

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»

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва, 2022 г.

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и технология обработки материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: – доктор технических наук, профессор
Скворцова Светлана Владимировна

Официальные оппоненты: – **Овчинников Виктор Васильевич**,
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Московский политехнический
университет», заведующий кафедрой

– **Дьяков Илья Геннадьевич**,
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Костромской государственной
университет», профессор

Ведущая организация: – ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина»

Защита диссертации состоится «27» декабря 2022 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/upload/iblock/7fe/51oxmzbu460ruj6pw81dg2eobbwek9ji/Dissertatsiya_Orlov.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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 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 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. НРС, 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 твердости сплава ВТ6 после изотермической обработки в зависимости от значений твердости 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 - металлургов - 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.

Публикации. 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. Список основных публикаций по работе приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка цитируемой литературы и двух приложений. Объем диссертации составляет 163 страницы, включая 49 рисунков, 17 таблиц и список литературы из 132 наименований.

Основное содержание работы

Глава 1. Состояние вопроса и постановка задач исследований

В главе рассмотрены основные металлические материалы, применяемые для изготовления медицинских изделий: нержавеющая сталь, кобальт-хромовые и титановые сплавы. Отмечены их основные преимущества и недостатки. Показано, что все эти материалы относятся к категории самопассивирующихся, т.е. коррозионную стойкость им придает присутствие на поверхности оксидной пленки. Так, коррозионную стойкость сталям и кобальтовым сплавам придает хром, образующий на их поверхности пассивную оксидную пленку Cr_2O_3 , титану и сплавам на его основе – оксид TiO_2 .

Анализ литературных данных показал, что управлять структурой и твердостью титановых сплавов возможно с помощью термической или термоводородной обработок. Отмечено, что применение обратимого легирования водородом позволяет повысить технологические свойства полуфабрикатов титановых сплавов разных классов.

Рассмотрены основные методы поверхностного упрочнения металлических материалов. Показано, что одним из эффективных способов повышения износостойкости сплавов на основе титана является модифицирование их поверхности азотом при вакуумной ионно-плазменной

обработке

На основе анализа литературных данных поставлена цель работы и сформулированы конкретные задачи исследований.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Исследования проводили на образцах, вырезанных из различных полуфабрикатов кобальт-хромового сплава Co-28Cr-6Mo-0,5Fe-0,1C, титанового сплава ВТ6 и нержавеющей стали 316L, полученных по промышленным технологиям. Кроме того, исследования проводили на шаровых головках и винтах, изготовленных из сплава ВТ6.

Термическую обработку проводили в печах с воздушной атмосферой СНОЛ 2.2,5.2/12,5-И1 и СНОЛ - 2.2,5.1,8/10-ИЗ. Температуру образцов в печах определяли термопарой типа ХА, размещаемой у образцов. Погрешность определения составляла $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Электронно-микроскопический анализ фольг проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200С при ускоряющем напряжении 125 кВ.

Исследования микроструктуры проводили на оптическом микроскопе АХЮ Observer.A1m при увеличениях до 1000 крат. Анализ полученных изображений осуществляли с помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3.

Рентгеноструктурный фазовый анализ 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.

Напыление ионно-вакуумных покрытий и модифицирование поверхности осуществлялось в установке «Булат-6Т» в смеси газов азота и аргона при температурах 500-700 $^{\circ}\text{C}$.

Шероховатость поверхности измеряли на приборе «Hommel Tester T500» в соответствии с ГОСТ 2789–73.

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 с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8.

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. 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 с использованием программного комплекса NEXSYS ImageExpert MicroHardness 2.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 безэталонным методом с использованием системы энергодисперсионного анализатора 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 косоугольного шлифа.

Момент затяжки и страгивания при вкручивании и выкручивании винтов определялся по методике, основанной на ГОСТ Р 50581 [124] и стандарте ASTM F543-1.

Глава 3. Влияние вакуумной ионно-плазменной обработки на структуру и свойства образцов и изделий из титанового сплава ВТ6

Глава посвящена изучению влияния температуры нагрева, времени выдержки и содержания азота на структуру модифицированной поверхности сплава ВТ6. Показано, что вакуумная ионно-плазменная обработка не приводит к изменениям объёмной (внутренней) структуры образцов, но способствует повышению твердости поверхности. Азотирование почти в 2 раза повышает её твердость (с 3600 до 6900 МПа) за счет формирования слоя, содержащего нанометрические слои TiN, Ti₂N и твердого раствора внедрения азота в α - и β -фазах протяжённостью 150 мкм, а нанесение нитрида – в 3 раза до 11600 МПа. Показано, что азотирование практически не изменяет параметр шероховатости предварительно поверхности, а нанесение нитрида увеличивает его в 3 раза.

