

На правах рукописи



Слезко Максим Юрьевич

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИИОННЫМ
ПУЧКОМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ
МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ СПЛАВА ВТ1-0**

Специальность: 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский политехнический университет» на кафедре «Материаловедение»

Научный руководитель: - доктор технических наук, профессор
Овчинников Виктор Васильевич

Официальные оппоненты: **Агеева Екатерина Владимировна**
- доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», профессор

Самойленко Василий Михайлович
- доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет гражданской авиации»
заведующий кафедрой

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Рыбинский государственный авиационный технический университет имени П.А. Соловьева»

Защита диссертации состоится «05» декабря 2024 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) 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 skvorcovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте:
https://mai.ru/upload/iblock/927/vzpap2montvf8pu1oijjx774kl9y50gi/Dissertatsiya_Slezko.pdf

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие дентальной имплантации и челюстно-лицевой хирургии связано с разработкой различных конструкций металлических имплантатов из титановых сплавов. При создании имплантатов важен выбор рационального материала для их изготовления.

Дентальные и челюстно-лицевые имплантаты в настоящее время изготавливаются из технически чистого титана (сплавы марок ВТ1-0 и ВТ1-00 по ГОСТу 19807–91). В зарубежной практике также находит применение титановый сплав Ti-6Al-4V. В России аналогом указанного сплава является сплав ВТ6.

Прочностные свойства указанного сплава достигаются за счет легирования алюминием и ванадием. Содержащийся в сплаве ВТ6 ванадий оказывает токсическое действие на биологические объекты. В силу отмеченного весьма актуальным вопросом становится повышение временного сопротивления технически чистого титана (сплавов ВТ1-0 и ВТ1-00). Повысить прочностные свойства сплавов ВТ1-0 и ВТ1-00 можно за счет процесса равноканального углового прессования, в результате которого в титановых сплавах формируется ультрамелкозернистая структура (УМЗ) с размером зерна в диапазоне 45–90 нм. Формирование УМЗ структуры позволяет повысить временное сопротивление (а также условный предел текучести) примерно в 1,5 раза.

Помимо прочностных свойств материала на характеристики работоспособности имплантатов из титановых сплавов и процессы остеоинтеграции важную роль играет состояние их поверхности. В настоящее время за счет модификации поверхности имплантатов решают следующие проблемы:

- улучшение антибактериальных свойств;
- повышение остеоинтеграции;
- повышение износостойкости.

Эти проблемы достаточно успешно решаются ионной имплантацией титановых сплавов, полученных по стандартной технологии с крупной зеренной (КЗ) структурой (350–800 нм).

Среди металлов антибактериальным действием обладают серебро и медь, особенно в виде наночастиц. Поэтому введение в поверхностный слой титанового имплантата наночастиц указанных металлов будет способствовать предотвращению развития микроорганизмов в области контакта имплантата и костной ткани и обеспечит профилактику бактериальных инфекций.

В связи с отмеченным выше весьма актуальным является создание покрытий внутреннего типа на поверхности имплантата из титанового сплава ВТ1-0, содержащих наночастицы меди и серебра, посредством ионной имплантации.

Имплантаты из титановых сплавов обладают высокими физико-химическими свойствами, среди которых особо следует отметить прочность, коррозионную стойкость, низкую плотность, обеспечивающие биосовместимость с живым организмом. Повышение эффективности процессов остеоинтеграции, которые важны для обеспечения прочности сцепления их с костной тканью, можно за счет формирования на их поверхности с наличием поверхностным микропор и танталсодержащих оксидных покрытий с электретным зарядом.

Однако, создание таких модифицированных поверхностей с повышенным комплексом функциональных свойств для материалов с УМЗ структурой и высокими механическими свойствами практически не рассмотрено.

Кроме того, материал дентального имплантата для выполнения своих функций должен выдерживать давление и обладать высоким сопротивлением к износу.

Поэтому проведение исследований физико-механических свойств наноструктур титанового сплава ВТ1-0, получаемых с помощью метода интенсивной пластической деформации, а также свойств таких структур после формирования внутренних покрытий на основе наночастиц меди и серебра при ионном облучении, представляется достаточно актуальным.

Актуальность темы диссертации подтверждается также тем, что ее базовую основу составляют исследования, выполненные автором в рамках Государственного контракта на выполнение работ для государственных нужд Российской Федерации ГЗ (ЕЗН) №FZRR-2020-0023 «Влияние магнитных полей и ионной имплантации на структуру, химический состав и свойства титановых, алюминиевых сплавов и элементарных полупроводников».

