

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ ТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ*

RESEARCH OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POROUS TITANIUM COATINGS OBTAINED BY VARIOUS METHODS

А.Е. ИВАНОВ (A.E. Ivanov), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

С.В. СКВОРЦОВА (S.V. Skvortsova), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», e-mail: scvortsova@implants.ru

Н.В. РУЧИНА (N.V. Ruchina), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», e-mail: n.ruchina@list.ru

Н.А. МАМОНТОВА (N.A. Mamontova), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

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

М.Д. ТЕВС (M.D. Tevs), ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

В работе исследованы пористые титановые покрытия, полученные методами 3D-печати, ионно-плазменного напыления и покрытие GRIPTION®. Проведено сравнение влияния различных методов получения пористых титановых покрытий на их пористость и структуру. Отмечено повышение адгезионной прочности пористого покрытия из титана после применения термоводородной обработки.

Ключевые слова: титановые сплавы, титановое покрытие, пористое покрытие, остеоинтеграция.

The paper describes a study of porous titanium coatings obtained by 3D printing, ion-plasma spraying and a GRIPTION® coating. A comparison was made of the effect of various methods of obtaining porous titanium coatings on the porosity and structure of the coatings. Increase of adhesion strength of porous titanium coating after application of thermal hydrogen treatment.

Keywords: titanium alloys, titanium coating, porous coating, osseointegration.

Введение

Эндопротезы тазобедренного сустава являются сложными многокомпонентными изделиями, к каждому элементу которых предъявляются определённые функциональные требования [1–4]. Например, поверхность ножки эндопротеза цементной фиксации должна иметь высокую чистоту и износостойкость, т.к. в процессе эксплуатации она испытывает микродвижения в цементной мантии. А поверхность компонентов

эндопротеза для бесцементной фиксации (ножка и чаша), наоборот должны иметь высокую шероховатость. Это обусловлено тем, что первичная фиксация компонентов осуществляется за счёт их «плотной» посадки в костных структурах, а стабильность работы обеспечивается остеоинтеграцией (прорастанием костных структур) с поверхностью компонента [2, 4]. Кроме того, к пористому покрытию чаши вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава предъявляются определённые требования к размеру

* Исследования проводились в рамках базовой части государственного задания №ФСФФ-2020-0017 вузам по теме «Теоретические и экспериментальные исследования в области получения и обработки перспективных металлических и композиционных материалов на основе алюминия и титановых сплавов» на оборудовании коллективного ресурсного центра «Аэрокосмические материалы и технологии» Московского авиационного института.



Рис. 1 Внешний вид чаш, полученных плазменным напылением (а), по технологии GRIPTION® (б) и ПЛНМ (в)

пор и прочности связи покрытия с основой. Чашу изготавливают из титанового сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V), а для пористого покрытия обычно используют сплав ВТ1-0, который обладает более высокой биосовместимостью [1–5]. На сегодняшний день одним из основных методов получения пористых покрытий является плазменное напыление. Недостатком этого метода является невысокая прочность связи покрытия с основой и трудность получения регламентированной пористости. В последнее время для нанесения пористых покрытий стали использовать технологии 3D-печати. Они позволяют создать требуемую архитектуру поверхности и управлять пористостью [6–8].

Обратимое легирование водородом является одним из перспективных способов значительного изменения структуры титановых сплавов. При определенных температурных условиях водород может достаточно легко поглощаться и удаляться из титана без изменения агрегатного состояния. Легирование водородом, обладающим сильным β -стабилизирующим действием, позволяет увеличивать количество β -фазы вплоть до 100% даже в псевдо α -титановых сплавах. Это дает возможность при последующем вакуумном отжиге в широком диапазоне управлять структурой титановых сплавов и, соответственно, получать свойства, недостижимые традиционными способами обработки. Контролируемая температурой обработки диффузионная подвижность водорода на несколько порядков превышает диффузионную подвижность основных легирующих элементов титановых сплавов. Поэтому, изменяя режимы наводороживающего отжига, возможно как объемное, так и поверхностное изменение структуры [2, 3, 5].

Цель работы состояла в исследовании структуры, пористости и адгезионной прочности покрытий из титанового сплава ВТ1-0, нанесенных различными методами на основу из сплава ВТ6.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись чаши вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава. Титановые пористые покрытия были нанесены разными методами: плазменным напылением, по технологии GRIPTION® [9] и прямым лазерным нанесением металла (ПЛНМ) (рис. 1). Чаши с покрытиями, полученными плазменным напылением и 3D-печатью, подвергали термической (вакуумному отжигу при температуре 850°C) и термоводородной обработкам (ТВО). Насыщение образцов водородом при ТВО проводили в установке Сиверта при температуре 820°C до концентрации 0,7 масс. % в среде чистого молекулярного водорода. Вакуумный отжиг проводили при температуре 820°C в течение 5 часов в печи ВЕГА 3М. Испытание на адгезионную прочность покрытия с основой проводили на испытательной машине TIRAtest 2300 на цилиндрических образцах $\varnothing 9$ мм из титанового сплава ВТ6 с нанесенным на них покрытием из сплава ВТ1-0.