Исследовано влияние режимов вакуумной ионно-плазменной обработки головок медицинских винтов из титанового сплава ВТ6 на момент вкручивания и выкручивания их в отверстия пластин для остеосинтеза из сплава ВТ6.

Показано, что наибольшее снижение крутящего момента страгивания при выкручивании показали винты, на головки которых наносили нитрид титана – 27%. Вакуумное ионно-плазменное азотирование головок винтов приводит к снижению крутящего момента на 18,5%. При испытании винтов с необработанной поверхностью головок разность крутящих моментов оказалась наименьшей – 10,2% (табл.1).

Таблица 1 – Значения крутящего момента при вкручивании винтов в отверстия пластин на воздухе (M_1), выдерживания конструкции в течение 30 суток в растворе 0,9% NaCl и выкручивании (M_2) в зависимости от обработки поверхности головок

Вид обработки поверхности головок винтов	Твёрдость поверхности, МПа	M_1 , Н·м	M_2 , Н·м	$ \Delta $, %
Без обработки	3600	6,07	5,45	10,2
Покрытие TiN	11600	6,02	4,38	27,2
Азотирование	6300	6,06	4,94	18,5
Азотирование + покрытие TiN	11200	6,05	4,47	26,1

Осмотр винтов после всех испытаний показал наличие следов износа и деформации между витками резьбы, причем в наибольшей степени у необработанных и азотированных винтов. Показано, что формирование нитридного покрытия существенно снижает крутящий момент страгивания, уменьшает вероятность «холодной сварки» винта и пластины.

Исследовано влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования на износостойкость шаровой головки эндопротеза тазобедренного сустава из титанового сплава ВТ6. Показано, что после азотирования при температуре 550°C микротвёрдость поверхности повышается с 3400 – 3600 до 5200 МПа и постепенно снижается при удалении от поверхности, а на глубине 150 мкм достигает среднего уровня микротвёрдости сплава (3400-3600 МПа).

Методом микрорентгеноспектрального анализа установлено, что на поверхности шаровой головки после азотирования содержится около 20 масс. % азота, концентрация которого постепенно снижается и на расстоянии 150 мкм уже соответствует среднему содержанию в сплаве (рис.1).

По ГОСТ Р 52640 в паре с вкладышем из сверхвысокомолекулярным

полиэтиленом определена износостойкость титановой шаровой головки после азотирования: средний крутящий момент в процессе испытаний находился в пределах 1,0-1,8 Нм, значение коэффициента трения составило 0,04 (рис.2). На обоих компонентах пары трения отсутствовали следы износа.

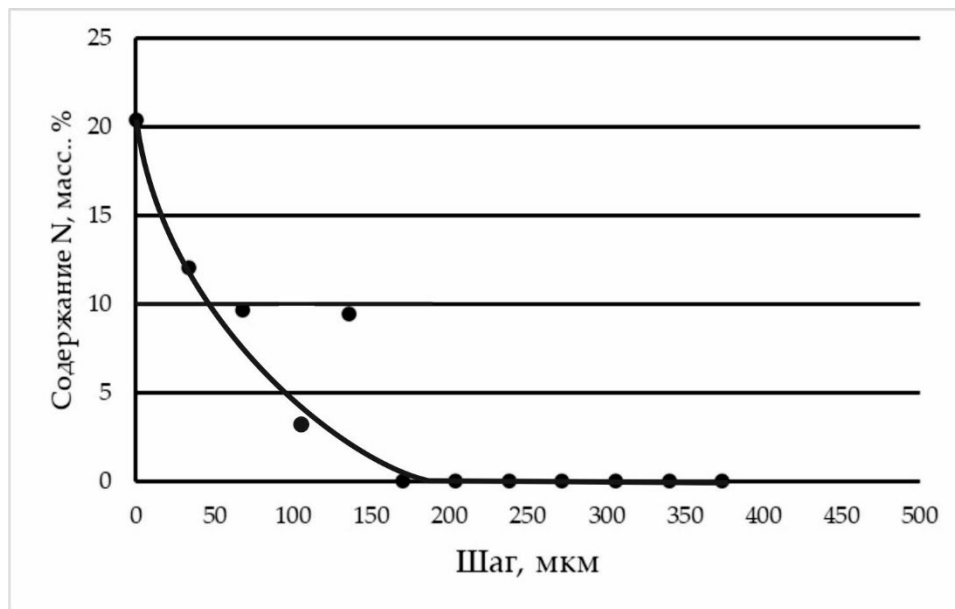


Рис.1 Распределение содержания азота по глубине азотированной шаровой головки из сплава ВТ6