Степень разработанности темы. Большой вклад в решение проблемы повышения механических свойств титановых сплавов за счет обработки поверхностного слоя внесли ученые Ильин А.А., Шаркеев Ю.П., Скворцова С.В., Смыслов А.М., Щипачев А.М., Крит Б.Л., Борисов А.П., Ковалевская Ж.Г., Егорова Ю.Б., Тетельбаум Д.И., Molinari A., Straffelini T.B., Rack H.J. и др.

Целью диссертационной работы является повышение физико-механических свойств износостойкости и коррозионной стойкости титанового сплава ВТ1-0 за счет комбинированной обработки, включающей интенсивную пластическую деформацию и облучение поверхности потоком ионов металлов.

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

1. Уточнить влияние режимов интенсивной пластической деформации на физико-механические свойства и средний размер зерна в структуре титанового сплава ВТ1-0.

2. Обосновать выбор материала катода имплантера для облучения поверхности титанового сплава ВТ1-0 для повышения его коррозионной

стойкости и предотвращения развития микроорганизмов в области контакта имплантата и костной ткани.

3. Исследовать влияние размера зерна сплава ВТ1-0 на глубину проникания имплантируемых ионов.

4. Установить взаимосвязь между соотношением концентраций меди и серебра в материале катода имплантера и их содержанием в ионно-легированном слое сплава ВТ1-0 при различных флюенсах облучения.

5. Предложить математическую модель процесса имплантации, которая бы связывала содержание меди и серебра в материале, из которого изготовлен катод имплантера с величиной флюенса облучения и конечной концентрацией упомянутых элементов в ионно-легированном слое сплава ВТ1-0.

6. Определить особенности влияния облучения кластерными ионами аргона на микрорельеф поверхности титанового сплава ВТ1-0.

7. Изучить влияние введения ионов тантала на твердость и износостойкость поверхности титанового сплава ВТ1-0 с ультрамелкозернистой структурой.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Исследовано влияние параметров режима интенсивной пластической деформации на физико-механические свойства и средний размер зерна в сплаве ВТ1-0. Всестороннее изотермическое прессование (*abc*-прессование) с дополнительной многопроходной прокаткой при 300 °С позволяет уменьшить размер зерна до 51 нм и повысить предел прочности сплава с 415 МПа до 700–710 МПа при условном пределе текучести 440–450 МПа и относительном удлинении 12–14%.

2. Показано, что при имплантации ионов серебра с флюенсом $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ в титановый сплав ВТ1-0 с размером зерна 51 мкм формируется ионно-легированный слой толщиной 750–800 нм при суммарной максимальной концентрации внедренных элементов на уровне 25–28 ат.%. Имплантация сплава ВТ1-0 с размером зерна 765 нм с таким же значением флюенса облучения сопровождается снижением общей толщины ионно-легированного слоя до 450–520 нм при суммарной максимальной концентрации внедренных элементов 47–54 ат. %.

3. Выявлено формирование пористой структуры поверхности титановой подложки имплантата из сплава ВТ1-0 с размером пор 95–150 мкм при облучении кластерными ионами аргона с флюенсом до $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Показано, что начиная с порогового значения флюенса $9,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ происходит вскрытие крышек блистеров и образование пор в поверхности титановой подложки.

4. Показано, что введение в ионно-легированный слой наноструктурированного титанового сплава ВТ1-0 ионов тантала в количестве 3,2–5,3 ат.% за счет магнетронного распыления в атмосфере аргона с добавкой 2% кислорода и последующим ионным перемешиванием при облучении ионами

титана с флюенсом $(5,2-7,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, способствует повышению износостойкости и коррозионной стойкости наноструктурированного сплава ВТ1-0.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Построена математическая модель, связывающая содержание меди и серебра в катоде имплантера, величину флюенса облучения и результирующую концентрацию меди и серебра в пределах ионно-легированного слоя титанового сплава ВТ1-0.

2. Разработан новый процесс модифицирования поверхности титанового сплава ВТ1-0, совмещающий процессы облучения кластерными ионами аргона и имплантацию ионами металлов (меди и серебра).

3. Показана возможность создания композиционного покрытия на поверхности титанового сплава ВТ1-0 на основе серебра и меди с дополнительным легированием танталом, отличающегося высокими остеоинтегрирующими свойствами, что позволяет его применять в имплантируемых медицинских изделиях дентального назначения.

