

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ В МЕТАЛЛУРГИИ И МАШИНОСТРОЕНИИ

УДК 669.58

АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАЦИОННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

В.М. КОНСТАНТИНОВ, д-р техн. наук, **И.А. БУЛОЙЧИК**
Белорусский национальный технический университет

Проанализированы перспективные сплавы для изготовления костных имплантационных материалов, позволяющие формировать в поверхностной зоне импланта необходимые показатели модуля упругости, сопоставимые с модулем упругости костной ткани человека. Проведен анализ химических элементов для диффузионного легирования специальных сплавов титана.

Ключевые слова: костные импланты, титановые сплавы, химико-термическая обработка, легирование, поверхностное упрочнение.

ANALYSIS OF PERSPECTIVE PROCESSING TECHNOLOGIES TO IMPROVE THE TI-BASED ALLOYS FOR BONE IMPLANT PRODUCTION

V.M. KONSTANTINOV, Dr. of Engineering Sciences, **I.A. BULOICHYK**
Belorussian National Technical University

The article gives the analysis of perspective alloys and materials for bone implant production as well as reveal the reasonable ways of its surface and structure improvement with the aim to meet the requirements of elastic modulus of bone tissue. The influence of the most perspective elements for diffusion alloying of Ti-based alloys was investigated.

Keywords: bone implants, Ti-based alloys, thermo-chemical treatment, alloying, surfacing.

Введение. В настоящее время металлические биосовместимые импланты широко используются в травматологии, ортопедической и сердечно-сосудистой хирургии. Только в России или США число пациентов, нуждающихся в операциях по восстановлению целостности кости, составляет более 1 млн человек ежегодно, в Германии в год проводится около 180 000 имплантаций тазобедренного сустава [1]. Неразлагаемые материалы, используемые в имплантации, должны отличаться высокой коррозионной стойкостью и адаптацией к биологическим средам, достаточной механической прочностью, малым весом, хорошей износостойкостью и остеоинтеграцией.

Результаты анализа использования имплантационных сплавов. В медицинской практике на протяжении многих лет в качестве постоянных имплантов применялись такие материалы, как керамика, нержавеющая сталь и сплавы системы кобальт-хром. Однако применение данных материалов имеет ряд существенных недостатков, обусловленных существенным различием в механических свойствах указанных материалов и натуральных костей, а также особенностями коррозионного воздействия биологически активных жидкостей со стороны организма. Так, например, на основании данных, приведенных в таблице 1, установлено, что традиционные металлы и сплавы не могут обеспечить низкие значения коэффициента трения несущих поверхностей в процессе эксплуатации протеза [2]. Кроме того, для пары металл-металл характерны большие значения скорости изнашивания по сравнению с керамикой. Замена металла керамикой почти на порядок уменьшает коэффициент трения и износ сочленения, значительно продлевая срок службы эндопротеза. Кроме того, в шарнирном сочленении керамических деталей продукты износа столь малы, что могут выводиться из организма через почки при условии высокого качества самой керамики и ее полированной поверхности.

В свою очередь, к недостаткам керамики следует отнести повышенную хрупкость. Кроме того, некоторым видам керамики присуща неустойчивость фазового состава, который может меняться с течением времени, а также под воздействием тепла человеческого тела, вызывая растрескивание поверхности [3]. В качестве компромиссного варианта в настоящее время активно исследуется использование пары металл-керамика. Необходимо также учитывать, что

стоимость эндопротеза, в котором применены детали из керамики, в 1,5–2 раза выше металлического.

Таблица 1 – Эксплуатационные характеристики различных материалов, используемых для изготовления несущих поверхностей эндопротезов [1]

Показатель	Значение для различных пар материалов		
	Металл-металл	Металл-полиэтилен	Металл-керамика
Коэффициент трения	0,1–0,3	0,06–0,1	0,002–0,07
Скорость объемного изнашивания (мм ³ /год)	0,1–1,0	30–100	0,5–1·10 ⁻³
Размер частиц износа (нм)	30	300	10
Биологическая активность	Снижение жизнестойкости клеток	–	0,2

Так как ни один материал, имплантированный в организм, не является абсолютно биоинертным (каждый вызывает реакцию живой ткани), то следует учитывать химическую активность любого материала, используемого для изготовления импланта по отношению к организму человека (см. таблицу 2). Данный фактор является чрезвычайно важным при выборе материала имплантатов. Биоинертными в той или иной степени являются титан, а также керамика из оксидов алюминия и циркония. Металлические сплавы, содержащие ванадий, алюминий, кобальт, хром, кадмий, карбиды, а также углеродистые стали, являются токсичными.