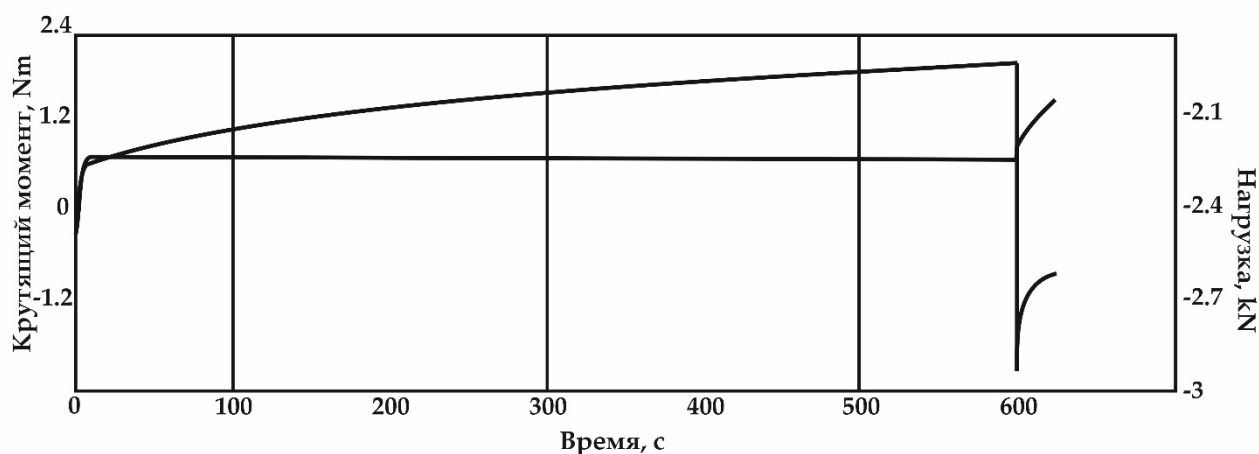


Рис.2 Диаграмма крутящего момента и нагрузки в узле трения шаровая головка из сплава ВТ6 с модифицированной поверхностью – вкладыш из сверхвысокомолекулярного полиэтилена

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.

Исследована шаровая головка эндопротеза тазобедренного сустава после

12 лет эксплуатации в организме человека. Визуальный осмотр головки и вкладыша показал отсутствие каких-либо следов износа. Однако констатирована потеря желтовато оттенка, характерного для азотированного состояния головки.

Проведённый микрорентгеноспектральный анализ с поверхности шаровой головки показал, что количество азота уменьшилось до 7,8 масс. %, но при этом было обнаружено появление кислорода в количестве 4 масс % (Рис. 3) На дифрактограммах отсутствовали отражения от ϵ (Ti_2N) и δ (TiN) нитридов титана (рис.4), период a кристаллической решётки α -фазы увеличился на 0,0012 нм, поверхностная твердость снизилась до 4500 МПа, а протяженность упрочнённого слоя увеличилась почти в 2 раза (рис. 5). Таким образом установлено, что в процессе эксплуатации шаровой головки в биологической среде происходит изменение химического состава модифицированного слоя и образование оксинитрида титана.

При испытаниях на долговечность шаровой головки после 12 лет эксплуатации в организме человека было установлено, что произошло незначительное увеличение как крутящего момента, так и коэффициента трения, но на компонентах не было обнаружено никаких следов износа.

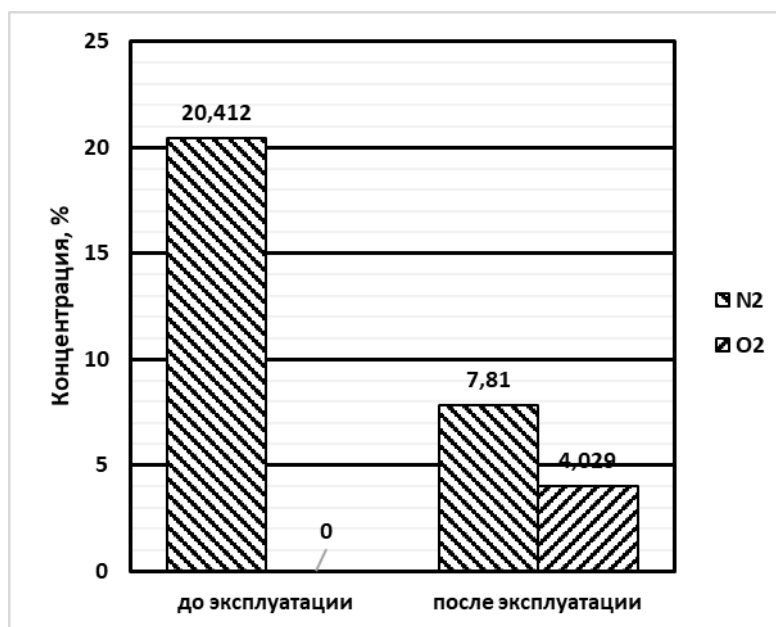


Рис. 3 Содержание азота и кислорода на поверхности шаровых головок до и после эксплуатации в течение 12 лет в организме человека

