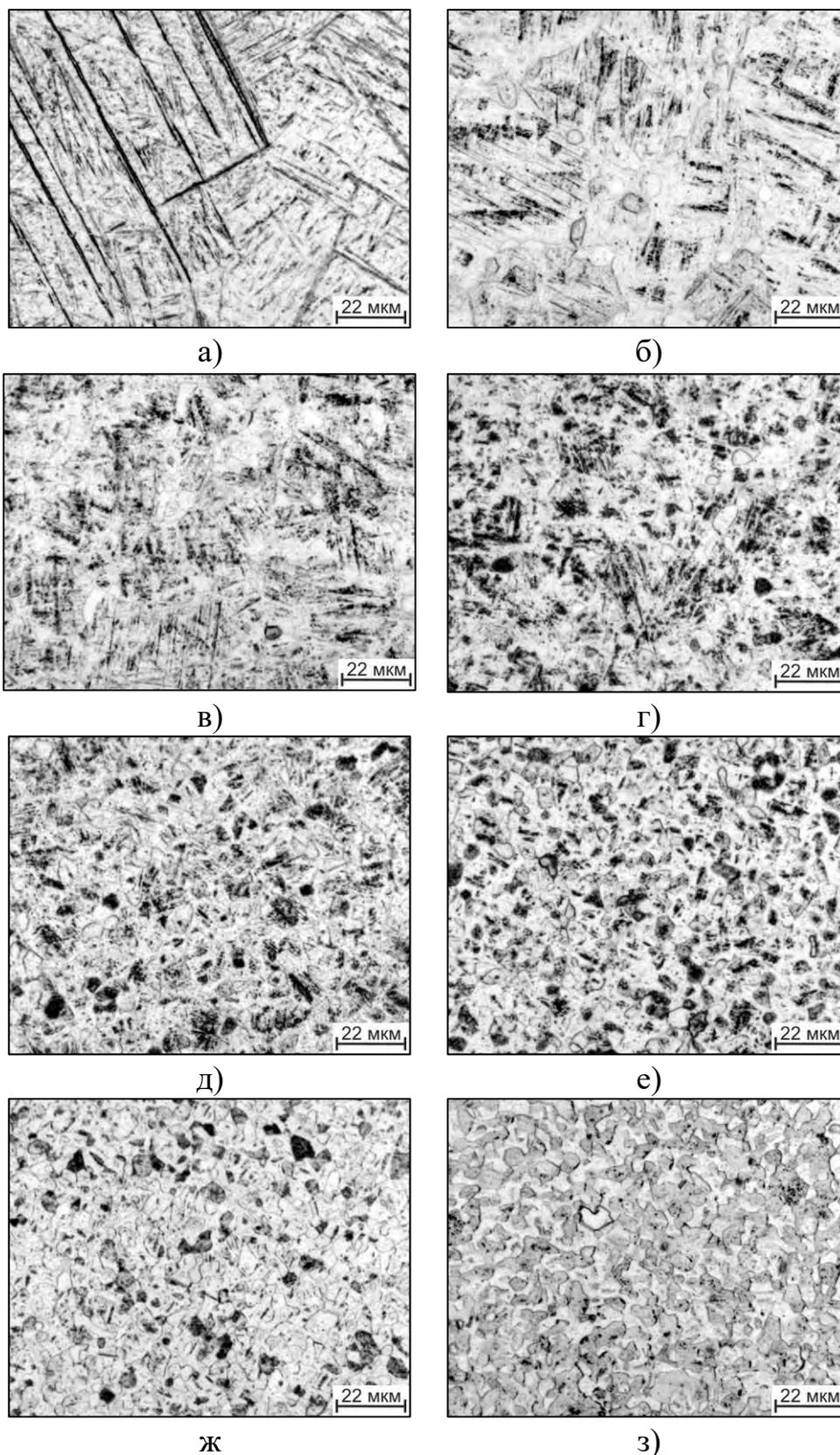


Рис. 5.2 Структура образцов из титанового сплава ВТ6 после закалки с температур: 1000°С (а), 990°С (б), 980°С (в), 970°С (г), 960°С (д), 950°С (е), 940°С (ж), 930°С (з)

Проведенные исследования показали, что после закалки с температуры 1000°C структура представлена только α' -фазой (рис. 5.2 а). При понижении температуры на 10°C в структуре уже сохраняются отдельные частицы α - фазы (рис. 5.2 б).

Последующее понижение температуры приводит к постепенному увеличению в структуре количества α -фазы (рис.5.2 в-з). Таким образом температура полиморфного превращения для данного состава сплава составила 995°C

На следующем этапе определяли объемную долю α -фазы на каждом образце в трех полях зрения с помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3 (рис.5.3).

Проведенные металлографические исследования показали, что α - фаза полностью отсутствует при температуре закалки 1000°C, а объёмная доля первичной α -фазы в интервале температур 990-930°C увеличивается от 4,16 до 69,79 % соответственно (рис.5.4). На всех закалённых образцах была измерена твёрдость. На рис.5.5 показан график зависимости твердости от температуры под закалку титанового сплава ВТ6.

С уменьшением в структуре количества α - фазы твердость образцов увеличивается по гиперболической зависимости при увеличении температуры нагрева по закалку и постепенно выравнивается при приближении к температуре ТПП (995°C).

По результатам исследований можно сделать вывод, что объёмная доля α -фазы после закалки обратно пропорциональна твердости, т.е. чем меньше выделяется частиц α -фазы, тем значение HRC больше (рис 5.6).

Температура полиморфного превращения зависит от содержания легирующих элементов и примесей в сплаве. Для одного и того же марочного состава сплава изменение содержания элементов в рамках ГОСТа может приводить к изменению температуры полиморфного превращения на 20-40°C, что оказывается существенным при выборе режимов термической обработки.

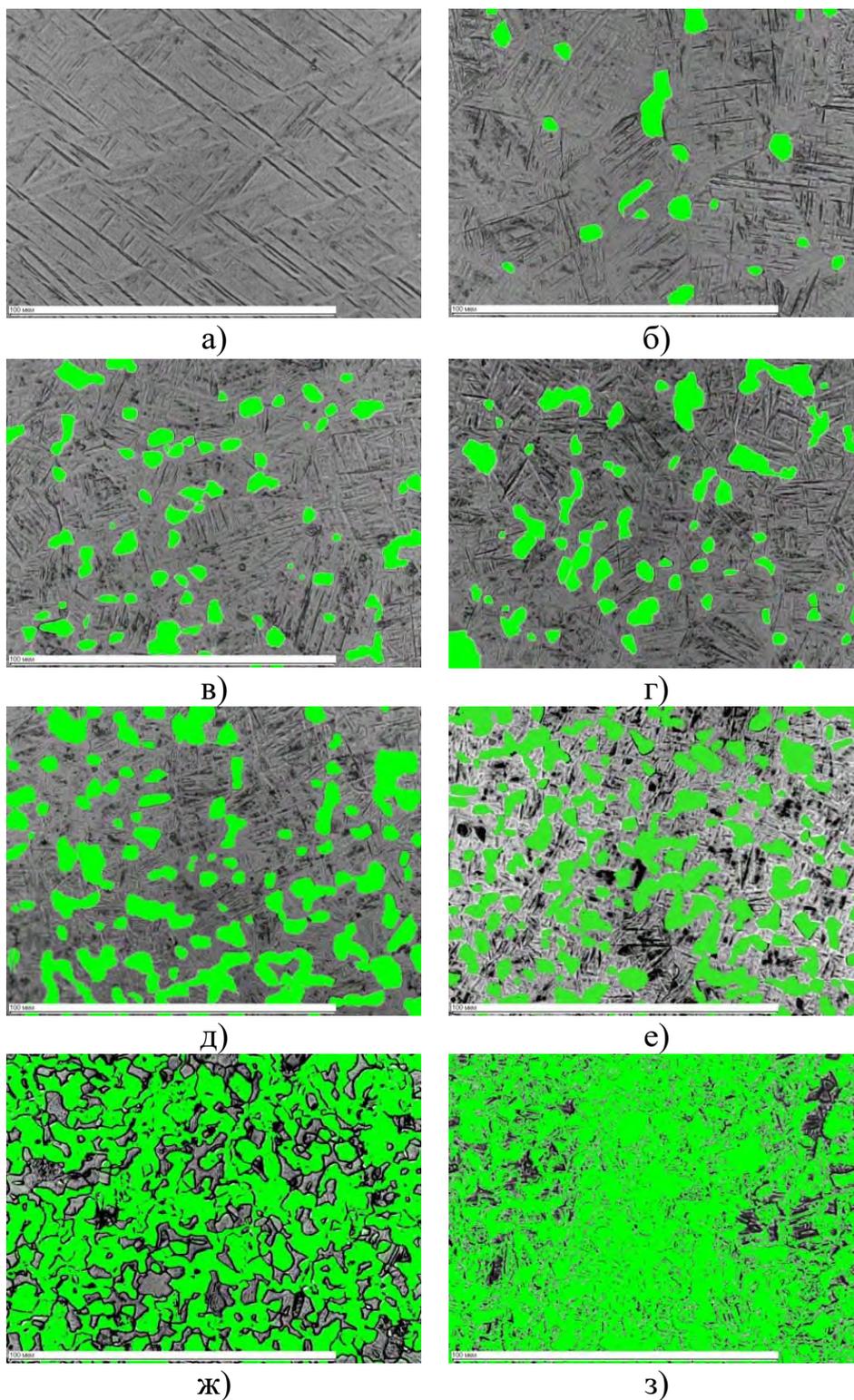


Рис. 5.3 Программная обработка фотографий микроструктуры для определения объёмной доли α -фазы на образцах из титанового сплава ВТ6 после закалки с температур: 1000°C (а), 990°C (б), 980°C (в), 970°C (г), 960°C (д), 950°C (е), 940°C (ж), 930°C (з)

