

## II КОНСТРУКЦІЙНІ І ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

УДК 620.178.162.42:669.295

Д-р техн. наук О. А. Розенберг, д-р техн. наук С. Е. Шейкин, д-р техн. наук С. В. Сохань

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

### ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА ДЛЯ ИМПЛАНТАТОВ КОСТНОЙ ХИРУРГИИ

*Решение проблемы долговечности эндопротезов суставов человека, особенно с несущими поверхностями металл/металл, металл/керамика, является одним из приоритетных направлений научных исследований. Применение технически чистого титана имеет преимущества перед традиционно используемыми и новыми материалами, такими как сплавы Co-Cr-Mo, ВТ 6, оксидная керамика, сапфир. Для повышения износостойкости несущей поверхности из технически чистого титана без изменения свойств сердцевины имплантата ставится задача ее модифицирования сочетанием различных методов холодного поверхностного пластического деформирования (ХППД) и низкотемпературного азотирования с варьированием технологических режимов как азотирования, так и ХППД.*

**Ключевые слова:** имплантат, чистый титан, эндопротез сустава человека, биоинертность, долговечность, азотирование, поверхностное пластическое деформирование, керамика.

Развитие цивилизованного общества непременно приводит к концентрации внимания и средств на проблеме здравоохранения. С большой долей уверенности можно утверждать, что затраты общества на здравоохранение являются мерой его цивилизованности и благополучия. Например, в настоящее время в США эти затраты всего в 1,5 раза ниже расходов на содержание государственного аппарата и армии вместе взятых и в 5 раз превышают затраты на продукты питания. Следовательно, возрастают значимость и приоритет научных исследований и разработок в области здравоохранения.

Одним из важных направлений медицины является разработка и совершенствование эндопротезов суставов человека. В настоящее время в ЕС ежегодно имплантируется около полумиллиона протезов тазобедренных и 150000 коленных суставов, в мире – около 1 млн. протезов тазобедренных суставов при потенциальной потребности в таких операциях – 3 млн. в год [1–3].

Основным критерием качества эндопротеза сустава является его долговечность, что особенно важно для относительно молодых и активных людей, для которых срок службы такого эндопротеза должен составлять от 30 до 50 и более лет. На сегодняшний день срок службы эндопротеза с несущими поверхностями металл/металл, металл/полиэтилен составляет 10–15 лет, и поэтому около 20 % операций протезирования тазобедренного сустава связаны с заменой изношенных компонентов либо с явлениями, обусловленными недостаточной совместимостью примененных матери-

алов с тканями человеческого тела. В дальнейшем доля таких операций будет возрастать.

Исходя из этого, повышение долговечности протезов суставов человека является чрезвычайно актуальной задачей, поэтому создание материалов, предназначенных для длительной работы в контакте с биоактивной средой человеческого тела, является одним из приоритетных направлений научных исследований.

Долговечность эндопротеза определяется служебными свойствами материалов, среди которых износостойкость, прочность, антифрикционные свойства, биоинертность. Опыт создания эндопротезов свидетельствует о том, что сочетать оптимальные служебные характеристики материала в объеме однородного тела весьма затруднительно.

Эндопротез как тазобедренного, так и коленного суставов содержат пару трения, состоящую из выпуклой и вогнутой несущих поверхностей (рис. 1).

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что металлы и сплавы не могут обеспечить низкие значения коэффициента трения несущих поверхностей в процессе эксплуатации протеза. 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 (табл. 1). 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.



**Рис. 1.** Общий вид эндопротеза тазобедренного сустава с металлическими несущими поверхностями (а), ацетабулярных чашек из металла, полиэтилена (б), эндопротеза коленного сустава (в)

К недостаткам керамики следует отнести повышенную хрупкость. Кроме того, некоторым видам керамики присуща неустойчивость фазового состава, который может меняться с течением времени и под воздействием тепла человеческого тела, вызывая растрескивание поверхности [6]. В качестве компромиссного варианта в настоящее время исследуется пара металл/керамика. Необходимо также учитывать, что стоимость эндопротеза, в котором применены детали из керамики, в 1,5–2 раза выше металлического. Последний факт является немаловажным для потенциальных потребителей стран СНГ.