4. Результаты диссертационной работы были внедрены в учебно-образовательный процесс подготовки бакалавров и магистров по направлениям 22.03.01 и 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментов по влиянию среднего размера зерна сплава ВТ1-0 на глубину проникания ионов металлов (меди и серебра) и на его износостойкость.

2. Влияние содержания меди и серебра в катоде Cu–Ag на глубину проникания имплантируемых ионов в сплав ВТ1-0 с различным средним размером зерна.

3. Экспериментально обоснованные режимы имплантации титанового сплава ВТ1-0 кластерными ионами аргона, способствующие формированию и вскрытию поверхностных микропор диаметром 95–150 мкм.

4. Результаты исследований влияния облучения мишени из наноструктурированного сплава ВТ1-0 ионами тантала на его износостойкость и коррозионную стойкость.

Методы исследования и достоверность полученных результатов.

В качестве методологической основы исследований, реализованных в диссертационной работе, служили научные работы ведущих российских и зарубежных ученых, а также государственные стандарты РФ.

Все экспериментальные результаты в работе получены с применением современных методов структурных исследований материалов и их свойств на сертифицированном аналитическом оборудовании. Установлена высокая воспроизводимость результатов.

Реализация результатов работы.

По результатам диссертационной работы использованы при подготовке технологических рекомендаций повышения стойкости детальных имплантатов к возникновению и развитию цитотоксических явлений. Результаты диссертационной работы использованы при выполнении исследований по Государственному контракту на выполнение работ для государственных нужд Российской Федерации ГЗ (ЕЗН) №FZRR-2020-0023 «Влияние магнитных полей и ионной имплантации на структуру, химический состав и свойства титановых, алюминиевых сплавов и элементарных полупроводников».

Степень достоверности результатов.

Результаты диссертационной работы в полном объеме получены на сертифицированном аналитическом оборудовании при использовании лицензионного программного обеспечения. Стандартные испытания и исследования проводились в соответствии с нормативной документацией (ГОСТ и ISO), которые действуют на территории Российской Федерации. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подтверждены теоретическими расчетами и экспериментальными данными.

Апробация работы.

Результаты работы доложены и обсуждены на научно-практических конференциях, в том числе: Межвузовский конгресс 2020 года «Инновационные технологии обработки материалов» (Москва, 2020 г.); 6-я Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении» (г. Курск, 2021 г.); Международная научно-практическая конференция «СМИС-2023: Инновационные технологии в управлении качеством» (Москва, 17–19 мая 2023 г.);

Личный вклад автора состоит в его непосредственном участии в формулировании цели и задач исследования, в реализации теоретических и экспериментальных исследований, анализе и обработке полученных результатов, обобщении результатов экспериментов, формулировке рекомендаций и выводов по диссертации, а также подготовке публикаций в научно-технических журналах и докладов на научных конференциях.

Публикации: основное содержание диссертации отражено в 15 научных работах, в том числе в 6 статьях в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ, 1 статье, индексируемой в базе цитирования Scopus, и 1 монографии. Получен патент РФ на изобретение №2760453 «Способ формирования серебросодержащего биосовместимого покрытия на имплантатах из титановых сплавов» и 3 свидетельства на регистрацию баз данных.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы (216 наименований), 3 приложений и содержит 237 страниц машинописного текста, в том числе 82 рисунка и 41 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснование актуальности диссертационной работы, приведены формулировки цели и задач исследований, представлены основные научные положения, выносимые на защиту, и практическая значимость работы.

В главе 1 приведен анализ применяемых конструкций дентальных имплантатов из титановых сплавов. Показано, что ряд зарубежных фирм применяют для изготовления дентальных имплантатов титановый сплав Ti-6Al-4V, который представляет собой аналог российского титанового сплава ВТ6. Это обусловлено более высокой прочностью данного сплава по сравнению со сплавом ВТ1-0. В тоже время в составе данного сплава содержатся ванадий и алюминий, которые могут оказывать токсичное влияние на организм.

Для повышения прочностных свойств титанового сплава ВТ1-0 перспективным направлением является интенсивная пластическая деформация, приводящая к получению наноструктурированного материала с повышенными значениями временного сопротивления. Поэтому весьма актуальным становится реализация исследований взаимосвязи режимов интенсивной пластической деформации, физико-механических свойств и среднего размера зерна в структуре сплава ВТ1-0.