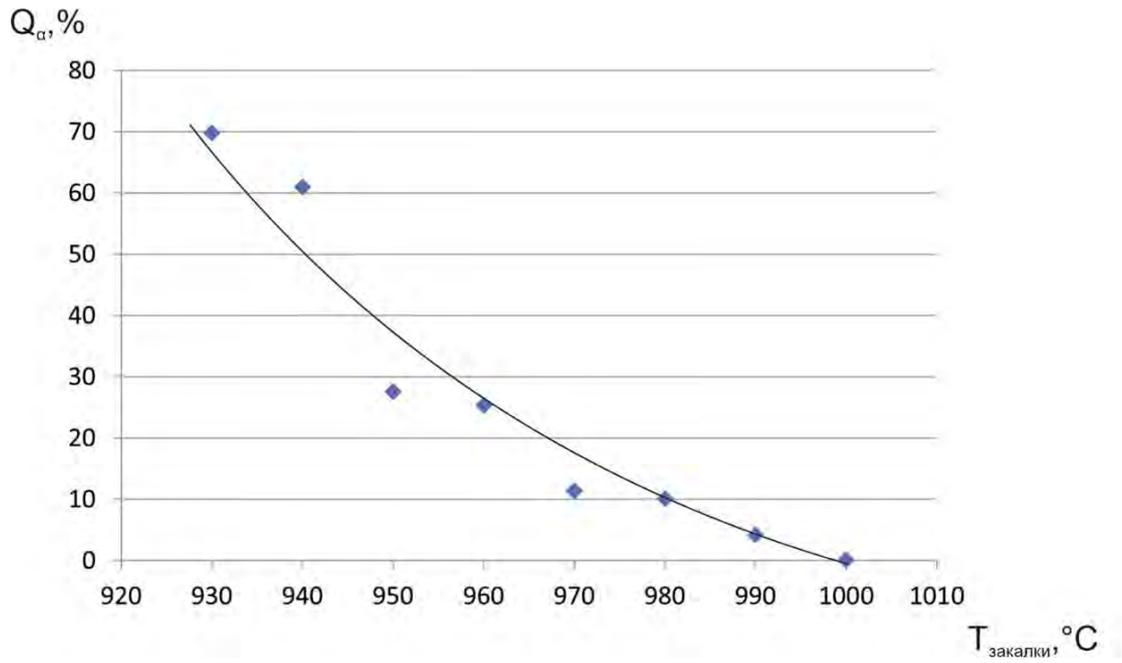


Рис.5.4 Влияние температуры нагрева под закалку на объёмную долю α -фазы титанового сплава ВТ6

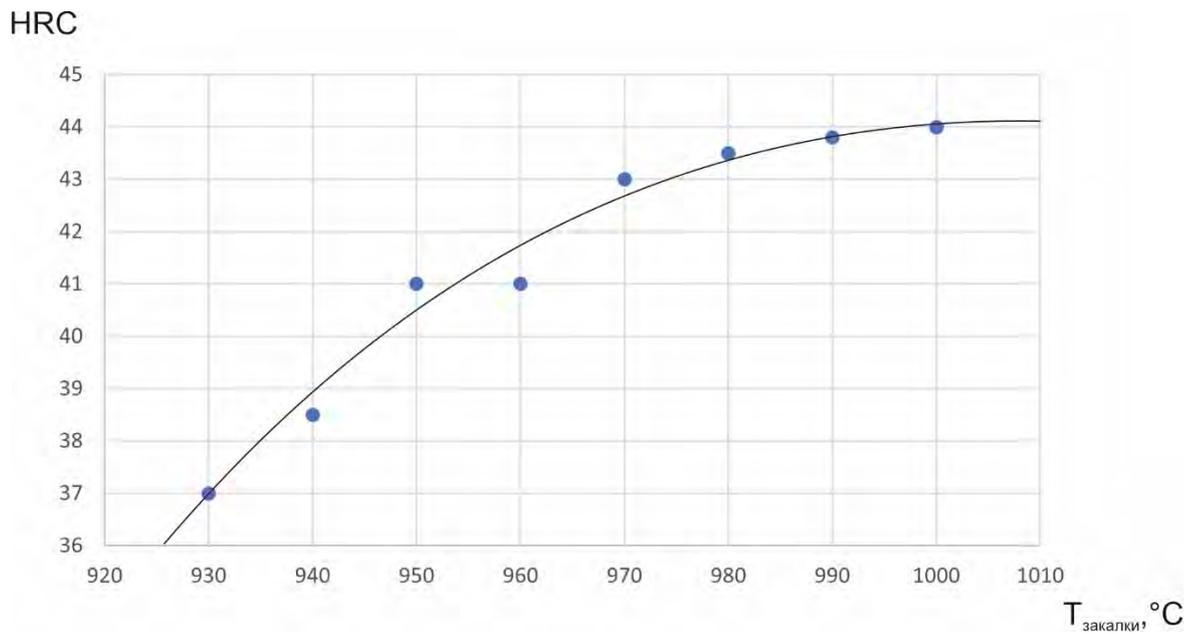


Рис. 5.5 График зависимости твердости от температуры под закалку титанового сплава ВТ6.

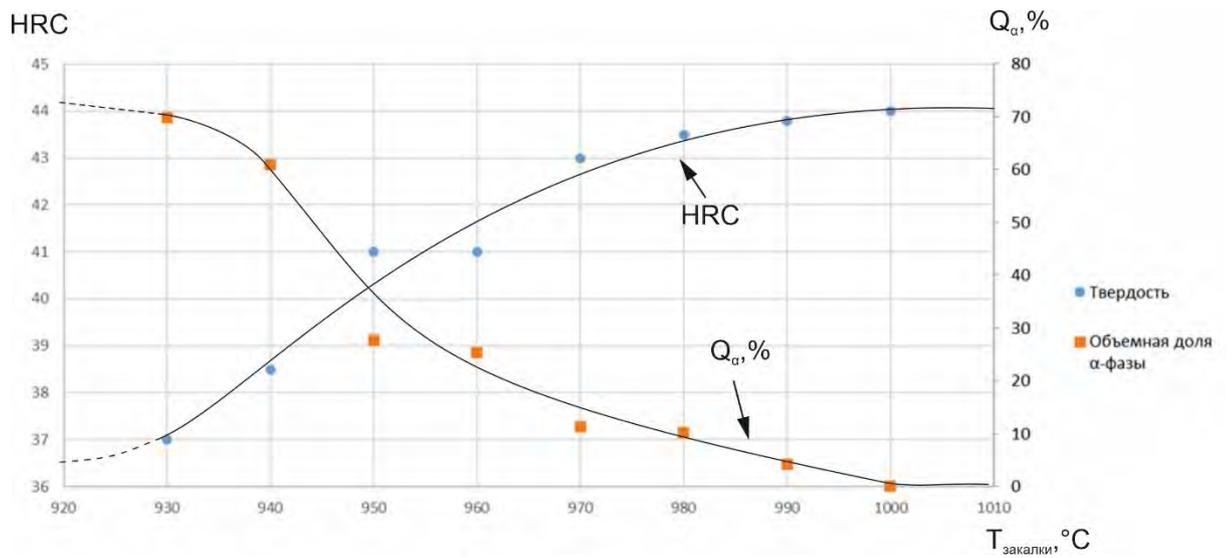


Рис 5.6 Изменение количества α -фазы и значений твёрдости в образцах из сплава ВТ6 в зависимости от температуры нагрева под закалку

Построенные зависимости изменения твёрдости и количества в структуре первичной α - фазы позволяют не определять температуру полиморфного превращения при использовании прутков, изготовленных из других составов сплава ВТ6. По полученному значению твердости образца, закалённого с температуры, которая заведомо лежит в $\alpha+\beta$ -области, и используя построенную в работе зависимость (рис. 5.6) можно с точностью до $\pm 5^\circ\text{C}$ определить температуру полиморфного превращения сплава ВТ6 с другим химическим составом. Данное заключение было подтверждено экспериментально на 20 прутковых заготовках сплава ВТ6 разного химического состава.