В случае их использования в качестве материала имплантата имеет место растворение легирующих элементов в биологически активной среде и накопление их в жизненно важных органах живого организма. Кроме того, растравливание межзеренных границ увеличивает износ поверхностей трения эндопротеза [4, 5]. Указанные факторы являются серьезной проблемой применения кобальт-хромовых и легированных титановых сплавов при изготовлении имплантатов.

Таблица 2 – Сравнение биологической токсичности различных металлов при применении в качестве составных лигатур сплавов для производства имплантов [2]

Элемент	Реакция на имплантат в мягкой ткани	Рост органической культуры	
		Реакция к импланту	Уровень токсичности
V	Токсичен	Не влияет	$2 \cdot 10^{-5}$
Mo	Относительно инертен	Не влияет	
Co	Токсичен	Подавляет	$2 \cdot 10^{-4}$
Ni	Токсичен	Подавляет	$2 \cdot 10^{-4}$
Fe	Токсичен	Подавляет	
Cr	Токсичен	–	–
Al	Токсичен	–	–
Sn	–	–	–
Zr	Инертен	Не влияет	–
Ti	Инертен	Не влияет	–
Ta	Инертен	Не влияет	–
Nb	Инертен	–	–
N	Относительно инертен	Не влияет	–

С учетом обозначенных выше особенностей наиболее перспективным вариантом является использование при протезировании суставов человека технически чистого титана, но при условии повышения его механических характеристик до уровня характеристик известных легированных титановых сплавов (BT 6, Ti-6Al-4V). Этот материал является наиболее подходящим в данной сфере за счет малого удельного веса и высокой биосовместимости. По своим химическим свойствам и биоинертности в процессах репаративного остеогенеза титан значительно превосходит большинство вышеперечисленных металлов и сплавов и на сегодняшний момент является одним из самых перспективных материалов для изготовления неразлагаемых хирургических имплантов. В то же время по своим механическим свойствам титан плохо совместим с костью, в частности, имеет более высокий модуль Юнга (105 ГПа). Это приводит к тому, что в процессе эксплуатации в системе «кость – имплант» большая часть нагрузки приходится на имплант, в результате чего костная ткань не подвергается воздействию механических напряжений

необходимой величины, что обуславливает постепенную резорбцию кости и ослабление фиксации импланта.

Повысить механические характеристики медицинского сплава может создание в нем субмикроструктур деформационного происхождения методами интенсивного пластического деформирования (ИПД). Было разработано несколько схем проведения ИПД, в частности, методы интенсивной деформации кручением, равноканального углового прессования всестороннейковки и винтовой экструзии [1]. Известно, что материал в субмикроструктурном состоянии обладает свойствами, принципиально отличными от крупнокристаллического аналога. Например, микротвердость повышается в 2–7 раз, прочность при растяжении – в 1,5–2, наблюдается повышение вязкости разрушения, существенное повышение износостойкости и работоспособности при циклических нагрузках. Следовательно, формирование наноструктуры в материале открывает доступ к функциональным характеристикам нового уровня: высокой прочности, твердости, износоустойчивости при достаточно высокой пластичности [6, 7]. Таким образом, создание наноразмерных структур деформационного происхождения методами ИПД в материале медицинских имплантатов позволяет существенно повысить их долговечность.

Вместе с тем, при всех преимуществах, которыми обладает технически чистый титан после ИПД, остается нерешенной проблема улучшения его триботехнических свойств. К настоящему времени определено несколько перспективных направлений инженерии поверхности титановых медицинских имплантов. Это – поверхностное пластическое деформирование, нанесение функциональных гетерогенных покрытий и легирование поверхностного слоя азотом. Известно, что улучшение триботехнических свойств несущих поверхностей эндопротезов суставов человека из технически чистого титана, отвечающих требованиям биологической совместимости, прочности и долговечности, можно достичь путем формирования в его поверхностном слое субмикроструктурной структуры путем холодного поверхностного пластического деформирования (ХППД).