В случаях использования в качестве материала ацетабулярной чашки полиэтилена высокой молекулярной

массы UHMWPE (ultrahigh molecular weight polyethylene) резко увеличивается интенсивность и размер частиц износа в виде полиэтиленовой стружки (табл. 1). Последнее приводит к развитию остеолита и существенно ограничивает срок службы эндопротезов.

Кроме того, необходимо учитывать, что ни один материал, имплантированный в организм, не является абсолютно биоинертным – каждый вызывает реакцию живой ткани (табл. 2). Данный фактор является чрезвычайно важным при выборе материала имплантатов.

Биоинертными в той или иной степени являются титан, керамика из оксидов алюминия и циркония.

Металлические сплавы, содержащие ванадий, алюминий, кобальт, хром, кадмий, карбиды, а также углеродистые стали, являются токсичными (табл. 2). 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, растрескивание межзеренных границ увеличивает износ поверхностей трения эндопротеза [4–5].

Указанные факторы являются серьезной проблемой применения кобальт-хромовых и легированных титановых сплавов при изготовлении имплантатов.

Одним из путей повышения эксплуатационных характеристик деталей эндопротеза является применение различного вида покрытий, что приводит к существенному удорожанию изделия и снижению его надежности. Например, в случае применения покрытия нитрида титана зафиксированы случаи его отслаивания [11].

На фоне этих обстоятельств лучшим вариантом представляется использование при протезировании суставов человека технически чистого титана, но при условии повышения его механических характеристик до уровня характеристик легированных титановых сплавов (BT 6, Ti-6Al-4V).

В пользу применения титана говорит также низкое значение модуля упругости – по этому свойству титан значительно ближе к костной ткани человека, чем, например, керамика.

Поднять механические характеристики материала может создание в нем субмикроструктур деформационного происхождения методами интенсивного пластического деформирования (ИПД).

**Таблица 1** – Служебные характеристики различных материалов, используемых для изготовления несущих поверхностей эндопротезов\*

Показатель	Значение для различных пар материалов		
	металл – металл	металл – полиэтилен	керамика – керамика
Коэффициент трения	0,1...0,3	0,06...0,1	0,002...0,07
Скорость объемного изнашивания (мм <sup>3</sup> /год)	0,1...1,0	30...100	0,5...1·10 <sup>-3</sup>
Размер частиц износа (нм)	30	300	10
Биологическая активность	снижение жизнестойкости клеток	17,5	0,2

Примечание: \* – по данным Института экологически рациональных технологий, г. Радом, Польша.

**Таблица 2** – Биологическая совместимость некоторых металлов [10]

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

Примечание: \* – образование соединительной тканевой прослойки вокруг имплантата; \*\* – минимальная реакция к клетке

Известно, что материал в наноструктурном 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 [7–8].

Таким образом, создание наноразмерных структур деформационного происхождения методами ИПД в материале медицинских имплантатов позволило бы существенно поднять их долговечность.

В настоящее время для повышения механических свойств технически чистого титана (например, VT1-0, Россия, или Titaniumium Grade 1, USA) до уровня характеристик титанового сплава, легированного алюминием и ванадием (типа VT 6), возможно применение нескольких технологий. В частности, применительно к созданию наноразмерных структур в объеме деталей протезов суставов человека могут быть применены технология ИПД титана методом винтовой

экструзии (ВЭ), разработанные в Донецком физико-техническом институте НАН Украины, или технология ИПД титана методом равноканального углового прессования (РКУП), разработанная в Физико-техническом институте НАН Беларуси.