5.2. Влияние термической обработки на твердость прутков из сплава ВТ6

На втором этапе работы было исследовано влияние термической обработки на изменение твердости закалённых прутков из сплава ВТ6. Для этого после закалки образцов с температур 1000-940 $^\circ\text{C}$ с шагом 20 $^\circ\text{C}$ проводилось старение при температурах: 550 $^\circ\text{C}$, выдержка 5ч; 580 $^\circ\text{C}$, выдержка 4ч; 600 $^\circ\text{C}$, выдержка 3ч; 620 $^\circ\text{C}$, выдержка 3ч; 640 $^\circ\text{C}$, выдержка 2ч. Охлаждение осуществлялось на воздухе. Структура состаренных образцов представлена на рис. 5.7.

Кроме того на каждом образце после УТО были измерена твёрдость методом Роквелла (Таблица.5.1)

На основании проведенных исследований построен график изменения твёрдости после изотермической обработки (рис.5.8).

Таким образом, проведённые исследования показали, что для получения в сплаве ВТ6 твердости 37-39 ед. НРС необходимо, чтобы температура нагрева под закалку была на 40-60 $^\circ\text{C}$ ниже температуры полиморфного превращения, а температура старения на 380-340 $^\circ\text{C}$ ниже ТПП.

Для того чтобы на практике использовать полученные результаты для определения температуры старения, обеспечивающей получение на

заготовках требуемой твёрдости, был построен график зависимости твёрдости состаренных при разных температурах образцов из сплава ВТ6 от твёрдости, полученной после закалки с различных температур (рис 5.9).

Построенная зависимость позволяет по твёрдости одного закалённого образца определить режим упрочняющей термической обработки прутка из сплава ВТ6 для обеспечения в нем требуемой твёрдости.

Известно, что температура полиморфного превращения сплава ВТ6 лежит в пределах 970-1010°С [71]. Например, выбираем температуру нагрева под закалку 950°С, которая заведомо лежит в $\alpha+\beta$ -области и определяем твердость на закалённом образце. По графику, представленному на рис. 5.9, определяем температуру старения, обеспечивающую заданную твёрдость.

Таблица.5.1 Твёрдость образцов из титанового сплава ВТ6 после разных режимов УТО

Режим УТО	Твёрдость, HRC
1000°С, 30 мин, вода + 620°С, 3 ч, воздух	40,7
1000°С, 30 мин, вода + 580°С, 4 ч, воздух	40,5
1000°С, 30 мин, вода + 550°С, 5 ч, воздух	42,4
980°С, 30 мин, вода + 620°С, 3 ч, воздух	39,7
980°С, 30 мин, вода + 580°С, 4 ч, воздух	40,0
980°С, 30 мин, вода + 550°С, 5 ч, воздух	41,2
960°С, 30 мин, вода + 620°С, 3 ч, воздух	39,7
960°С, 30 мин, вода + 580°С, 4 ч, воздух	40,0
960°С, 30 мин, вода + 550°С, 5 ч, воздух	41,2
940°С, 30 мин, вода + 620°С, 3 ч, воздух	37,8
940°С, 30 мин, вода + 580°С, 4 ч, воздух	38,9
940°С, 30 мин, вода + 550°С, 5 ч, воздух	39,3

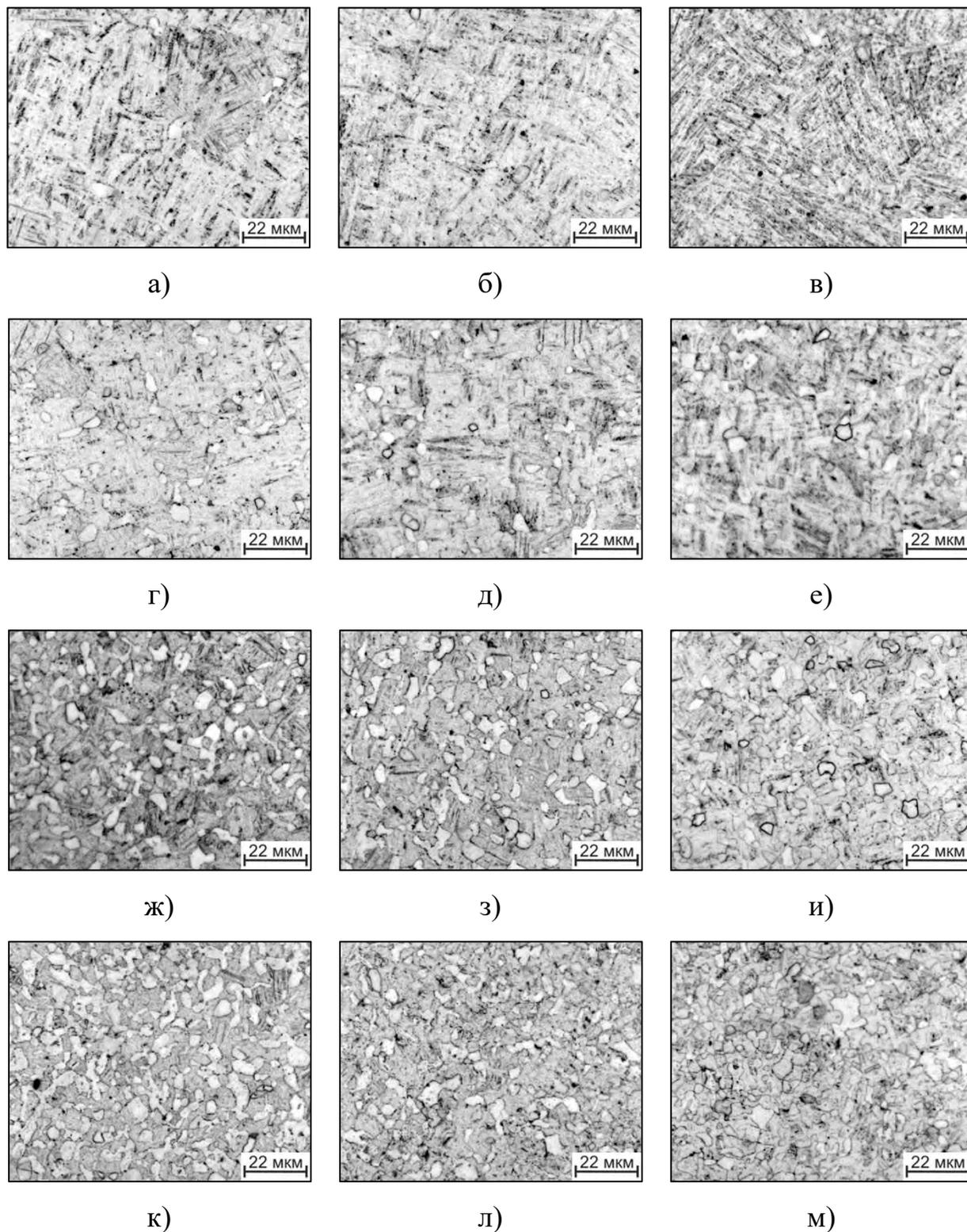


Рис.5.7 Структура образцов из титанового сплава ВТ6 после упрочняющей термической обработки: закалка с 1000°C (а-в); 980°C (г-е); 940°C (и-м) и старение при 620°C (а, г, ж, к); 580°C (б, д, з, л) и 550°C (в, е, и, м)

Если это сделать невозможно, например, из-за высокой твёрдости в закалённом состоянии, то по графику корректируется температура нагрева под закалку и затем выбирается температура старения.

Таким образом, на основании проведенных исследований было установлено, что если после закалки образцы из сплава ВТ6 имеют твёрдость 37,5 – 38,5 ед. HRC, то старение необходимо проводить при 600°C в течение 3 часов, если твёрдость после закалки 39-40 ед. HRC, то - 620°C в течении 3 часов, а если 40-41,5 ед. HRC - 640°C, в течении 2 часов. Если твёрдость после закалки выше или ниже указанных интервалов твердости, то необходимо понизить или повысить соответственно температуру нагрева под закалку, причём величина изменения температуры определяется по построенной зависимости (рис.5.9)

Проведение упрочняющей термической обработки на прутковой заготовке позволило упростить технологию изготовления шаровых головок и снизить себестоимость их производства (рис.5.10).

По существующим технологиям изначально из прутка вытачивались заготовки, по форме близкие к конечной, но без проточки внутреннего корпуса и сферической поверхности. Затем шаровые заготовки подвергали наводороживающему отжигу в вакуумно-водородной установке. За одну смену возможно проводить только обработку одной партии из 20 штук. Затем заготовки отжигались в вакууме при температуре 625°C в течение 8 часов. Потом шаровые заготовки опять передавались на механический участок для финишной обработки (рис.5.10).

Внедрение разработанной технологии упростило механическую обработку головок. Во-первых, термическая обработка проводится в прутковых заготовках и за одну смену можно обработать несколько прутков. Во-вторых, получение готового изделия происходит за одну установку на станок, что сокращает время обработки.