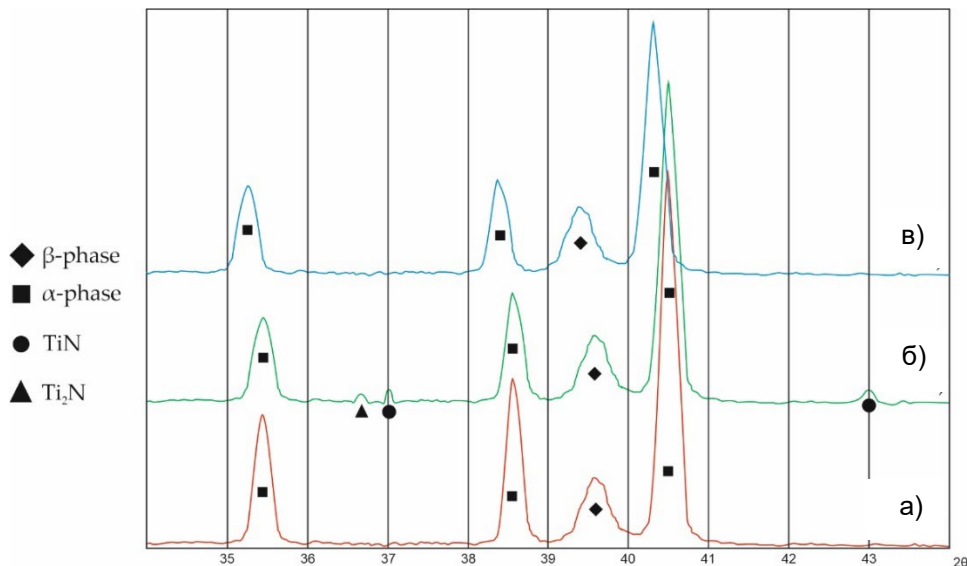


Рис.4 Дифрактограммы шаровых головок из сплава VT6 в исходном состоянии (а), после азотирования (б) и после 12 лет эксплуатации в организме человека (в)

Изменение химического состава поверхностного слоя с нитрида до оксинитрида титана, а соответственно и цвета титановой шаровой головки в процессе длительной эксплуатации в организме человека, по-видимому, связано с активацией процессов адсорбции кислорода в биологически активной среде в условиях механических контактных напряжений.

Это обусловлено большим сродством титана к кислороду, чем к азоту, и большей стабильностью оксидов титана. Однако проведённые испытания показали, что преобразование нитрида титана в оксинитрид титана не оказывает влияния на износостойкость поверхности, которая остаётся на высоком уровне.

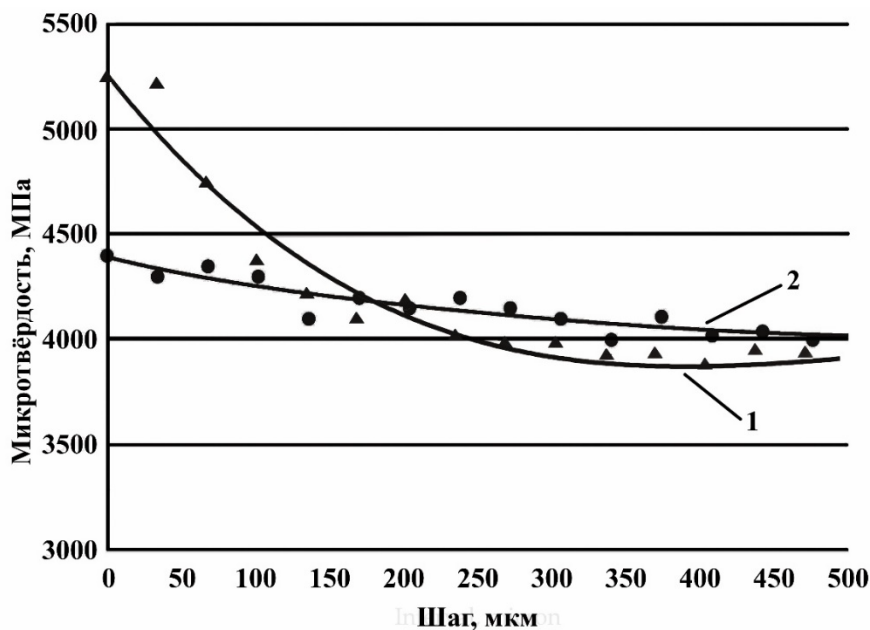


Рис.5 Распределение микротвердости по глубине шаровой головки после азотирования (1) и 12-ти лет эксплуатации в организме человека (2).