Следующим перспективным, кроме чистого титана, материалом для изготовления имплантов является никелид титана (нитинол системы Ti–Ni). Он обладает эффектами памяти формы и сверхупру-

гости, что существенно повышает его биомеханическую совместимость. Для постоянной имплантации необходимо использовать устройства и конструкции из пористого никелида титана. Использование пористого никелида титана возможно для заполнения костных полостей и формирования биокомпозита при патологических переломах костей. Получают пористый никелид титана из порошка титана и никеля. Экспериментальные исследования образцов, проведенные после имплантации никелида титана в пористом виде в различные ткани организма, показали, что он способен функционировать в организме не отторгаясь, обеспечивает стабильную регенерацию клеток и создает надежную фиксацию с тканями организма за счет образования (врастания) и роста тканей в порах имплантата.

Реакция костной ткани на имплантацию пористого никелида титана заключается в том, что в порах имплантатов со временем образуется зрелая костная ткань со структурой, аналогичной матричной кости. Зарождение и рост костной ткани в пористой структуре никелида титана происходит одновременно во многих порах в виде отдельных ядер (областей), которые затем разрастаются и сливаются. Постепенно костная ткань заполняет поры и соединяющие их каналы. Полное формирование костной ткани в порах происходит в основном в течение 3-х месяцев, а начиная с 6 месяцев структурный рисунок ткани в порах практически не меняется со временем [8].

На современном этапе биосовместимые материалы из никелида титана и имплантов с памятью формы условно можно представить в виде четырех классов сверхэластичных материалов и имплантатов [8]. 1-й класс – материалы и имплантаты для фиксации костных отломков лицевого скелета, трубчатых костей, позвоночника и других костных тканей; для дилатации тканей полых органов, для создания межкишечных анастомозов и т. д. Этот класс представляют цельнолитые имплантаты из сплавов на основе TiNiMo-Fe, которые играют роль временных функционирующих устройств. 2-й класс – пористые проницаемые и сетчатые имплантаты для замещения дефектов твердых и мягких тканей организма, для восстановления функций органов, выполняя при этом определенные функции конкретных тканей, т. е. для длительного пребывания в организме. 3-й класс – материалы для создания инструментария нового поколения, способного изменить форму рабочей части инструмента и сохранить режущую способность. Здесь наиболее важным критерием

является способность материала к деформационной и температурной циклостойкости. 4-ый класс – инкубаторы-носители клеточных культур. Эти материалы и имплантаты позволяют на новом уровне решить задачи восстановления функций внутренних органов (печени, костного мозга, поджелудочной железы и т. д.).

Недостатком никелевых сплавов в протезировании является их сравнительно высокая канцерогенность за счет наличия никеля, который при долговременном нахождении в организме человека может вызвать интоксикацию организма. Также следует отметить, что в сплавах типа титанола могут формироваться химические соединения, что, в свою очередь, влечет за собой резкую зависимость свойств сплава от состава, который, как правило, не может быть гарантирован точнее 0,2 % [8].

Ввиду этих факторов титанол имеет ряд ограничений при использовании в имплантологии. В настоящее время является перспективным создание «безникелевых» титановых сплавов с памятью формы, проявляющих сверхупругое поведение, что и определяет актуальность настоящей работы. В частности, к этой группе относятся сплавы систем Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr, в которых при изменении температуры или внешней нагрузки протекает обратимое мартенситное превращение β (ОЦК) \leftrightarrow α' (орторомбическая решетка) [9]. Содержание ниобия в титановом сплаве в количестве 40 мас. % позволяет уменьшить модуль Юнга до 55–60 ГПа и стабилизировать β -фазу с подавлением конкурирующих фаз ω и α' [8].

Исследования этих сплавов получили развитие в последнее десятилетие. Однако до сих пор эти исследования в большинстве случаев не вышли за рамки лабораторных образцов. Систематических данных об их коррозионной стойкости и биосовместимости для широкого использования в имплантационной хирургии недостаточно.

Азотирование, как разновидность химико-термической обработки, нашло широкое применение в промышленности. Анализ известных исследований показывает, что насыщение поверхностного слоя азотом существенно улучшает антифрикционные свойства титана и его сплавов [8]. Так, авторами [10] указывается, что при испытании пары трения Ti-Cu при использовании азотированного титанового образца коэффициент трения снижается более чем в 2 раза по сравнению с неазотированным. Под руководством проф. Кукареко В.А.