Разработанная технология и способ определения режима термической обработки были внедрены на предприятиях АО «Имплант МТ» и ФГУП

«ЦИТО» для предварительной обработки заготовок из сплава ВТ6, используемого для изготовления шаровых головок эндопротеза тазобедренного сустава, что подтверждено соответствующими актами (Приложение 1)

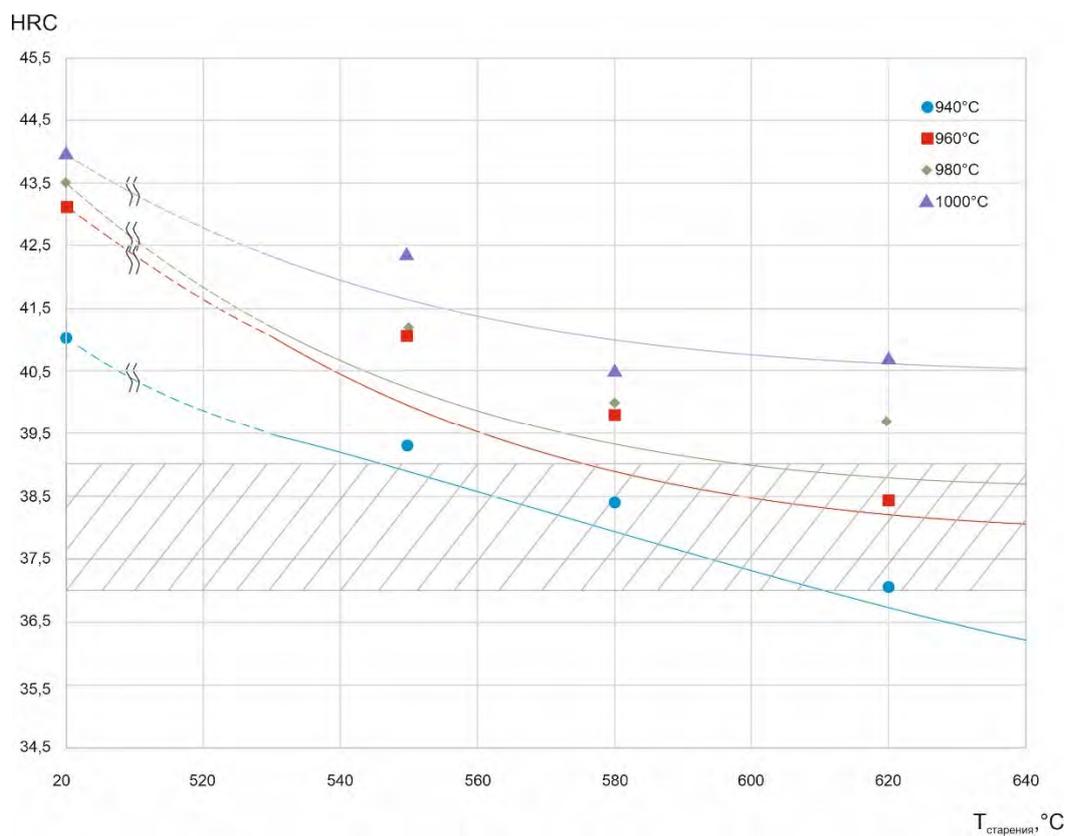


Рис.5.8 Твёрдость образцов из сплава ВТ6 в зависимости от температуры старения и температуры закалки

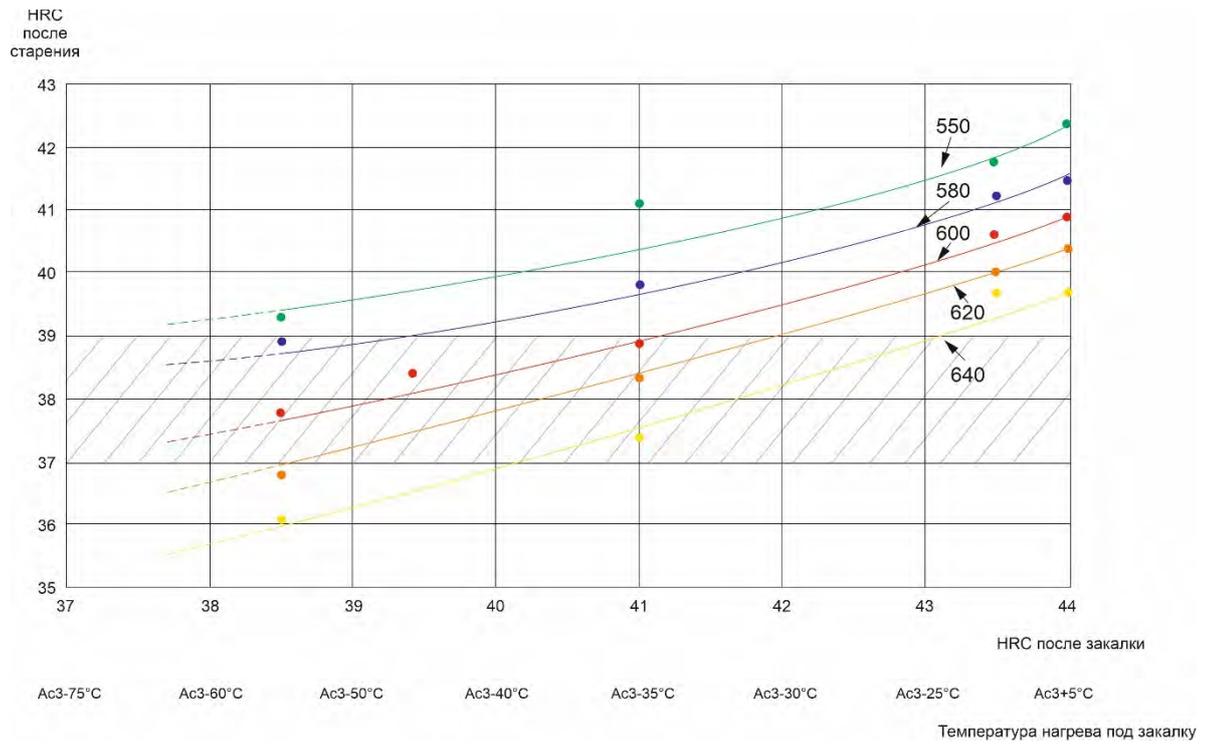


Рис.5.9 График зависимости твёрдости состаренных при разных температурах образцов из сплава ВТ6 от твёрдости, полученной после закалки с различных температур

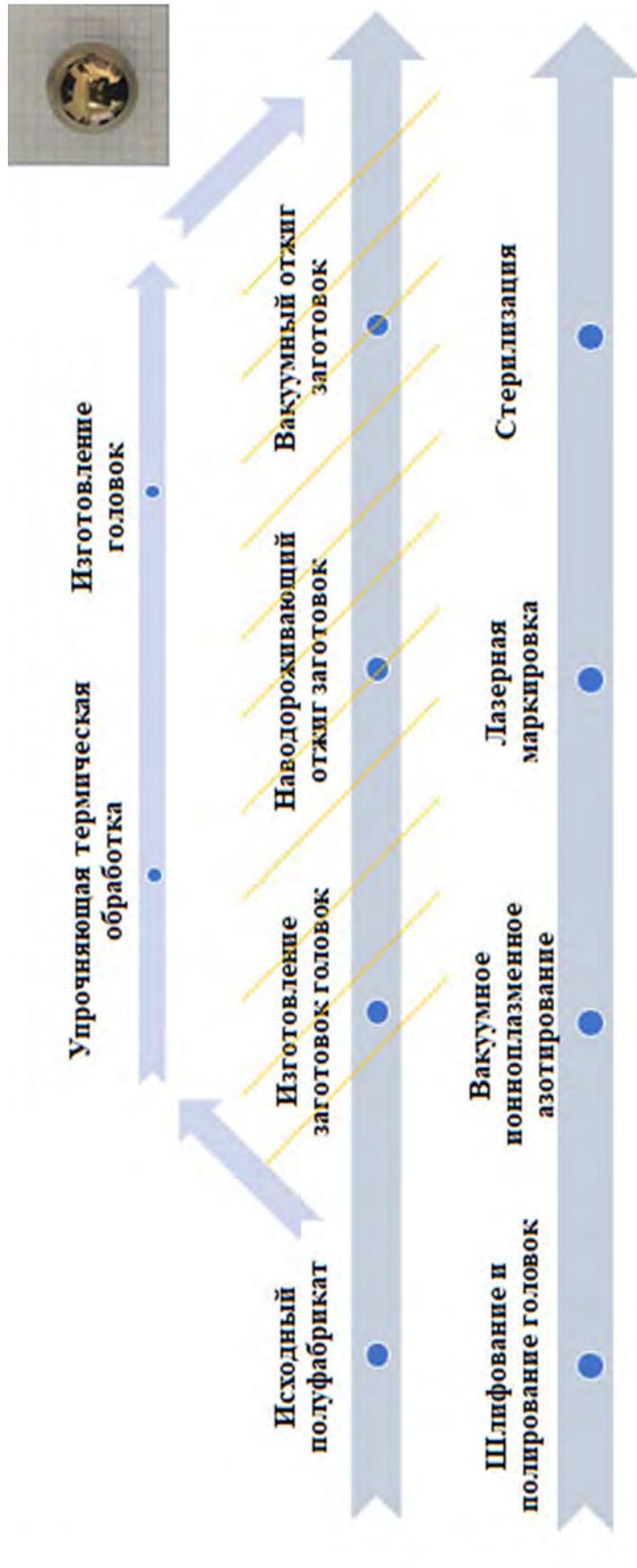


Рис. 5.10. Предлагаемый вариант этапов производства шаровых головок из сплава ВТ6