Металлографические исследования пористости покрытий, границы раздела основа-покрытие и структуры проводили на оптическом микроскопе AXIO Observer.Alm при увеличениях до 1000 крат. Применяли метод светлого поля в воздушной среде. Анализ полученных изображений осуществляли с помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3.6.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Одним из основных требований к чаше вертлужного компонента эндопротеза тазобедренного сустава является пористость, размер и глубина открытых пор для возможности прорастания костной ткани. Поэтому на начальном этапе работы было проведено измерение размеров внешних открытых пор. Для этого были отсняты по 5 полей на малом увеличении в 25 крат (рис. 2).

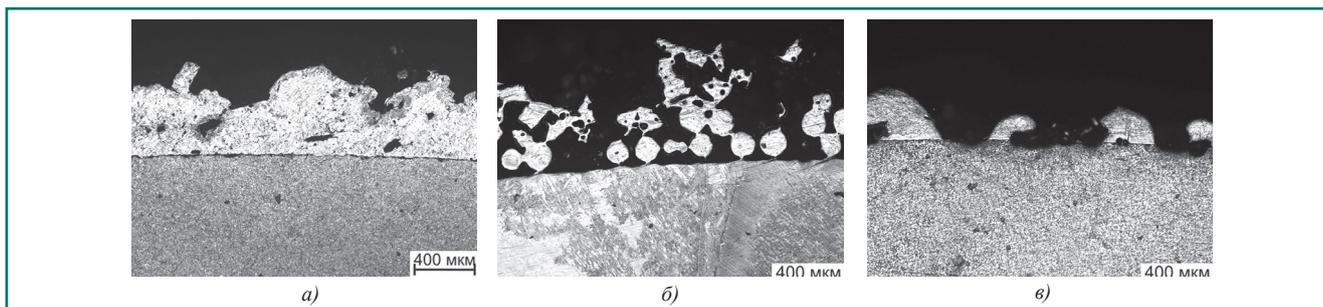


Рис. 2 Структура пористых покрытий, полученных плазменным напылением (а), по технологии GRIPTION® (б) и ПЛНМ (в)

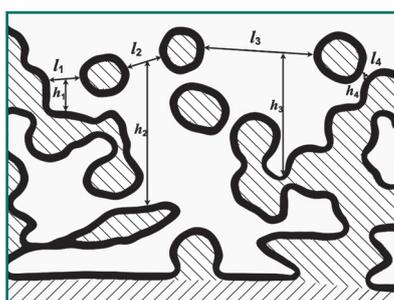


Рис. 3 Схема измерения ширины и глубины пор

Покрытие, полученное методом плазменного напыления, более «плотное», имеет небольшое количество внутренних пор и развитый рельеф (рис. 2а). Первый слой покрытия, полученного по технологии GRIPTION®, состоит из сферических гранул, поверх которых нанесены частицы порошка неправильной формы. Это покрытие имеет развитый рельеф со «сквозной пористостью» (рис. 2б). Покрытие, полученное по 3D-технологии, состоит только из сквозных пор (рис. 2в).

Для получения количественных данных по пористости были измерены расстояния между частицами и глубина открытых пор. Схема измерения ширины и глубины пор показана на рисунке 3.

Расчёт проводился по 5 полям зрения, при этом суммарная протяженность измеренного покрытия составила 2555 мкм. Результаты измерений приведены на рисунке 4. Для пористого покрытия, полученного плазменным напылением, характерно минимальное количество открытых пор – 5 пор/мм. Основное количество пор имеет размеры от 100 до 200 мкм со средней глубиной 80 мкм (рис. 4а). Для пористого покрытия, полученного по технологии GRIPTION®, характерно значительно большее количество открытых пор – 11 пор/мм. Почти 50% пор имеет размеры от 100 до 200 мкм (рис. 4б) со средней глубиной около 200 мкм. Покрытие, полученное методом 3D-печати, имеет 7 открытых пор в одном миллиметре. Максимальная доля пор приходится на