Глава 4. Влияние состояния поверхности на коррозионную стойкость металлических медицинских материалов

В главе исследовано влияние чистоты поверхности и вакуумного ионно-плазменного азотирования на коррозионную стойкость образцов из сплавов Co-Cr-Mo, ВТ6 и стали 316L. Несмотря на то, что образцы из сплава ВТ6 с шероховатостью поверхности $R_a = 0,06$ мкм имеют отрицательный стационарный потенциал и немного более высокий ток пассивного состояния, чем у других исследованных сплавов, но он не изменяется при увеличении напряжения до 1500 мВ, что свидетельствует о его высокой стойкости к питтингообразованию. В то время как у образцов из кобальтового сплава и стали 316L наблюдается пробой оксидной пленки при значениях 740 мВ и 700 мВ, соответственно.

Показано, что увеличение шероховатости поверхности в 2 раза ($R_a > 1,1$ мкм) у образцов из титанового сплава ВТ6 приводит к переходу стационарного потенциала в положительную область, при этом плотность тока в пассивном состоянии остается практически неизменной. Для образцов из сплава на основе кобальта увеличение шероховатости поверхности практически не изменяет значение стандартного потенциала и потенциала пробоя, но приводит к постепенному увеличению плотности тока с увеличением напряжения, что свидетельствует об отсутствии области пассивного состояния. У образцов из сплава 316L потенциал пробоя снижается до 500 мВ

Как показали проведённые исследования, вакуумное ионно-плазменное азотирование позволяет создать на поверхности титанового сплава ВТ6 модифицированный слой с нанометрическим нитридом титана на поверхности, прочно связанного с основой, который предотвращает его износ. Несмотря на высокую износостойкость кобальтового сплава и нержавеющей стали в парах с СВМПЭ была предпринята попытка провести их азотирование с целью создания барьерного покрытия, которое, препятствовало бы выходу канцерогенных элементов, содержащихся в сплавах. Если азотирование образцов из сплава ВТ6 повышает микротвёрдость на 1300 МПа, а глубина азотированного слоя составляет 150 мкм, то для кобальтового сплава микротвёрдость увеличивается только на 700 МПа, а глубина азотированного слоя составляет 40 мкм. Примерно такая же картина наблюдается и для нержавеющей стали. Проведённые рентгеноструктурные исследования показали наличие на поверхности обоих соединений нитрида хрома.

На заключительном этапе работы было исследовано влияние вакуумной

ионно-плазменной обработки на коррозионную стойкость образцов из сплавов титана, кобальта и нержавеющей стали. Азотирование образцов из сплава ВТ6 почти на 500 мВ сдвигает стационарный потенциал в сторону положительных значений, азотирование комохрома приводит к существенному увеличению значений плотности тока, а нержавеющая сталь полностью теряет коррозионную стойкость (рис.6). Таким образом, проведённые исследования показали, что только для титановых сплавов наблюдается положительный эффект от вакуумного ионно-плазменного азотирования.