был выполнен комплекс исследований ионно-лучевой обработки титановых сплавов [1]. Полученные результаты убедительно свидетельствуют о перспективности обсуждаемого направления. Кроме ожидаемого улучшения антифрикционности титанового сплава были получены данные о повышении предела выносливости азотированных образцов. Таким образом, ионно-лучевое азотирование следует рассматривать не только с точки зрения инженерии поверхности, но и как фактор объемного упрочнения имплантационных сплавов.

Широкие перспективы комплексного (поверхностного и объемного) упрочнения имплантационных титановых сплавов открывает применение ионно-плазменного азотирования [11]. Сопоставление традиционного термодиффузионного слоя с размерами импланта позволяет классифицировать его, как макрообъект для химико-термической обработки [12]. В случае сопоставимости размеров термодиффузионного слоя и сечения имплантационного изделия подобный объект принято считать микрообъектом для химико-термической обработки. Есть основания полагать, что в этом случае имеет место объемное диффузионное легирование изделия. Для медицинских изделий размерностью в миллиметры и менее (винты, специальные проволоки и др.) появляется возможность объемного легирования титановых сплавов азотом, что позволит обеспечить существенное повышение прочностных свойств.

Выводы. Таким образом, на основании проведенного анализа перспективных сплавов медицинского назначения для использования в области создания титановых имплантов показано, что основной проблемой в создании качественных имплантов является, помимо обеспечения параметров биосовместимости, достижение сопоставимых значений модуля упругости материала импланта и костной ткани. Выделены наиболее перспективные направления обработки титановых сплавов с целью удовлетворения основных требований по созданию имплантов с повышенным комплексом эксплуатационных свойств. Показано, что существует ряд альтернативных сплавов на основе титана, перспективных с точки зрения создания биосовместимых костных имплантов с сопоставимыми показателями модуля упругости по отношению к костной ткани. К данным сплавам относятся сплавы системы Ti-Nb-Zr.

Перспективными направлениями также являются: – использование сплава титана технической чистоты ВТ 1-0, подверженного предварительной пластической деформации с последующим низкотемпературным азотированием для придания поверхностной зоне имплантата необходимых показателей модуля упругости, сопоставимого с модулем упругости костной ткани человека; – объемное термомодиффузионное азотирование микродеталей из титановых сплавов для комплексного поверхностного и объемного упрочнения.

Список литературы

- 1. Инженерия** поверхностей конструкционных материалов с использованием плазменных и пучковых технологий / А.В. Белый [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2017. – 475 с.
- 2. Розенберг, О.А.** Перспективы применения чистого титана для имплантантов костной хирургии / О.А. Розенберг, С.Е. Шейкин, С.В. Сохань // Новые материалы и технологии в металлургии. – 2010. – № 2. – С. 50–54.
- 3. Nakamura, T.** Novel Zirconia. Alumina Composites for TJR / T. Nakamura // Key Engineering Materials. – 2003. – Vol. 240–242. – P. 765–768.
- 4. Дубок, В.А.** Биокерамика – вчера, сегодня, завтра / В.А. Дубок // Порошковая металлургия. – 2000. – № 7/8. – С. 69–87.
- 5. Hench, L.L.** Bioceramics / L.L. Hench // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – No. 7. – P. 1705–1727.
- 6. Скороход, В.В.** Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах / В.В. Скороход, І.В. Уварова, А.В. Рагуля. – Киев.: Академперіодика, 2001. – 180 с.
- 7. Валиев, Р.З.** Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации / Р.З. Валиев // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1. – № 1–2. – С. 208–216.
- 8. Гюнтер, В.Э.** Био-совместимые материалы с памятью формы и новые технологии в медицине / В.Э. Гюнтер. – Томск: Изд-во НПП «МИЦ», 2006. – 316 с.
- 9. Белый, А.В.** Структура и триботехнические свойства субмикроструктурного титана, модифицированного ионами азота /

А.В. Белый, В.А. Кукареко, А.Г. Кононов // Трение и износ. – 2008. – Т. 29. – № 6. – С. 571–577.