Некоторые механические характеристики титановых сплавов в состоянии поставки и после различных видов деформационной обработки приведены в таблице 3.

Как видно из табл. 3, после 4-х проходов тепловой ВЭ прочностные характеристики заготовки выросли в полтора раза. При этом пластичность не упала и механические характеристики полученных из сплава VT1-0 образцов приближаются по величине к свойствам сплава VT-6 [12].

По данным [13], после шести циклов РКУП твердость титана VT 1-00 возрастает с HV 1630 МПа до 2500 МПа.

Необходимо, однако, отметить, что большинство исследователей в мире признают, что процессы ИПД, способные создавать наноразмерную структуру в объеме, пока еще далеки от совершенства и требуют дальнейшего изучения. Кроме того, их реализация требует использования сложной оснастки и прессового оборудования большой мощности.

**Таблица 3** – Некоторые механические характеристики титановых сплавов

Источник информации	ISO 58321. II, ASTM F 67-89					ГОСТ 19807-91		[12]	
	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4	Ti-6Al-4V	VT 6*	VT1-0*	VT1-0**	VT1-0***
$\sigma_b$ , МПа	240	345	450	550	895	900	450	670	790
$\sigma_{0,2}$ , МПа	170	230	300	440	830	850	375	630	760
$\delta$ , %	–	–	–	–	–	12	22	22	15
$H_v$ , МПа	–	–	–	–	–	2550	1600	2490	3000

Примечание: \* – горячекатаный, исходный; \*\* – 4 прохода ВЭ (400 °C) + отпуск 300 °C 1 час; \*\*\* – 4 прохода ВЭ (400 °C) + теплая прокатка (400 °C, отн. обжатие 80 %) + отпуск 300 °C 1 час

Вместе с тем, при всех преимуществах, которыми обладает технически чистый титан после ИПД, остается нерешенной проблема улучшения его триботехнических свойств.

Как показывают испытания образцов после РКУП, проведенные на трибометре АТВП, работающего по схеме возвратно-поступательного перемещения призматического образца по плоскому контртелу, в паре с закаленной сталью У8 (HRC 62) при контактном давлении 1 МПа без смазочного материала, их износостойкость и триботехнические характеристики практически не отличаются от неупрочненных. Интенсивность изнашивания при этом составила 0,11–0,12 мг/м при коэффициенте трения  $f \approx 0,5$  [13].

Испытания пары трения титан/титан, где были применены образцы из ВТ1-0, обработанного методом ВЭ, показали еще большую интенсивность износа – 0,8 мг/м. Испытания выполняли на установке Т17, реализующей схему возвратно-поступательного трения цилиндрического образца  $\varnothing 9$  мм по плоскому контртелу в растворе Рингера. Контактное давление в процессе испытаний составляло 3,5 МПа. Естественно, что пара трения с такими служебными характеристиками не может быть применена для изготовления эндопротезов, т.е. проблема повышения триботехнических свойств технически чистого титана при сохранении биологической инертности является чрезвычайно актуальной.

На наш взгляд, задачу улучшения триботехнических свойств несущих поверхностей эндопротезов суставов человека из технически чистого титана, отвечающих требованиям биологической совместимости, прочности и долговечности, следует решать путем формирования в его поверхностном слое наноразмерной структуры деформационного происхождения холодным поверхностным пластическим деформированием (ХППД) и последующим низкотемпературным азотированием.

Реализация методов ХППД не требует применения прессового оборудования большой мощности и сложной технологической оснастки. Предшествующая азотированию ХППД приводит к повышению плотности дислокаций и увеличению площади межзеренных границ, что способствует увеличению глубины диффузного слоя и повышению его твердости [13]. При этом открываются широкие возможности варьирования свойствами азотированного слоя за счет изменения технологических режимов ХППД.

Насыщение поверхностного слоя азотом существенно улучшает антифрикционные свойства титана и его сплавов.