Выводы по главе V

1. Определено количество первичной α -фазы в зависимости от температуры нагрева под закалку. Показано, что с понижением температуры ($T_{\text{ш}} = 995^{\circ}\text{C}$) с 990°C до 930°C её количество увеличивается с 4 до 70%. Установлено, что наиболее интенсивно изменение количества первичной α -фазы наблюдается в интервале температур $A_{c3} - 35^{\circ}\text{C} \div A_{c3} - 55^{\circ}\text{C}$

2. Рассмотрено влияние объёмной доли α -фазы на твердость закалённых образцов из титанового сплава ВТ6. Установлено, что максимальную твердость (44 ед. HRC) имели образцы после закалки с температуры выше полиморфного превращения, т.е. когда структура представлена α' – мартенситом. Показано, что твердость образцов уменьшается по гиперболической кривой с понижением температуры нагрева под закалку, т.е. с уменьшением в структуре количества мартенсита и увеличением количества α и β -фаз. Наиболее интенсивное изменение твердости, как и количества α -фазы, наблюдается в интервале температур $A_{c3} - 35^{\circ}\text{C} \div A_{c3} - 55^{\circ}\text{C}$.

3. Исследовано влияние упрочняющей термической обработки на твердость прутков из сплава ВТ6. Установлена зависимость изменения твердости образцов после старения при различных температурах в зависимости от температуры нагрева под закалку.

4. На основании проведенных исследований были построены графики изменения твердости образцов из сплава ВТ6 после старения в зависимости от твердости образцов в закалённом состоянии, позволяющие выбирать температуру старения в зависимости от полученной в результате закалки твердости для получения в полуфабрикate требуемой твердости 37-39 ед. HRC.

5. На основании проведённых исследований разработана технология термической обработки прутковых заготовок из сплава ВТ6, обеспечивающая получение твердости 37-39 ед. HRC. Разработанная технология была внедрена на предприятиях АО «Имплант МТ» и ФГУП «ЦИТО» для производства шаровых головок эндопротеза тазобедренного сустава.

Выводы по работе

1. Изучено влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования на изменение структуры поверхности и свойства образцов из сплава ВТ6. Показано, что азотирование повышает микротвёрдость поверхности ($HV_{0,05}$) образцов почти в два раза по сравнению с исходным состоянием (с 3600 МПа до 6900 МПа) за счёт формирования твёрдых растворов внедрения азота в α - и β -фазах, при этом чистота исходной полированной поверхности практически не изменяется. Установлено, что нанесение нитрида титана повышает микротвёрдость поверхности до 11600 МПа, при этом параметр шероховатости поверхности R_a увеличивается в 3 раза с 0,06 до 0,2 мкм из-за формирования на поверхности капельной фазы.

2. Исследовано влияние структуры поверхности головок кортикальных винтов из титанового сплава ВТ6 после вакуумного ионно-плазменного азотирования, нанесения нитрида титана и совместного азотирования и нанесения нитрида титана на изменение момента вкручивания и выкручивания их в отверстия пластин из сплава ВТ6. Показано, что вакуумная ионно-плазменная обработка поверхности головок винтов способствует уменьшению момента их выкручивания. Установлено, что наибольшее снижение крутящего момента при страгивании показывают винты, имеющие покрытие из нитрида титана (почти на 20% по сравнению с крутящим моментом винтов без покрытия).

3. Исследовано влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования на износостойкость шаровой головки эндопротеза тазобедренного сустава из титанового сплава ВТ6. Установлено, что модифицированный слой состоит из δ -нитрида титана (TiN) нанометрической толщины, ϵ -фазы (Ti_2N) и твёрдого раствора внедрения азота в α – и β – фазах глубиной до 150 мкм, что способствует повышению микротвердости с 3400 – 3600 МПа до 5200 МПа. Установлено, что на поверхности шаровой головки содержится около 20 масс. % азота, которое постепенно снижается до практически нулевых значений на глубине 150 мкм. Показано, что крутящий момент при испытании шаровой

головки в паре трения со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом по ГОСТ Р 52640 находится в пределах 1-1,8 Нм, а значение коэффициента трения составляет 0,04. На компонентах пары трения следов износа обнаружено не было.

4. Исследована шаровая головка эндопротеза тазобедренного сустава после 12 лет эксплуатации в организме человека. Установлено, что в процессе длительного её нахождения в биологической активной среде происходит изменение химического состава модифицированного поверхностного слоя: снижение содержания азота в поверхности до 7,8 масс. % и увеличение содержания кислорода до 4,2 масс. %, что свидетельствует об образовании на поверхности оксинитрида титана. Показано, что при испытании на износостойкость этой головки в паре со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом по ГОСТ Р 52640 крутящий момент и коэффициент трения увеличились незначительно (до 1,3 – 2,0 Нм и 0,05, соответственно). На компонентах пары трения следов износа обнаружено не было, что свидетельствует о высокой надежности работы шаровой головки с модифицированной поверхностью.

5. Изучено влияние структуры поверхности на коррозионную стойкость сплавов на основе титана, кобальта и нержавеющей стали. Показано, что изменение чистоты поверхности практически не влияет на коррозионную стойкость сплавов на основе кобальта и титана. Увеличение шероховатости (R_a) нержавеющей стали с 0,02 до 1,1 мкм приводит к потере коррозионной стойкости. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование образцов из титанового сплава почти на 500 мВ сдвигает стационарный потенциал в сторону положительных значений, а азотирование образцов из кобальтового сплава снижает коррозионную стойкость, почти на два порядка увеличивая плотность тока пассивного состояния. Нержавеющая сталь после азотирования полностью теряет коррозионную стойкость. Показано, что только для титановых сплавов наблюдается положительное влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования на коррозионную стойкость.

6. Рассмотрено влияние объёмной доли α -фазы на твердость закалённых образцов из титанового сплава ВТ6. Показано, что с понижением температуры нагрева под закалку ($A_{c3} = 995^\circ\text{C}$) с 990°C до 930°C количество первичной α -фазы увеличивается с 4 до 70%. Установлено, что наиболее интенсивное изменение количества первичной α -фазы и твёрдости наблюдается в интервале температур нагрева под закалку $A_{c3} - 35^\circ\text{C} \div A_{c3} - 55^\circ\text{C}$, при этом твёрдость изменяется от 43 до 37 ед. HRC. Показано, что максимальную твёрдость (44 ед. HRC) имеют образцы после закалки с температуры выше A_{c3} , когда структура представлена α' – мартенситом.

7. Исследовано влияние температуры нагрева под закалку на изменение твёрдости образцов из сплава ВТ6 после последующей изотермической обработки в интервале температур $550^\circ - 640^\circ\text{C}$. Установлена зависимость твёрдости после изотермической обработки от твёрдости в закалённом состоянии. Разработан экспресс-метод выбора температуры изотермической обработки, обеспечивающий получение в полуфабрикате требуемой твёрдости.

8. На основании проведённых исследований разработана технология термической обработки прутковых заготовок из сплава ВТ6, обеспечивающая получение твёрдости 37-39 ед. HRC. Разработанная технология была внедрена на предприятиях АО «Имплант МТ» и ФГУП «ЦИТО» для производства шаровых головок эндопротеза тазобедренного сустава.