10. Jankee, W.R. Influence of oxygen and nitrogen in solution in -Ti on the friction coefficient of Cu on Ti / Jankee W.R. Machlin E.S. // Trans. AIME. – 1954. – 200. – P. 989–990.

11. Structure and properties of nitrided Ti6Al2Cr2Mo titanium alloy / J.Sobiecki [et al.] // Nitriding technology. – Warszawa: Inst. Precip. Mech. – 2003. – P. 463.

12. Пантелеенко, Ф.И. Особенности диффузионных процессов при борировании стальных порошков / Ф.И. Пантелеенко, В.М. Константинов // Вестн. НАНБ. – 1997. – № 1. – С. 8–11.

References

1. Inzheneriya poverhnostej konstrukcionnyh materialdov s ispol'zovaniem plazmennyh i puchkovykh tekhnologij [Engineering of surfaces of structural materials using plasma and beam technologies] / A.V. Belyj [et al.]. – Minsk: Belaruskaya navuka Publ., 2017. – 475 p.

2. Rozenberg O.A. *Perspektivy primeneniya chistogo titana dlya implantantov kostnoj hirurgii* [Prospects for the use of pure titanium for bone surgery implants] / O.A. Rozenberg, S.E. Shejkin, S.V. Sohan' // *Novye materialy i tekhnologii v metallurgii = New materials and technologies in metallurgy*. – 2010. – No. 2. – P. 50–54.

3. Nakamura, T. Novel Zirconia. Alumina Composites for TJR / T. Nakamura // *Key Engineering Materials*. – 2003. – Vol. 240–242. – P. 765–768.

4. Dubok, V.A. *Biokeramika – vchera, segodnya, zavtra* [Bioceramics – yesterday, today, tomorrow] / Dubok V.A. // *Poroshkovaya metallurgiya = Powder metallurgy*. – 2000. – № 7/8. – P. 69–87.

5. Hench, L.L. Bioceramics / L.L. Hench // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – No. 7. – P. 1705–1727.

6. Skorohod, V.V. *Fiziko-himichna kinetika v nanostrukturnix sistemah* [Physicochemical kinetics in nanostructured systems] / V.V. Skorohod, I.V. Uvarova, A.V. Ragulya. – Kiev: Akademperiodika Publ., 2001. – 180 p.

7. Valiev, R.Z. *Sozdanie nanostrukturnykh metallov i splavov s unikal'nymi sojstvami, ispol'zuya intensivnye plasticheskie deformacii* [Creation of nanostructured metals and alloys with unique properties]

using severe plastic deformation] / R.Z. Valiev // *Rossijskie nanotekhnologii = Russian nanotechnology*. – 2006. – Vol. 1. – No. 1–2. – P. 208–216.

8. Gyunter, V.E. *Bio-sovmestimye materialy s pamyat'yu formy i novye tekhnologii v medicine* [Biocompatible materials with shape memory and new technologies in medicine] / V.E. Gyunter. – Tomsk: NPP «MIC» Publ., 2006. – 316 p.

9. Struktura i tribotekhnicheskie svojstva submikrokristallicheskogo titana, modificirovannogo ionami azota [Structure and tribotechnical properties of subitcrystalline titanium modified with nitrogen ions] / A.V. Belyj, V.A. Kukareko, A.G. Kononov // *Trenie i iznos = Friction and wear*. – 2008. – Vol. 29. – No. 6. – P. 571–577.

10. Jankee, W.R. Influence of oxygen and nitrogen in solution in -Ti on the friction coefficient of Cu on Ti / Jankee W.R. Machlin E.S. // *Trans. AIME*. – 1954. – 200. – P. 989–990.

11. Structure and properties of nitrided Ti6Al2Cr2Mo titanium alloy / J.Sobiecki [et al.] // *Nitriding technology*. – Warshawa: Inst. Precis. Mech. – 2003. – P. 463.

12. Panteleenko, F.I. *Osobennosti diffuzionnyh processov pri borirovanii stal'nyh poroshkov* [Peculiarities of diffusion processes in borating steel powders] / F.I. Panteleenko, V.M. Konstantinov // *Vesti NAN Belarusi = News from the National Academy of Sciences of Belarus*. – 1997. – No. 1. – P. 8–11.

Поступила 28.10.2021

Received 28.10.2021