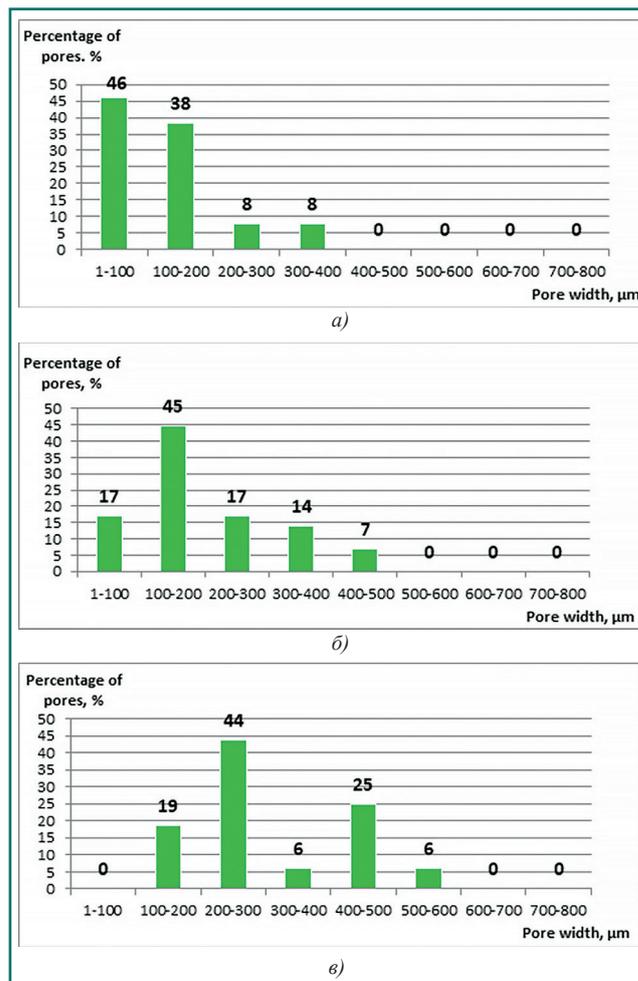


Рис. 4 Распределение пор по ширине в покрытиях, полученных плазменным напылением (а), по технологии GRIPTION® (б) и ПЛНМ (в)

размеры 200–300 мкм (рис. 4в) и имеет среднюю глубину около 200 мкм.

Важным показателем качества пористых покрытий, помимо размера и количества открытых пор, является адгезионная прочность. Покрытие должно иметь прочное сцепление с основой чаши для исключения его отслоения в процессе эксплуатации. Поэтому было проведено металлографическое изучение границы раздела между основой и пористым покрытием.

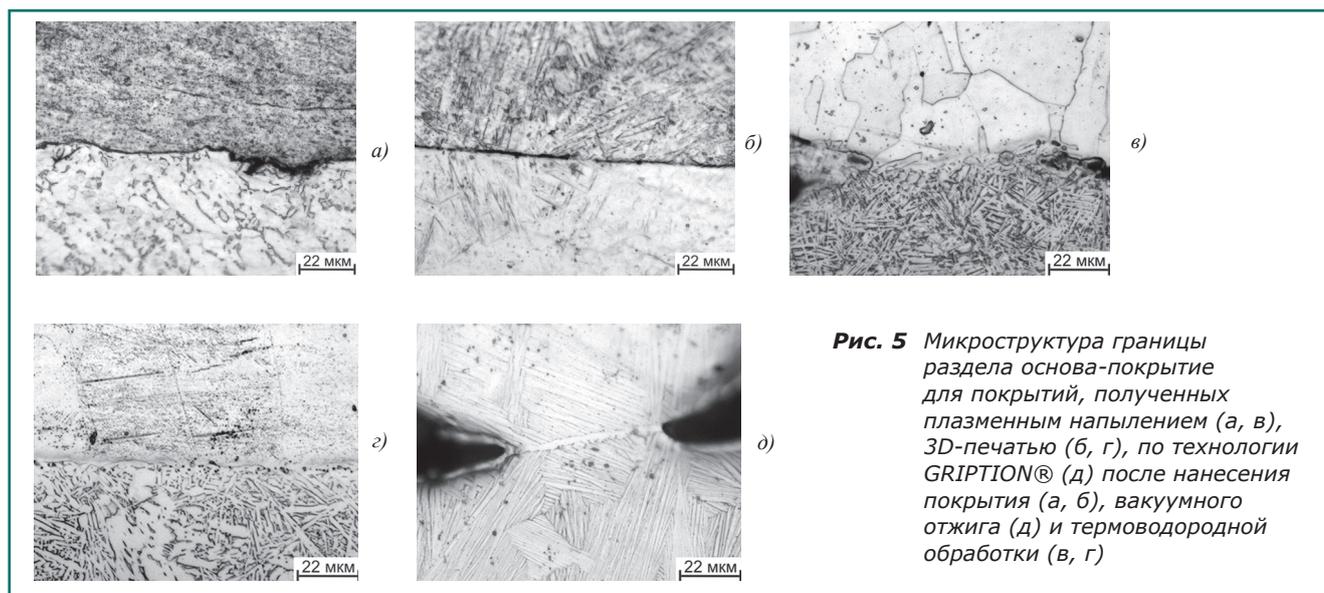


Рис. 5 Микроструктура границы раздела основа-покрытие для покрытий, полученных плазменным напылением (а, в), 3D-печатью (б, г), по технологии GRIPTION® (д) после нанесения покрытия (а, б), вакуумного отжига (д) и термоводородной обработки (в, г)