Для обеспечения остеоинтеграции имплантата с костной тканью по результатам многочисленных исследований необходимо поверхности титанового имплантата придавать определенный микрорельеф. Для решения данной задачи перспективно применение ионной имплантации потоком ускоренных кластерных ионов аргона.

Важным аспектом успешности установки титанового имплантата является предотвращение возникновения периимплантной инфекции на границе поверхности имплантата и костной ткани. Для предотвращения периимплантной инфекции целесообразно формирование в поверхностном слое имплантата наночастиц меди и серебра. Для этой цели может быть применен процесс ионной имплантации, а также комбинированная технология на основе магнетронного распыления и последующего ионного перемешивания.

Отмеченное выше делает весьма актуальным проведение исследований изменения физико-механических характеристик и структуры поверхностного слоя титанового сплава ВТ1-0 с различным размером зерна под влиянием облучения потоком ионов металлов.

Проведенный обзор позволил сформулировать цель и задачи исследований.

В главе 2 приведено описание применяемого в исследованиях технологического и аналитического оборудования, а также методик проведения экспериментов.

В качестве материала для изготовления образцов служил пруток из сплава ВТ1-0 диаметром 18 мм. Для ряда экспериментов использовались заготовки из листа сплава ВТ1-0 толщиной 3 мм.

В работе исследован технически чистый титан ВТ1-0, с крупнозернистой (КЗ) и ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой. УМЗ структура в титановом сплаве ВТ1-0 была сформирована по различным схемам термомеханических обработок с использованием метода всестороннего изотермического прессования (*авс*-прессования) с дополнительной прокаткой при разных температурах.

Имплантацию образцов, применяемых в исследовании, осуществляли на экспериментальной установке, оснащенной двумя источниками ионов (ионов металлов и ионов газов), а также источниками для ионного травления и магнетронного распыления. Ионную имплантацию осуществляли при следующих основных параметрах режима: ускоряющее напряжение 30...40 кВ, частота следования импульсов 50 Гц, длительность импульсов 200...250 мкс. Величина флюенса имплантации варьировалась в диапазоне $(1-23) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

В исследованиях применялись катоды системы Cu–Ag, полученный методом прессования из смеси порошков.

Для осуществления рентгеноструктурного анализа применялась установка ДРОН-7 с излучением $\text{CoK}\alpha$. При съемке применяли схему Брэгга-Брентано и схему скользящего луча.

Химический состав поверхности определяли методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием приставки энергодисперсионного анализа INCA Oxford Instruments. Исследование структуры методом дифракции обратнорассеянных электронов (ДОЭ) также проводили на микроскопе EVO 50 с использованием приставки NORDLYS Oxford Instruments HKL Technology.

Изучение тонкой структуры образцов проводилось с помощью просвечивающей микроскопии на оборудовании компании «Системы для микроскопии и анализа». Просвечивающая электронная микроскопия была проведена с помощью электронного микроскопа Теснаі G2 20.

Измерение микротвердости по глубине слоя производилось на приборе ПМТ-3М. Измерения проводились по стандартной методике (ГОСТ 9450–76) при нагрузке на индентор $1 \cdot 10^{-1} \text{ Н}$. Для исследования нанотвердости имплантированного слоя при внедрении ионов тантала применяли нанотвердомер Nanohardness Tester фирмы «CSM Instruments» (Швейцария).

Исследование шероховатости поверхности образцов выполняли с помощью оптического профилометра Veeco WYKONT1 100 (США). Для измерения шероховатости поверхности образцов до и после имплантации также применялась атомно–силовая микроскопия.

Исследование профилей распределения внедренных элементов в

поверхность образцов сплава ВТ1-0 производилось с помощью метода ВИМС на установке “Physical Electronics” PHI-6600 SIMS System и Оже–спектроскопия на установке PHI 680 AES фирмы “Physical Electronics”.

Для определения характеристик износостойкости применялась машина трения Tribometer. Машина позволяет реализовать ряд схем испытаний, среди которых «стержень–диск», «стержень–пластина», «стержень-втулка».

В главе 3 рассмотрены результаты исследования влияния режимов интенсивной пластической деформации титанового сплава ВТ1-0 на его физико-механические свойства и средний размер зерна в структуре, а также результаты исследований глубины проникания ионов меди и серебра в титановый сплав в зависимости от условий имплантации.