В [13] отмечается существенное снижение интенсивности износа азотированного образца (0,004 мг/м) в паре с закаленной сталью У8 по сравнению с неазотированным (0,11–0,12 мг/м) при существенном снижении коэффициента трения (с 0,5 до 0,2...0,3).

В [14] указывается, что при испытании пары трения Ti/Cu при использовании азотированного титаново-

вого образца коэффициент трения снижается более, чем в 2 раза по сравнению с неазотированным.

В [15] отмечается снижение коэффициента трения с 0,3 до 0,1 при испытаниях неазотированного и азотированного титанового сплава IMI-318 на машине трения Фавилля-Левали при использовании ингредиента *jaus* на AISI (HRC 24) и масла SAE 30. Поверхность образца, подвергнутого ионному азотированию при 845 °С, осталась без заметных следов износа.

Вместе с тем материалов, касающихся каких-либо исследований пар трения Ti/Ti, модифицированных ионным азотированием по различным технологическим режимам, в доступных нам источниках не выявлено.

Поэтому с целью улучшения триботехнических свойств несущих поверхностей из технически чистого титана для эндопротезов суставов человека нами ставится задача получить без изменения свойств сердцевинной имплантата модифицированный поверхностный слой, содержащий структуры, существенно различающиеся по механическим и фрикционным свойствам, применяя для этого сочетание различных методов азотирования и ХППД с варьированием технологических режимов как азотирования, так и ХППД.

Таким образом, технически чистый титан, обладая такими качествами, как высокая совместимость с тканями человеческого тела, низкий модуль упругости, малая плотность, отсутствие хрупкости, имеет преимущества перед рядом других материалов, используемых для изготовления несущих поверхностей эндопротезов суставов (Co-Cr-Mo, ВТ6, оксидная керамика, сапфир).

Поскольку по антифрикционным свойствам и износостойкости технически чистый титан и крупнозернистой, и субмикроструктурной структуры уступает указанным выше материалам, работы по изучению возможности использования несущих поверхностей из технически чистого титана, модифицированных ХППД и азотированием, для эндопротезов суставов, на наш взгляд, должны быть направлены на исследование их служебных свойств в сочетании с такими материалами, как сапфир, оксидная керамика.

Вместе с тем, учитывая многообразие возможных технологических режимов ХППД, а также методов и режимов азотирования, целесообразным представляется исследование пары несущих поверхностей Ti/Ti, в которой образец и контролль образец отличаются по структуре и свойствам, а также пары поверхностей титан/полиэтилен.

#### Перечень ссылок

1. Дмитренко Я. Моторостроители будут делать имплантанты [Электронный ресурс] / Ярослав Дмитренко // Деловая столица. – 2004. – № 37. – Режим доступа к журн. : <http://www.dsnews.ua/business/art16838.htm>.
2. Development of Advanced Zirconia-Toughened Alumina Nanocomposites for Orthopaedic Applications / [Deville S.,