У покрытий, полученных плазменным напылением и 3D-печатью, четко видна граница раздела с основным металлом (рис. 5а, б) даже после проведения вакуумного отжига при температуре 850°C. Для покрытия, полученного по технологии GRIPTION®, характерно наличие общих зерен на границе раздела, что свидетельствует об образовании физико-химического контакта покрытия с основой. Наличие в структуре крупных пластин α -фазы свидетельствует о проведении после нанесения покрытия высокотемпературного вакуумного отжига (рис. 5д).

В результате испытаний на прочность связи покрытия с основой установлено, что напряжение среза для покрытий, полученных методом плазменного напыления, в исходном состоянии составляет 18 МПа, а методом 3D-печати после вакуумного отжига при температуре 850°C – 17 МПа. Дополнительно проведённая термоводородная обработка образцов с пористыми покрытиями, полученными методами плазменного

напыления и 3D-печати, повысила напряжение среза до 210 МПа и 175 МПа, соответственно.

Выводы

Установлено, что наиболее развитое покрытие (по ширине и глубине открытых пор) формирует технология GRIPTION®. Наименее развитое покрытие чаши формирует плазменное напыление.

Наилучший физико-химический контакт с основой имеет покрытие, нанесённое по технологии GRIPTION®. У чаш с плазменным напылением и 3D покрытием четко прослеживается граница между основой и покрытием, что свидетельствует о неполном физико-химическом контакте, которая полностью исчезает после проведения ТВО.

Термоводородная обработка чаш с покрытиями, выполненными плазменным напылением и 3D-печатью, на порядок повышает прочность связи покрытия с основой.

Литература

1. James Quinn, Ryan McFadden, Chi-Wai Chan, and Louise Carson. Titanium for Orthopedic Applications: An Overview of Surface Modification to Improve Biocompatibility and Prevent Bacterial Biofilm Formation. *iScience* 23, November 20, 2020
2. Ильин А.А., Мамонов А.М., Карпов В.Н., Балберкин А.В., Бабин С.В., Егоров Е.Н. Пористые слоистые композитные материалы на основе титана в эндопротезах тазобедренного сустава. *Технология лёгких сплавов* №3. 2008. С. 73-78
3. Коллеров М.Ю., Рунова Ю.Э., Шляпин С.Д., Шалин А.В., Ручина Н.В. Термоводородная обработка волокнистых пористых покрытий из титановых сплавов. *Технология лёгких сплавов* №4. 2015. С. 50-55
4. Svetlana Skvortsova, Galina Gurtovaya, Maria Afonina, Natalya Ruchina and Gulnara Zaynetdinova. Development of heat treatment modes for a two-phase titanium alloy to form regulated structure and properties complex. *MATEC Web of Conferences* 298, 2019, p. 6
5. Ильин А. А., Бабин С. В., Егоров Е. Н., Полякова О. А. Влияние условий плазменного напыления и термической обработки на структуру и адгезионную прочность титанового покрытия имплантатов. *Научные труды МАТИ* вып. 13(85). 2007. С. 291-295.
6. Aaron Vance, Claudio Bari, Arun Arjunan. Compressive performance of an arbitrary stiffness matched anatomical Ti64 implant manufactured using Direct Metal Laser Sintering. *Materials and Design* 160 (2018). P. 1281–1294
7. Patcharapit Promoppatum, Recep Onler, Shi-Chune Yao. Numerical and experimental investigations of micro and macrocharacteristics of direct metal laser sintered Ti-6Al-4V products. *Journal of Materials Processing Technology* 240 (2017). P. 262–273
8. Spece, H., Basgul, C., Andrews, C. E., MacDonald, D. W., Taheri, M. L., Kurtz, S. M. A systematic review of preclinical in vivo testing of 3D printed porous Ti6Al4V for orthopedic applications, part I: Animal models and bone ingrowth outcome measures. *J Biomed Mater Res.* (2021). P. 1–19.
9. Rajendra Kasinath, Craig Ernsberger, Stephanie Vass, Steven N. Ginn, Haibo Qu, Weidong Tong. US10537661B2. Pat: Orthopedic implant having a crystalline calcium phosphate coating and methods for making the same, pub. 2020-01-21