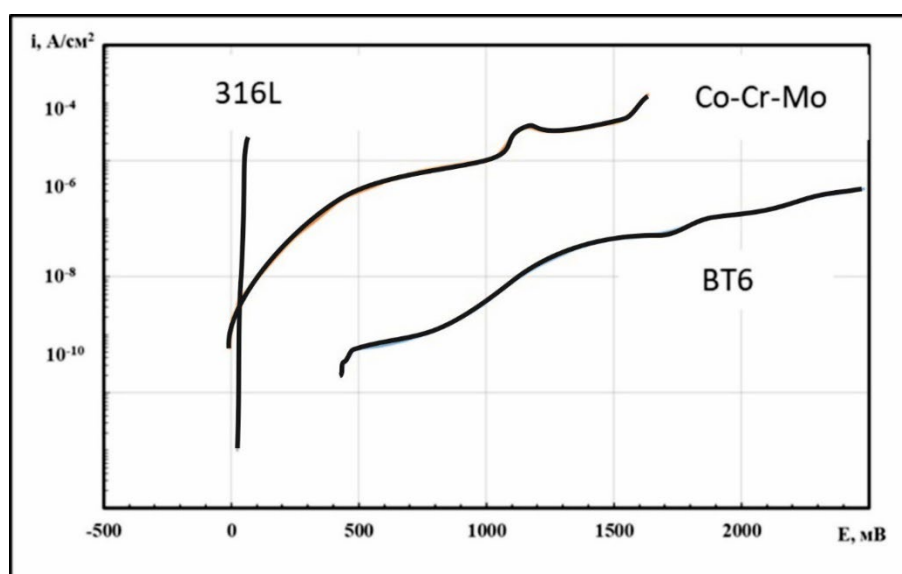


Рисунок 6. Анодные поляризационные кривые образцов из сплавов на основе кобальта, титана и стали 316L после вакуумного ионно-плазменного азотирования.

Глава 5. Разработка режима термической обработки прутков из сплава ВТ6 для обеспечения требуемой твердости

Как показали проведённые исследования, для повышения износостойкости изделий из титановых сплавов необходимо повысить твёрдость исходного полуфабриката до 37-39 ед. НРС, которая обеспечивает получение в процессе полировки требуемую чистоту поверхности ($Ra = 0,02 - 0,04$ мкм). В настоящее время для этих целей используется термоводородная обработка. Однако повысить твёрдость возможно и с помощью термической обработки. Для разработки режима термической обработки было рассмотрено влияние температуры нагрева под закалку на изменение объёмной доли α -фазы и твёрдости образцов из сплава ВТ6. С понижением температуры нагрева количество α -фазы увеличивается, а твёрдость снижается. Наиболее интенсивное

изменение как объёмной доли α -фазы, так и твёрдости наблюдается в интервале температур нагрева под закалку $A_{c3} - 35^{\circ}\text{C} \div A_{c3} - 55^{\circ}\text{C}$ (рис. 7).

Для выбора режима термической обработки титановых сплавов необходимо знать температуру полиморфного превращения, которая обычно определяется методом пробных закалок. Полученные результаты позволяют по значению твердости образца, закалённого с температуры, которая заведомо лежит в $\alpha+\beta$ -области, с точностью до $\pm 5^{\circ}\text{C}$ определить температуру полиморфного превращения сплава ВТ6 с разным химическим составом в пределах паспортных значений. состава. Данное заключение было подтверждено экспериментально на 20 прутковых заготовках сплава ВТ6 разного химического состава.

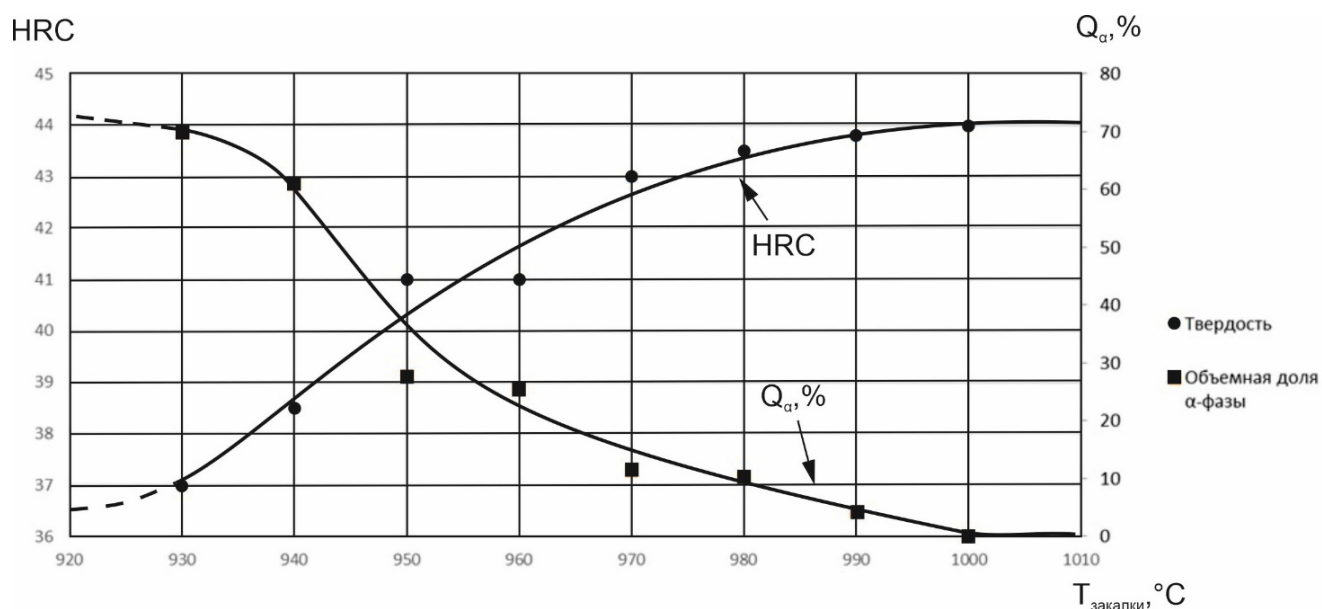


Рис.7 Изменение количества α -фазы и значений твёрдости в образцах из сплава ВТ6 в зависимости от температуры нагрева под закалку