9. Разработана технология вакуумной ионно-плазменной обработки сплава ВТ6, включающая проведение азотирования при температуре 580°C в среде аргона и азота в соотношении 80:20 в течение 40 минут и нанесение нитридного покрытия при 400°C в течении 30 минут, обеспечивающая высокую износостойкость поверхности. Разработанная технология была использована ФГУП «ЦИТО» для обработки головок винтов из сплава ВТ6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Korkusuz, P. Hard Tissue. Biomaterial Interactions // Biomaterials in Orthopedics. United States of America - Marcel Dekker – 2004 – pp. 1-40.
2. Carlos Oldani and Alejandro Dominguez. Titanium as a Biomaterial for Implants // Recent Advances in Arthroplasty – Department of Materials and Technology, Faculty of Exact, Physical and Natural Sciences, Universidad Nacional de Córdoba Argentina – 2012. – pp. 1-16.
3. Park, J.B. and Bronzino, L.D. Biomaterials: principles and applications // Boca Raton, Florida – CC Press – 2003. – pp. 1-241.
4. Timings, R.L. General Engineering / Longman, Great Britain – 1995.
5. Callister, William D, John Wiley and Sons. Materials Science and Engineering , New York, USA – 2000.
6. E.Kaivosoja, V.M.Tiainen, Y.Takakubo, B.Rajchel, J.Sobiecki, Y.T.Konttinen, M.Takagi. Materials used for hip and knee implants // Wear of Orthopaedic Implants and Artificial Joints – Woodhead Publishing Series in Biomaterials – 2013. – pp. 178-218.
7. L. Reyes. Characterization of SiO₂-TiO₂ Coatings on 316l Stainless Steel Substrates // Journal of Advanced Materials and Processing – Vol. 6 – No. 1 – 2018. – pp.13-37
8. Georgeta Toderascu, Valentin Dumitrascu, Lidia Benea, Alexandru Chiriac. Corrosion Behavior and Biocompatibility of 316 Stainless Steel as Biomaterial in Physiological Environment // The Annals of Dunarea de Jos – University of Galati – Metallurgy and materials science – No. 4 – 2015. – pp. 1-7
9. Karthika Prasad, Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities / Olha Bazaka, Ming Chua, Madison Rochford, Liam Fedrick, Jordan Spoor, Richard Symes, Marcus Tieppo, Cameron Collins, Alex Cao, David Markwell, Kostya Ken Ostrikov, Kateryna Bazaka. // Materials –2017. – pp. 884
10. Narushima T., Ueda K., Alfirano. Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials // Advances in Metallic Biomaterials – Springer Series in Biomaterials

Science and Engineering— Springer, Berlin, Heidelberg – 2015. – Vol. 3 – pp. 157-178.

11. Venable C.S., Stuck W.G. Clinical uses of Vitallium // *Ann Surg* – 1943. –pp. 772–782.

12. Smith-Petersen M.N. Arthroplasty of the hip: a new method // *J Bone Joint Surg* – 1939. – pp. 269–288.

13. Narushima T., Mineta S., Kurihara Y., Ueda K. Precipitates in biomedical Co-Cr alloys // *JOM* – 2013. – pp. 489–504.

14. Davis J.R. ASM specialty handbook: nickel, cobalt, and their alloys // ASM International, Materials Park – 2000. – pp. 356-358.

15. Ewa Dobruchowska, Monika Paziewska, Krzysztof Przybyl, Kazimierz Reszka Structure and corrosion resistance of Co-Cr-Mo alloy used in Birmingham Hip Resurfacing system // *Acta of Bioengineering and Biomechanics Original paper* – Vol. 19 – No. 2 – 2017. – pp. 31-39.

16. Beltran A.M. Cobalt-base alloys // *Superalloys II* – Wiley, New York – 1987 –pp. 135–163.

17. Yan, Y., A. Neville, and D. Dowson. Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments // *Wear* – 2007. –Vol.263 – pp.1105-1111.

18. Gongjun Cui, Huiqiang Liu, Sai Li, Guijun Gao, Mostafa Hassani and Ziming Kou. Effect of Ni, W and Mo on the microstructure, phases and high-temperature sliding wear performance of CoCr matrix alloys. *Science and technology of advanced materials*, 2020, Vol. 21, No. 1, pp 229–241

19. Yang Wang, Yu Yan, Yanjing Su, Lijie Qiao. Release of metal ions from nano CoCrMo wear debris generated from tribo-corrosion processes in artificial hip implants. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, Vol. 68, pp. 124–133

20. M.A. Wimmer, S. Radice, D. Janssen, A. Fischer. Fretting-corrosion of CoCr-alloys against TiAl6V4: The importance of molybdenum in oxidative biological environments. *Wear*, 2021, 203813

21. Yang Wang, Yu Yan, Yanjing Su, Lijie Qiao. Release of metal ions from nano CoCrMo wear debris generated from tribo-corrosion processes in artificial hip implants. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2017, Vol. 68 pp. 124–133
22. Yu Yan, Anne Neville, Duncan Dowson. Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments. *Wear*, 2007, Vol. 263, pp. 1105–1111
23. Alfons Fischer, Spencer Fullam, Philippe Telouk, Markus A. Wimmer. The mechanism-based approach of understanding run-in and steady state: A gross-slip fretting experiment to fathom tribocorrosion of total hip taper junctions. *Biotribology*, 2021, Vol. 25, 100165
24. N. Moharrami, D.J. Langton, O. Sayginer, S.J. Bull. Why does titanium alloy wear cobalt chrome alloy despite lower bulk hardness: A nanoindentation study? *Thin Solid Films*, 2013, Vol. 549, pp. 79–86
25. Štefan Ťalu, Sebastian Stach, Boris Klaić, Asja Čelebić. Evaluation of Topographical Co-Cr-Mo Alloy Surface Changes After Various Finishing Treatments. *Acta stomatol Croat*, 2019, Vol. 53, No. 3, pp. 264-273.
26. Sze-Wing Mok, Razmara Nizak, Sai-Chuen Fu, Ki-Wai Kevin Ho, Ling Qin, Danieł B.F. Saris, Kai-Ming Chan, Jos Malda. From the printer: Potential of three-dimensional printing for orthopaedic applications. *Journal of Orthopaedic Translation*, 2016, Vol.6, 42-49..
27. Hyung Giun Kim , Won Rae Kim, Hyun Woong Park, Gyung Bae Bang, Kyung-Hwan Jung, Yong Son, Sung Hwan Lim. Microstructural study of the nano-scale martensitic lamellar α -Co and ϵ -Co phases of a Co-Cr alloy fabricated by selective laser melting. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, Vol. 12, pp. 437-443
28. S. Yang, D. A. Puleo, O. W. Dillon, Jr., I. S. Jawahir. Surface Layer Modifications in Co-Cr-Mo Biomedical Alloy from Cryogenic Burnishing. *Procedia Engineering*, 2011, Vol. 19, pp. 383 – 388
29. Gang Shen, Fengzhou Fang, Chengwei Kang. Tribological

Performance of Bioimplants: A Comprehensive Review. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2018, Vol.1, pp.107-122

30. P. Oldorf, R. Peters, S. Reichel, A.-P. Schulz, R. Wendlandt. Wear-reducing surface functionalization of implant materials using ultrashort laser pulses. *Physics Procedia*, 2015, Vol. 78, pp. 320 – 327

31. H. Mas Ayu, S. Izman, R. Daud, G. Krishnamurthy, A. Shah, S. H. Tomadi, M. S. Salwani. Surface Modification on CoCrMo Alloy to Improve the Adhesion Strength of Hydroxyapatite Coating. *Procedia Engineering*, 2017, Vol. 184, pp. 399 – 408

32. Ji-yu Du, Yan-le Li, Fang-yi Li, Xue-juRan, Xing-yi Zhang, Xiao-xia Qi. Research on the high temperature oxidation mechanism of Cr₃C₂-NiCrCoMo coating for surface remanufacturing. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, Vol. 10, pp. 565-579

33. I. Campos-Silvaa, A.M. Delgado-Brito, J. Oseguera-Peña, J. Martínez-Trinidad, O. Kahvecioglu-Feridun, R. Pérez Pasten-Borja, D. López-Suero. Tribocorrosion resistance of borided ASTM F1537 alloy. *Surface & Coatings Technology*, 2019, Vol. 375, pp. 810–823

34. Gongjun Cui Sai Li Huiqiang Liu Guijun Gao. Effect of carbon on the microstructure and sliding wear performance of CoCrMo matrix composites from room temperature to 1000 °C. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, Vol. 8, pp. 4778-4787

35. Thomas M. Grupp, Christoph Schilling, Jens Schwiesau, Andreas Pfaff, Brigitte Altermann, William M. Mihalko. Tibial Implant Fixation Behavior in Total Knee Arthroplasty: A Study With Five Different Bone Cements. *The Journal of Arthroplasty*, 2020, Vol. 35, 579-587

36. Luimar Correa Filho, Susann Schmidt, Cecilia Goyenola, Charlotte Skjöldebrand, Håkan Engqvist, Hans Högberg, Markus Tobler, Cecilia Persson. The Effect of N, C, Cr, and Nb Content on Silicon Nitride Coatings for Joint Applications. *Materials*, 2020, Vol. 13, 1896

37. Niall Logan, Anas Sherif, Alison J. Cross, Simon N. Collins, Alison

Traynor, Laurent Bozec, Ivan P. Parkin, Peter Brett. TiO₂-coated CoCrMo: Improving the osteogenic differentiation and adhesion of mesenchymal stem cells in vitro. *Journal of Biomedical Materials Research A*, 2015, Vol. 103, pp. 1208-1217

38. Clark I. et al. US perspective on hip simulator wear testing of BioloX® delta in «severe» test modes. In book *Bioceramics and Alternative Bearings in Joint Arthroplasty*, 2006, p. 189-205

39. Virginia Sáenz de Viteri and Elena Fuentes (May 22nd 2013). *Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials, Tribology - Fundamentals and Advancements*.