Зеренная структура была сформирована с помощью термомеханической обработки, включающей прессование заготовки в равноканальный ручей и последующей раскатки заготовки при варьировании температуры нагрева. После этапа прессования заготовки титана деформировали многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре. Величина накопленной деформации при прокатке составляла $e = 0,56$. Для получения разного размера зерна образцы отжигались в атмосфере аргона при температурах 573; 673; 723; 743; 773; 823 К в течение 1 часа. Механические свойства и параметры структуры сплава ВТ1-0 после термомеханической обработки приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Механические свойства и параметры структуры сплава ВТ1-0 после термомеханической обработки

Параметр свойств и структуры	Технологическая схема получения материала			
	Серийная	РКУ-прессование (500–850°C, $E \approx 7,5$)	Прессование (500–850 °C, $e \approx 7,5$) + многопроходная прокатка (20 °C, $e \approx 0,52$)	Прессование (500–850 °C, $e \approx 7,5$) + многопроходная прокатка (300 °C, $e \approx 1,92$)
d_{cp} , нм	4160	440	85	51
ρ , 10^9 см^{-2}	3,1	3,3	46	1,8
σ_B , МПа	442	698	712	745
$\sigma_{0,2}$, МПа	307	593	625	645
δ , %	31,9	23,4	12	14
H_u , МПа	1900	2100	2800	2700

d_{cp} – средний размер зерен, ρ – скалярная плотность дислокаций, σ_B – временное сопротивление при растяжении, $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести, δ – деформация при разрушении, H_u – твердость.

Из таблицы 1 следует, что термомеханическая обработка позволила уменьшить средний размер зерна в заготовке сплава ВТ1-0 до 51–85 нм. При этом временное сопротивление увеличилось с 410 МПа (ВТ1-0 в состоянии поставки)

до 745 МПа, которая составила 85% от значения временного сопротивления прутка сплава ВТ6 (ГОСТ 26492-85). Это позволяет применить наноструктурированный титановый сплав ВТ1-0 для изготовления дентальных имплантатов.

Проведенные исследования по анализу топологии поверхности показали, что у образцов УМЗ титанового сплава ВТ1-0 с максимальной высота шероховатости поверхности составила 247,5 нм, в то время как у сплава ВТ1-0 в КЗ состоянии она находилась на уровне 32,7 нм.

Для предотвращения возникновения периимплантной инфекции на границе поверхности имплантата и костной ткани по имеющимся литературным данным рекомендуется внедрение в поверхность имплантата серебра и меди в концентрациях 7–9 и 20–25 ат.% соответственно. Указанные концентрации ионов серебра и меди могут быть достигнуты за счет использования ионной имплантации в определенном интервале значений флюенса облучения.

Установлено, что в процессе ионной имплантации титанового сплава ВТ1-0 с различным размером зерна в ионно-легированном слое формируется область с повышенной их содержанием (пик концентрации) внедряемых ионов меди и серебра (рисунок 1).