На заключительном этапе работы было исследовано влияние изотермической обработки (старения) на твердость закалённых прутков из сплава ВТ6. Для этого образцы, закалённые с температур 1000-940 $^{\circ}\text{C}$ с шагом 20 $^{\circ}\text{C}$, нагревали до температур 550 $^{\circ}\text{C}$, 580 $^{\circ}\text{C}$, 600 $^{\circ}\text{C}$, 620 $^{\circ}\text{C}$ и 640 $^{\circ}\text{C}$ и после изотермической выдержки 5, 4, 3, 2,5 и 2 часа, соответственно, охлаждали на воздухе. Были установлены зависимости изменения твёрдости образцов из сплава ВТ6 после изотермической обработки от твёрдости в закалённом состоянии (рис.8).

Построенные зависимости позволяют по твёрдости закалённого из $(\alpha+\beta)$ – области образца определить режим термической обработки прутка из сплава ВТ6 для обеспечения требуемой твёрдости. Например, если после закалки образцы из сплава ВТ6 имеют твёрдость 37,5 – 38,5 ед. HRC, то обработку необходимо проводить при 600°C в течение 3 часов, если твёрдость после закалки 39-40 ед. HRC - то при 620°C в течение 3 часов, а если 40-41,5 ед. HRC – при 640°C в течение 2 часов. Если твёрдость после закалки выше или ниже указанных интервалов, то необходимо понизить или повысить соответственно температуру нагрева под закалку, причём величина изменения этой температуры также определяется по построенной зависимости. Таким образом, разработан экспресс-метод выбора температур термической обработки, обеспечивающей получение в полуфабрикате требуемой твёрдости независимо от изменения химического состава сплава ВТ6 в паспортных пределах.

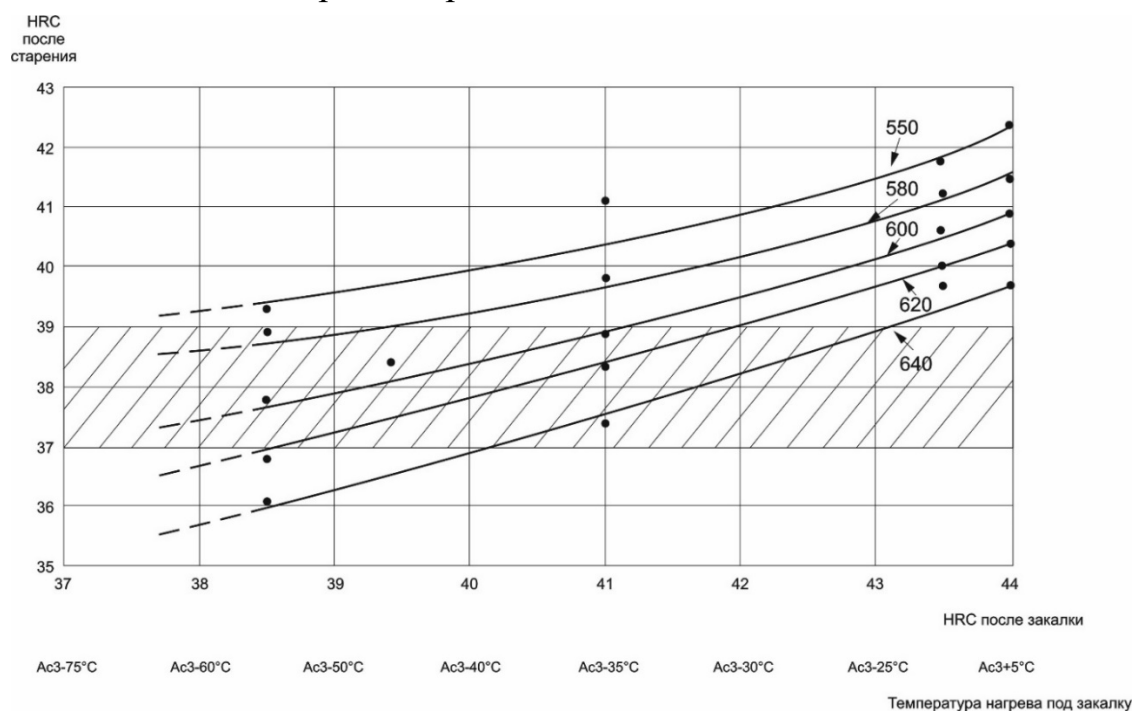


Рис.8 Зависимости твёрдости образцов из сплава ВТ6 после изотермической обработки при разных температурах от твёрдости после закалки с различных температур. Заштрихована область рекомендуемой твёрдости после старения.