40. Титан: совместн. изд. прогр. ООН по окружающей среде. (Пер. с англ.). М.: Медицина, 1986.

41. Okazaki Y., Shimura E. Corrosion Resistance, Mechanical properties, corrosion fatigue strength and biocompatibility of new Ti alloys without V for medical implants // *Titanium'99* pp 1135-1150.

42. M.F. Semlitsh, H. Weber, R.M. Streicher and R. Schön, *Biomaterials*, vol. 13, n. 11 (1992), p. 781.

43. International standard. Implants for surgery – metallic materials. ISO 5832.

44. Ильин А.А., Мамонов А.М., Скворцова С.В. Области и перспективы применения термоводородной обработки титановых сплавов // *Металлы*, 2002, №5, с. 49-56/

45. Hostalen eingetragene Warenzeichen von Hoechst RCH 1000 und Chirulen eingetragene Warenzeichen der Ruhrchemie AG. / *EUROPLAST RCH 1000/Halbzeuge und Fertigteile aus UHMV-PE/HMV-PE*.

46. Scinemann S.G., Perren S.M. Titanium alloys as metallic biomaterials - Proc. of the fifth world conf. on titanium. 1984. v.2. p.1327-1334.

47. Nilsen K. Corrosion of metallic implants-Proc. of the 10th Scandinavian corr. Congress. NKM 10. 1986. p.413-420.

48. Williams D.F. Titanium and titanium alloys. In: Williams D.F. (ed): *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, vol II. Boca Raton, FL:

CRC Press, 1981, pp. 9-44.

49. Freese, H., Volas, M.G. & Wood, J.R. (2001). In: Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P. (eds.) Titanium in Medicine. Springer: Berlin; 2001. p.25-51.

50. Chandra, A., Ryu, J.J., Karra, P., Shrotriya, P., Tvergaard, V., Gaisser, M. & Weik, T. Life expectancy of modular Ti6Al4V hip implants: Influence of stress and environment. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 2011. Wolford, L.M. Factors to consider in joint prosthesis systems, Proceedings (Baylor University Medical Center) 2006;19 232-238.

51. Landolt, D. Corrosion and Surface Chemistry of Metals. Lausanne Switzerland: EPFL Press; 2007.

52. Neoh, K.G., Hu, X., Zheng, D. & Tang Kang, E. Balancing osteoblast functions and bacterial adhesion on functionalized titanium surfaces. Biomaterials 2012;33 2813-2822.

53. Zhu, X., Chen, J., Scheideler, L., Reichl, R. & Geis-Gerstorfer, J. Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses. Biomaterials 2004; 25 4087-4103.

54. Hallab, N.J., Urban, R. M. & Jacobs, J.J. (2004). Corrosion and Biocompatibility of Orthopedic Implants, In: Michael J. Yaszemski; Debra J. Trantolo; Kai-Uwe Lewandrowski; Vasif Hasirci, David E. Altobelli & Donald L. Wise. (ed.) Biomaterials in Orthopedics. United States of America: Marcel Dekker, Inc.; 2004 p63-92.

55. Мамонов А.М., Скворцова С.В., Спектор В.С., Нейман А.П., Лукина Е.А., Митропольская Н.Г. Принципы построения комплексных технологических процессов производства имплантатов из титановых сплавов, включающих вакуумные ионно-плазменные нанотехнологии // Титан 2012г., №3, с.28-33

56. Ильин А.А., Загородний Н.В., Мамонов А.М., Балберкин А.В., Карпов В.Н., Макунин В.И., Магомедов Х.М., Палтиеви́ч А.Р. Обоснование конструкции и исследование биомеханического поведения клиновидной

ножки цементной фиксации эндопротезов тазобедренного сустава // Вестник травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова. 2005. № 3.

57. Ильин А.А., Федирко В.Н., Мамонов А.М., Сарычев С.М., Чернышова Ю.В. Влияние комплексных технологий обработки на структурное состояние поверхности и эксплуатационные свойства медицинских имплантатов из титанового сплава ВТ6 // Титан. 2014. № 4. С. 4-11

58. Мамонов А.М., Чернышова Ю.В., Сафарян А.И., Карпов В.Н., Сарычев С.М. Исследование влияния инновационных технологий обработки на структуру и физико-химические свойства циркониевого и титанового сплавов для имплантируемых медицинских изделий // Титан. 2015. № 4. С. 4-11

59. Mamonov A., Ovchinnikov A., Skvortsova S., Yermakov E. Influence of hydrogen on plastic flow of the titanium and its alloys // Acta Metallurgica Slovaca, vol. 23, 2017, No 2, p. 122-134

60. Mamonov A.M., Safaryan A.I., Agarkova E.O., Zhilyakova M.A. Analysis of the possibilities of transformation of lamellar structures of titanium and zirconium alloys by methods of thermohydrogen treatment // Metal Science and Heat Treatment. 2018. Vol. 60, Nos. 1 – 2. P. 80-88.

61. Cotman I. Characteristics of metals used in implants// J. Endourology. 1997. Vol 11. №6 pp 383-388.

62. Dio H., Yoneyama T., Kotake M., Hamanaka H. Corrosion resistance on the reacted surface of titanium castings with a phosphate bonded silica investment. Jpn J. Dent Mater 1992; 11:672 – 8.

63. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – 264 с.

64. Сокол И.Я., Ульянин Е.А., Фельгандлер Э.Г. и др. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. изд. – М.: Металлургия, 1989. – 400 с.

65. Семенова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2006. – 376 с.
66. ГОСТ 9.912-89. ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии.
67. Nilsen K. Corrosion of metallic implants - Proc. of the 10th Scandinavian corr. congress, NKM 10, 1986, p. 413 – 420
68. Okazaki Y., Sshimura E. Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and biocompatibility of new Ti alloys without V for medical implants // Proc. 9-th World conf. On titanium. St. Peterburg, 1999. P. 1135 – 1150.
69. Stenemann S. G. Titanium and titanium alloys for surgical implants// Proc. 5th World conf. on titanium. 1984, V. 2, pp. 1373 – 1379.
70. 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
71. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник. – М.: ВИЛС–МАТИ, 2009. – 520 с.
72. Колачев В.А., Полькин И.С., Талалаев В.Д. Титановые сплавы разных стран: Справ. - М.: ВИЛС, 2000.
73. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. - М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. - 520 с.
74. Ушков С.С., Копылов В.Н., Разуваева И.Н. Научные аспекты выбора регламентированного структурно-текстурного состояния «морских» сплавов титана // Металловед. и терм. обраб. металлов, 1999 № 9. - С. 38-43.
75. Полькин И.С. Упрочняющая термическая обработка титановых сплавов – М.: Metallurgiya, 1984. – 96 с.;

76. Технология изготовления титановых деталей крепления / Володин В.А., Колачев Б.А., и др. Под ред. Б.А. Колачева. – М.: Металлургия, 1996. – 144 с.;
77. Ермолаева М.И., Поляк Э.В., Солонина О.П. Исследование фазовых и структурных превращений в двухфазных промышленных титановых сплавах // Титановые сплавы для новой техники – М.: Наука, 1968, с. 145-154;
78. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. - М.: Машиностроение, 1990.
79. Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов. М.: «МИСИС», 2002, 392 с.
80. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах: М. Наука. 1994. 303с.
81. Ильин А.А., Фазовые и структурные превращения в титановых сплавах, легированных водородом// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1987. №1. С.96-101.
82. Назимов О.П., Ильин А.А., Мальков А.В., Звонова Л.П. Влияние водорода на структуру и физические свойства α -сплавов титана.// Физ.-хим. Механика материалов. 1979. Т.15. №3. с. 24-30.
83. Назимов О.П., Ильин А.А., Коллеров М.Ю. О состоянии водорода в титане.// Журнал физ. Химии. 1980. т.54. с. 2774-2777.
84. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия. 1985. С. 216.
85. Ливанов В.А., Буханова А.А., Колачев Б.А. Водород в титане. М.: Металлургия. 1962. с. 246.
86. San Martin A., Manchester F.D. The hydrogen-titanium system.// Bulletin of alloy phase Diagrams. 1987. V.85 ¹1. p. 30-42.

87. Shin D.S., Birnbaum H.K. Evidence of Fcc titanium alloy.// Scripta Met. 1986. V.20. №9. p.1261-1264.

88. Ильин А.А., Мамонов А.М. Высокотемпературные рентгеновские исследования водородосодержащего титанового сплава VT18У // Изв.вузов. Цвет. металлургия. 1989. № 2. С.88-93.

89. Ильин А.А., Мамонов А.М. Фазовые равновесия в водородосодержащих многокомпонентных системах на основе титана.//Титан. 1993. №3. с. 25-33.

90. Ильин А.А., Мамонов А.М., Засыпкин В.В. и др. Термоводородная обработка литых α - и псевдо- α -титановых сплавов // Технология лег. Сплавов. 1991. №2. С 31-38.