- J. Chevalier, G. Fantozzi etc.] // Key Engineering Materials. – 2004. – Vol. 264–268. – P. 2013–2016. – Режим доступа к журн. : <http://www.scientific.net>.
3. Эндопротезирование суставов : Медицинский Центр «Гута-Клиник» в Москве [Электронный ресурс]. – Режим доступа к статье : [http://www.gutaclinic.ru/cpes\\_14\\_136.htm](http://www.gutaclinic.ru/cpes_14_136.htm).
  4. Дубок В. А. Биокерамика – вчера, сегодня, завтра / Дубок В. А. // Порошковая металлургия. – 2000. – № 7/8. – С. 69–87.
  5. Hench L. L. Bioceramics / Hench L. L. // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – 81, N. 7. – P. 1705–1727.
  6. Nakamura T. Novel Zirconia. Alumina Composites for TJR [Электронный ресурс] / T. Nakamura // Key Engineering Materials. – 2003. – Vol. 240–242. – P. 765–768. – Режим доступа к статье : <http://www.scientific.net>.
  7. Скороход В. В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах / В. В. Скороход, І. В. Уварова, А. В. Рагуля. – К. : Академперіодика, 2001. – 180 с.
  8. Валиев Р. З. Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации [Электронный ресурс] / Р. З. Валиев // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1. – № 1–2. – Режим доступа к журн. : <http://www.nano.ru/article.asp?itemid=9232618>.
  9. Федірко В. М. Азотування титану та його сплавів / В. М. Федірко, І. М. Погрелюк. – К. : Наук. думка, 1995. – 220 с.
  10. Иголкин А. И. Титан в медицине [Электронный ресурс] / Иголкин А. И. // Титан. – 1993. – Режим доступа к журн. : <http://www.titanmet.ru>.
  11. Загородний Н. В. Титановые сплавы в эндопротезировании тазобедренного сустава [Электронный ресурс] / Н. В. Загородний, А. А. Ильин, В. Н. Карпов и др.] // Биологически и механически совместимые имплантаты. – 2007. – Режим доступа к журн. : <http://www.implants.ru/tehn-inf/1-st.shtml>.
  12. Бейгельзимер Я. Е., Сынков С. Г., Решетов А. В. Основы технологии получения пластин для травматологии и ортопедии методом винтовой экструзии с последующей прокаткой / Бейгельзимер Я. Е., Сынков С. Г., Решетов А. В. // Металл и литье Украины. – 2005. – № 11–12. – С. 57–60.
  13. Структура и триботехнические свойства субмикросталлического титана, модифицированного ионами азота / [А. В. Белый, В. А. Кукареко, А. Г. Кононов и др.] // Трение и износ. – 2008. – Т. 29. – № 6. – С. 571–577.
  14. 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.
  15. Плазменное азотирование как метод обработки для изменения сопротивления износу и коррозии / [Т. Белл, З. Л. Занг, Дж. Лейнген и др.] // Покрyтия и обработка поверхности для защиты от коррозии и износа : под ред. К. Н. Страффорда, П. К. Датты, К. Дж. Гуджена. – М. : Металлургия, 1991. – 238 с.

Одержано 30.03.2010

O. A. Rozenberg, S. Ye. Sheykin, S. V. Sokhan

## PERSPECTIVES OF TECHNICALLY PURE TITAN APPLICATION FOR BONE SURGERY IMPLANTS

*Вирішення проблеми довговічності ендопротезів суглобів людини, особливо з несучими поверхнями метал/метал, метал/кераміка, є одним із пріоритетних напрямків наукових досліджень. Застосування технічно чистого титану має переваги перед традиційно використовуваними й новими матеріалами, такими як сплави Co-Cr-Mo, ВТ 6, оксидна кераміка, сапфір. Для підвищення зносостійкості несучої поверхні з технічно чистого титану без зміни властивостей серцевини імплантата ставиться завдання її модифікування поєднанням різних методів холодного поверхневого пластичного деформування (ХППД) й низькотемпературного азотування із варіюванням технологічних режимів як азотування, так і ХППД.*

**Ключові слова:** імплантат, чистий титан, ендопротез суглоба людини, біоінертність, довговічність, азотування, поверхнєве пластичне деформування, кераміка.

*The durability problem solving is one of scientific researches priority directions for person joints prostheses, especially with bearing surfaces metal/metal, metal/ceramics. Using of commercially pure titanium has advantages in comparison with traditionally used and new materials, such as Co-Cr-Mo alloys, VT 6, oxide ceramics, sapphire. For commercially pure titanium bearing surface wear resistance increase without implant core properties change the task of its modifying is put by a combination of the surface cold plastic deformation various methods (CSPD) and low-temperature nitriding with a variation of technological modes both nitriding and CSPD.*

**Key words:** implant, the pure titan, endoprostethis of the person, bioinertness, durability, nitriding, surface plastic deforming, ceramics.