На основании проведённых исследований разработана технология термической обработки прутковых заготовок из сплава ВТ6, обеспечивающая получение необходимой твердости, что позволило упростить технологию изготовления шаровых головок и снизить себестоимость их производства (рис.9). Основными преимуществами этого метода являются простота процесса,

возможность работы с полуфабрикатом, а не с практически готовым изделием. Разработанная технология была внедрена на предприятиях ОА «Имплант МТ» и ФГУП «ЦИТО» для производства шаровых головок эндопротеза тазобедренного сустава

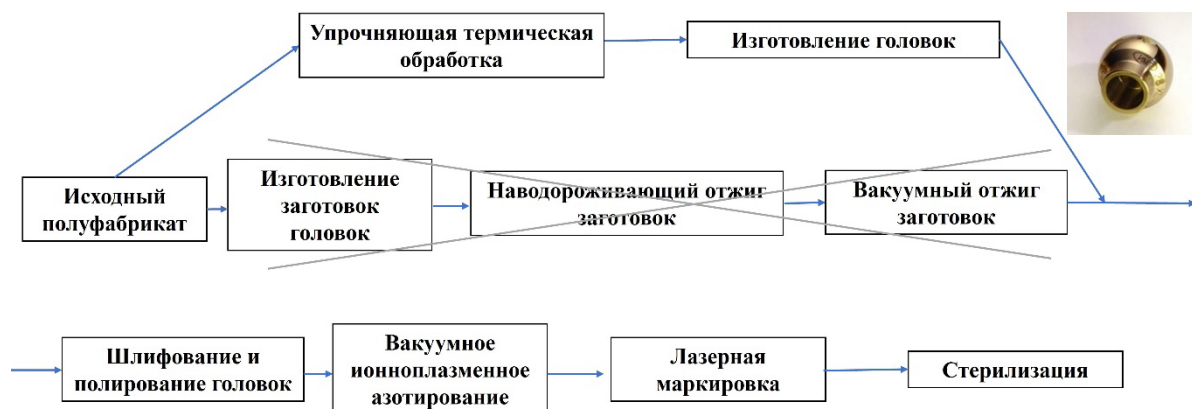


Рис. 9. Предлагаемый вариант этапов производства шаровых головок из сплава ВТ6. Исключены операции ТВО заготовок головок.

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 (Ti₂N) 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 полуфабрикate 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 основных публикаций по теме работы в рецензируемых журналах,
входящих в перечень ВАК и Scopus**

1. Gvozdeva O.N, Orlov A.A., Stepushin A.S, Volodin A.V. The study of structure development regularities in VT35 alloy after strengthening thermal processing // International Journal of Civil Engineering and Technology, pp.1471-1478 **(Scopus)**
2. Ivanov A.E., Orlov A.A., Golubovskii E.P. The influence of thermomechanical processing on the structure and mechanical properties of rods made of high-strength titanium alloys of different classes // Materials today: Proceedings Vol. 19 Part 5 2019 pp.2163-2166 **(Scopus)**
3. S. V. Skvortsova, V. S. Spector, S. M. Sarychev, A. A. Orlov. Influence of surface structures on torque of VT6 alloy cortical screws // 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. **(Scopus)**
4. V.S. Spektor, A. A. Orlov, S.M. Sarychev. The effect of surface conditions on corrosion resistance of a cobalt-chromium alloy // Key Engineering Materials – 2021. –Vol. 887 – pp. 358-363 **(Scopus)**
5. Skvortsova, S.,Orlov, A.,Valyano, G.,Spektor, 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) (Scopus)**
6. Skvortsova S.V., Orlov A.A., Neiman A.V., Sopelnik D.O. Research of Wear Resistance of Medical Materials during Friction with High-Molecular Polyethylene // Key Engineering Materials –2022. –Vol. 910 – pp. 935-939 **(Scopus)**
7. С. В. Скворцова, О. З. Пожога, А. В. Овчинников, А.А. Орлов. Влияние термоводородной обработки на технологические и механические свойства жаропрочного интерметаллидного сплава ВТИ-4 // Журнал «Деформация и разрушение материалов» №1 2019, г. Москва С.16-23 **(ВАК)**