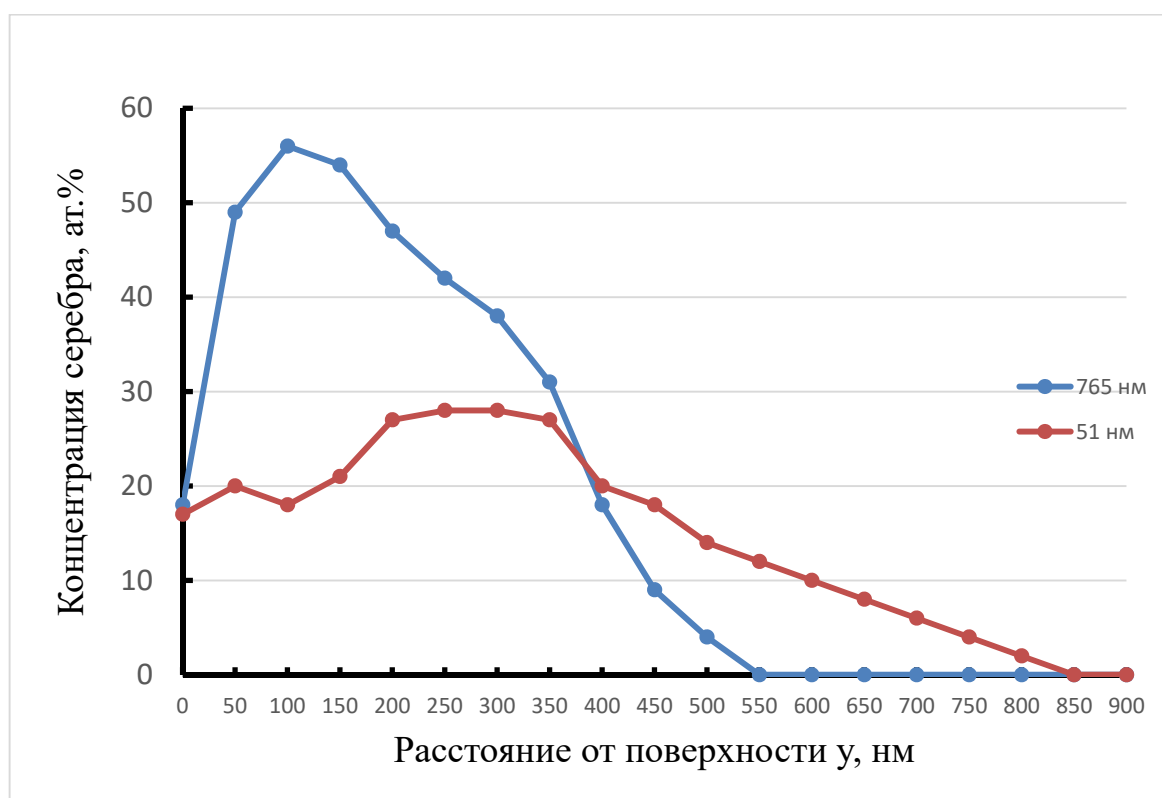


Рисунок 1 – Концентрационные ОЖЭ-спектры легирующего элемента – серебра в поверхностных слоях сплава ВТ1-0 с различной зеренной структурой (флюенс имплантации $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$):

Показано, что при одном и том же значении флюенса имплантации ионов серебра в мишень из наноструктурного сплава ВТ1-0 существенно больше, хотя

значение пиковой концентрации серебра меньше (28 ат.% против 56 ат. % для крупнозернистого сплава ВТ1-0).

Для совместной имплантации ионов меди и серебра методом порошковой металлургии путем прессования из порошков был изготовлен материал катода имплантера с соотношением меди и серебра 50:50. Значения флюенса облучения задавались в диапазоне $5 \cdot 10^{16} - 2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Значения максимальных концентраций меди и серебра, а также толщины ионно-легированного слоя при варьировании значений флюенса совместной имплантации приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание меди и серебра в ионно-легированном слое сплава ВТ1-0 в зависимости от значения флюенса облучения

Флюенс имплантации, см^{-2}	Средний размер зерна 765 нм			Средний размер зерна 51 нм		
	Концентрация элементов, ат. %		Толщина ионно-легированного слоя, нм	Концентрация элементов, ат. %		Толщина ионно-легированного слоя, нм
	серебро	медь		серебро	медь	
$5 \cdot 10^{16}$	26	19	70	15	11	350
$1,3 \cdot 10^{17}$	37	25	180	21	15	550
$5,5 \cdot 10^{17}$	45	38	320	27	20	700
$2,3 \cdot 10^{18}$	56	44	550	38	33	850

Можно отметить, что повышение флюенса одновременной имплантации ионов меди и серебра способствует увеличению толщины ионно-легированного слоя и максимальной концентрации внедряемых элементов в нем. При одинаковых значениях флюенса имплантации глубина проникания внедряемых ионов в титановый сплав ВТ1-0 со средним размером зерна 51 нм превышает глубину проникания в сплав со средним размером зерна 765 нм.

Помимо величины флюенса на глубину проникания примесных атомов в мишень существенное влияние оказывает температура нагрева имплантируемого образца. Экспериментально установлено, что при температурах нагрева образцов из сплава ВТ1-0 в КЗ и УМЗ состояниях в пределах от 300 до 500 °С практически отсутствует диффузия меди и серебра в глубинные слои мишени. Начиная с температуры нагрева облучаемого образца 600 °С отмечается резкий рост толщины ионно-легированного слоя для обоих структурных состояний сплава (рисунок 2). При этом для УМЗ состояния заметного роста среднего размера зерна не наблюдалось.