91. Колачев Б.А., Ильин А.А., Мамонов А.М. Термоводородная обработка титановых сплавов // Металловедение и обработка титановых и жаропрочных сплавов. М.: ВИЛС,1991.С.132-142.

92. Колачев Б.А., Ильин А.А. О термоводородной обработке титановых сплавов.// Термическая, химико-термическая и лазерная обработка сталей и титановых сплавов. Пермь: ППИ. 1989. с. 97-101.

93. Ильин А.А., Мамонов А.М., Коллеров М.Ю. Научные основы и принципы построения технологических процессов термоводородной обработки титановых сплавов.// Металлы. 1994. 14. с. 44-45.

94. Клубова Е.В. Разработка технологических способов обеспечения регламентированной микроструктуры и заданного комплекса механических свойств компонентов эндопротезов тазобедренного сустава из титанового сплава VT6. Автореферат кандидатской диссертации. М. 2000.

95. Д.У. Дини «Лазерная модификация поверхности покрытий, нанесенных электроосаждением, физическим осаждением из паровой фазы и плазменным распылением.», Калифорния, стр. 41.
96. Колачев Б.А., Габидуллин Р.М., Пигузов Ю.В. «Технология термической обработки цветных металлов и сплавов», М., Metallurgy, 1992, ст.272.
97. Buchanan R.A., Rigney E.D., Williams J.M.: Ion implantation of surgical Ti6Al4V for improved resistance to wear-accelerated corrosion. J. Biomed. Mater. Res.21: 355, 1987.
98. Mekellop H. And Rostlunl N.: The wear behavior of ion-implanted Ti6Al4V against HMWPE. J. Biomed. Mater. Res.24: 1413, 1990.
99. С. Файель Трибологические характеристики материалов, имплантированных азотом, Лион,1986, с. 12.
100. S.illich, R.N. R. N. Bolster and I.L. Singer, in G.K. Hubter, O. W.Holland, C.R.Clayton and C.W.White (eds.), Ion Implontation and Ion Beat Processing of Materials, Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 637.
101. L.E.Pope, F.G.Yost, D.M.Follstaedt, S.T. Picraux and J.A.Knapp, in G. K. Hubler, O.W.Holland, C.R. Clayton and C.W.White (eds.), Ion Implontation and Ion Beat Processing of Materials, Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 681.
102. Cui, A.M. Vredenberg, F.W. Saris, Appl. Phys. Lett. 53, 1988, 2152.
103. Виноградов Ю. М. Трение и износ модифицированных металлов. М.: Наука, 1972. 151 с.
104. Титан. // МиТОМ /Тр. ||| Международной конф. по титану. М.: ВИЛС, 1978. Т. 2. с. 738.
105. Горынин И.В. Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении М.:Машиностроение, 1990. с.400.
106. Гельтман И. С., Рогов И. В., Паньков В. И., //Трение и износ. 1985. Т. 6, № 1. С. 167-170.

107. Чечулин Б. Б. , Ушков С. С., Разуваева И. Н., Гольдфайн В. Н. Титановые сплавы в машиностроении. Л.:Машиностроение, 1977. 248 с.
108. Анитов И. С., Максимова А. Г., Щербакова З. В. //Химикотермическая обработка сталей и сплавов. Л.:Дом техники, 1961. С 3-16.
109. Клабуков А. Г., Зуев А. М.//Известия ВУЗов. Сер. Машиностроение. 1974. №3. С. 120-124.
110. Minhell E., Brotherton P. J. Inst Metals. 1965.V/ 93, N 11. P. 381-386.
111. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов // М.: Издательство МГТУ им Н.Э.Баумана, 1999. 400с.
112. Арзамасов В.Н., Громов В.И., Сосков М.Д. Влияние режимов ионного азотирования на структуру и свойства титановых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 1996. №5. С. 26-28.
113. Шашков Д.П. Влияние азотирования на механические свойства и износостойкость титановых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2001. №6. С. 20-26
114. Nillert, H.G. Crevice corrosion of cemented titanium alloy stems in total hip replacements / H.G. Nillert, L.G. Broback // Clinical orthopaedics and related research. - 1996. - № 333. - P. 51-75.
115. Низкотемпературное ионное азотирование имплантатов из титанового сплава ВТ20 в различных структурных состояниях / А.А. Ильин [и др.] // Металлы. - 2005. –№2. - С.38-44.
116. Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов / А.А.Ильин [и др.] // Металлы. – 2010. – №2. – С. 6-15.
117. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / Кол. авторов. Под общ. ред. д.т.н., проф. С.Г. Глазунова, д.т.н., проф. Б.А. Колачёва. – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.

118. Вашуль Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.
119. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1979. – 336 с.
120. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: «МИСиС», 1994. – 328 с.
121. Каданер Л.И., Котляр А.М., Щербак М.В. Методика исследования кинетики анодного растворения металлов в условиях их абразивного разрушения // Электронная обработка материалов.-1971. №1. с.15-20.
122. ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. - Введ. 1975-01-01. - М.: Стандартинформ, 2018. – 7 с.
123. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников – Введ. 1977-01-01. - М.: Издательство стандартов, 1993. – 34с.
124. ГОСТ Р 50581-93 (ИСО 6475-89) Имплантаты для хирургии. Металлические шурупы для костей с асимметричной резьбой и сферической опорной поверхностью. Механические требования и методы испытаний – Введ. 1995-01-01. - М.: Издательство стандартов, 1993. – 8 с.
125. ASTM F543-13 Standard Specification and Test Methods for Metallic Medical Bone Screws. – Adopted: 2013-05-01. – ASTM International, 2013. – 36 р.
126. Гомонай, М.В. Производство топливных брикетов. Древесное сырье, оборудование, технологии, режимы работы: Монография / М.В. Гомонай - М.: МГУЛ, 2006. – 68 с.
127. Вакуумная ионно-плазменная обработка: учебное пособие / А.А. Ильин [и др.] - М.: Альфа-М: ИНФРА-М, 2014.-160 с.
128. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: учебник для вузов / Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСиС, 2005. – 432 с.

129. Influence of surface structures on torque of VT6 alloy cortical screws / S. V. Skvortsova, V. S. Spector, S. M. Sarychev, A. A. Orlov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Sevastopol, 07–11 сентября 2020 года. – Sevastopol, 2020. – P. 032030. – DOI 10.1088/1757-899X/971/3/032030. – EDN PNFZQO.

130. Борисова Е.А., Бочвар Г.А., Брун М.Я. и др. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. М: Metallurgy. 1980г. 464с

131. Skvortsova, S., Orlov, A., Valyano, G., Spector, V., Mamontova, N. Wear resistance of Ti–6Al–4V alloy ball heads for use in implants // Journal of Functional Biomaterials, 2021, 12(4), 65, <https://doi.org/10.3390/jfb12040065> (Scopus Q1, SJR 1.24)

132. Research of Wear Resistance of Medical Materials during Friction with High-Molecular Polyethylene / Skvortsova S.V., Orlov A.A., Neiman A.V., Sopelnik D.O. // Key Engineering Materials –2022. –Vol. 910 – pp. 935-939

ПРИЛОЖЕНИЯ

Утверждаю
Заместитель генерального директора
ФГУП «ЦИТО»

Скоблин А.А.
« 18 » 2022г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящим актом подтверждаем, что результаты диссертационной работы Орлова А.А. «Влияние термической и вакуумной ионно-плазменной обработок на структуру и свойства полуфабрикатов и изделий медицинского назначения» использованы в следующих технологических процессах изготовления медицинских изделий:

1. Обработки прутковых заготовок из сплава ВТ6 для получения шаровых головок эндопротеза тазобедренного сустава для заданной твердости;
2. Вакуумной ионно-плазменной обработки головок кортикальных винтов из сплава ВТ6.

Главный технолог

Косятов П.В.



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ИМПЛАНТАТЫ МАТЕРИАЛЫ ТЕХНОЛОГИИ»
АО «ИМПЛАНТ МТ»

тел: +7 (495) 7-403-403
e-mail: amt@implants.ru
адрес: 121552, Москва, ул. Оршанская, дом 5, ком. 1

УТВЕРЖДАЮ
Директор производственной базы
АО «Имплант МТ»



Овчинников А.В.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящим актом подтверждаем, что результаты диссертационной работы Орлова А.А. «Влияние термической и вакуумной ионно-плазменной обработок на структуру и свойства полуфабрикатов и изделий медицинского назначения» использованы в следующих технологических процессах изготовления медицинских изделий:

1. Термообработка прутковых заготовок из сплава ВТ6 для получения шаровых головок эндопротеза тазобедренного сустава на заданную твердостью обеспечила при полировке высокую чистоту их поверхности ($Ra = 0,02-0,03$ мкм);
2. Вакуумное ионно-плазменное азотирование шаровых головок из титанового сплава ВТ6 обеспечило надежную их работу в узде трения по сверхвысокомолекулярному полиэтилену.

Главный конструктор

 Поляков О.А.