Установлено на основе результатов ПЭМ, что в крупнозернистом сплава ВТ1-0 после механического шлифования скалярная плотность дислокаций составляет $4,11 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Имплантация меди и серебра с флюенсом $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит росту скалярной плотности дислокаций до $6,8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Дальнейшее увеличение флюенса облучения ионами меди и серебра до $5,5 \cdot 10^{17}$ и $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ вызывает рост скалярной плотности дислокаций до $8,4 \cdot 10^9$ и $1,2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$,

соответственно. В структуре отмечается перестроение от хаотических скоплений дислокаций до формирования их сплетений в виде клубков. Аналогичные явления были отмечены также в структуре УМЗ титанового сплава ВТ1-0 при аналогичных параметрах облучения.

На толщину ионно-легированного слоя, а также концентрацию серебра и меди в нем, оказывает влияние химический состав материала катода имплантера. Была проведена серия экспериментов по влиянию состава материала катода имплантера на толщину и химический состав ионно-легированного слоя титанового сплава ВТ1-0.

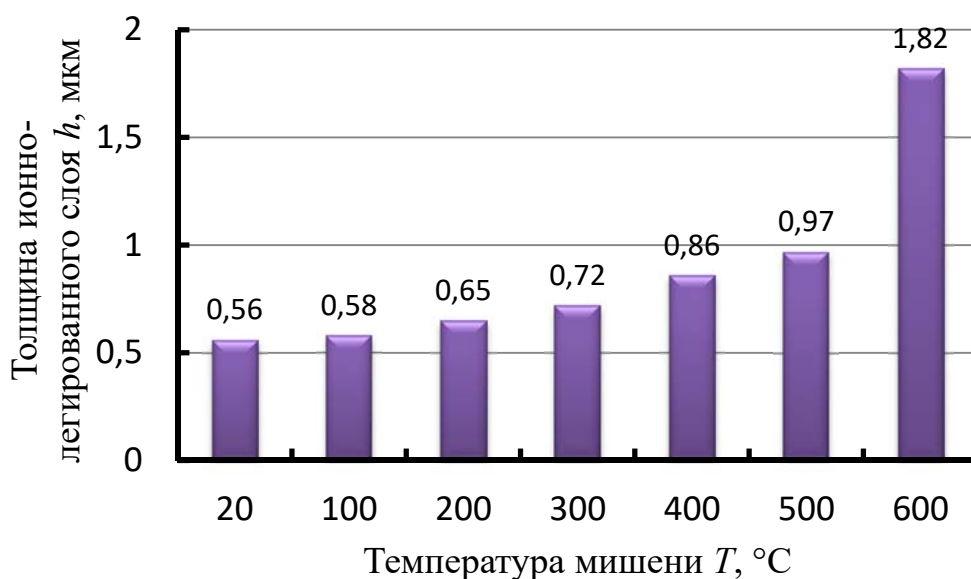


Рисунок 2 – Влияние температуры нагрева мишени из сплава ВТ1-0 с размером зерна 765 нм в структуре на толщину ионно-легированного слоя при одновременной имплантации меди и серебра флюенс имплантации $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

На основе полученных экспериментальных данных построена регрессионная модель, связывающую концентрации серебра и меди в ионно-легированном слое с составом материала катода имплантера, флюенсом имплантации и средним размером зерна в облучаемом сплаве ВТ1-0. В качестве откликов данной математической модели по литературным данным были приняты концентрации серебра и меди в ионно-легированном слое 7–9 ат. % и 20–25 ат. % соответственно.

Антимикробное действие серебра широко известно. Это определяется его применение в качестве поверхностного покрытия в имплантатах. Поэтому антибактериальная активность и нежелательные цитотоксические свойства имплантированного слоя определяются в первую очередь концентрацией серебра в ионно-легированном слое. Следует иметь в виду, что оптимальная концентрация серебра в ионно-легированном слое располагается в достаточно узком интервале (7–9 ат. %).

Медь оказывает влияние на активность лейкоцитов крови и протекание репарационных процессов. По литературным данным концентрация меди в ионно-легированном слое должна быть не менее 20 ат. %.

Анализ регрессионной модели показал, что при содержании серебра в материале катода имплантера на уровне 15–20 масс. % рациональные значения флюенса имплантации находятся в интервале: для сплава VT1-0 со средним размером зерна 765 нм $(0,9–1,8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; для сплава VT1-0 со средним размером зерна 51 нм $(3,1–4,2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При этом толщина ионно-легированного слоя возрастает со 150–170 нм до 550–600 нм.

Имплантация ионов меди и серебра приводит к снижению шероховатости поверхности образца из сплава VT1-0 после токарной обработки начиная со значения флюенса имплантации $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Наблюдается снижение значения Rz с 648 нм до 332 нм (примерно 60% от исходной). Наблюдается некоторое увеличение волнистости поверхности образцов после имплантации ионов меди и серебра с флюенсом $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с 540 до 590 нм. Дальнейшее увеличение флюенса одновременной имплантации ионов меди и серебра способствует снижению волнистости поверхности образца до 480 нм при флюенсе $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Результаты триботехнических испытаний представлены на рисунке 3. Установлено, что кривые накопленного массового износа для образцов сплава VT1-0 в крупнозернистом состоянии (765 нм) и с мелким зерном (51 нм) практически совпадают. Значения коэффициента трения образцов титанового сплава VT1-0 сохраняются на уровне $f \approx 0,5$.

В главе 4 представлены результаты исследований влияния имплантации кластерными ионами аргона на микрорельеф поверхности титанового имплантата. Необходимость таких исследований вызвана тем, что остеоинтеграция между имплантатом и костной тканью проявляется более выражено при шероховатой поверхности титанового имплантата.

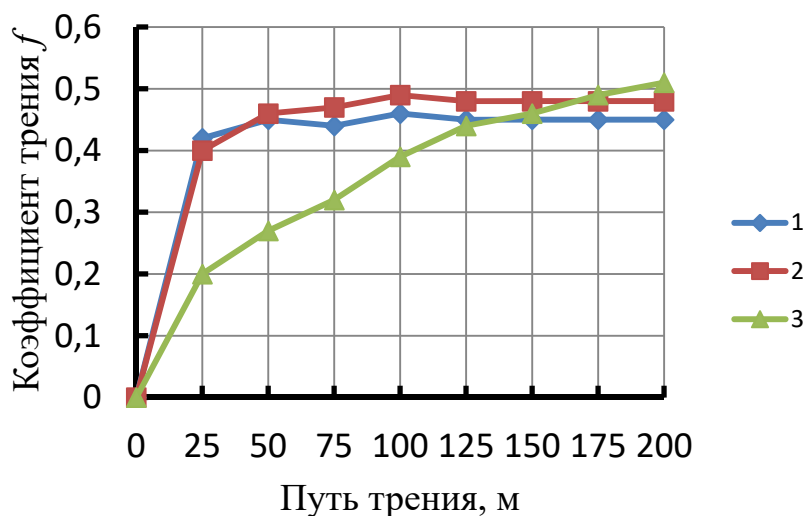
Для создания рельефа поверхности имплантата из титанового сплава VT1-0 достаточно перспективным представляется использование высокодозовой имплантации ионами аргона.

Одним из направлений создания требуемого рельефа поверхности титановых сплавов является их облучение потоком кластерных ионов аргона. Под кластером понимается система связанных между собой атомов или молекул какого-либо вещества.

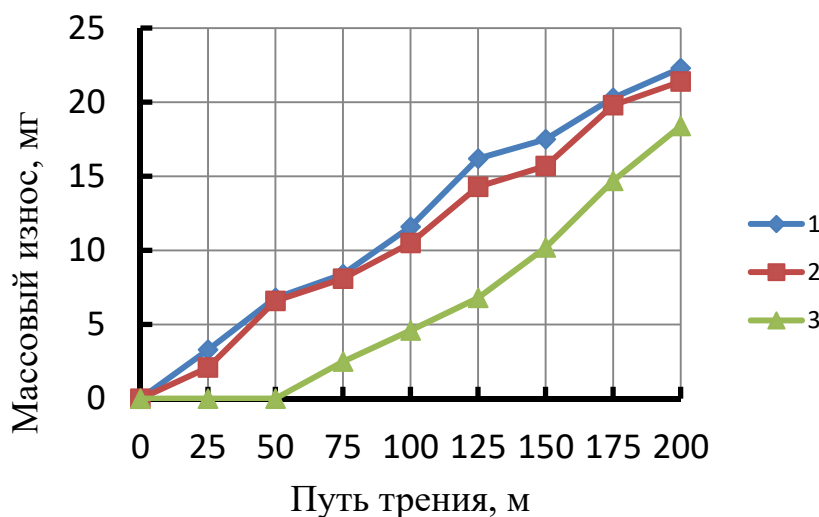
При облучении поверхности мишени из сплава VT6 варьировали флюенс имплантации в диапазоне $10^{16}–10^{18} \text{ см}^{-2}$, энергию ионов от 20 до 60 кэВ и угол падения пучка на поверхность мишени в пределах 0–90°.

Результаты экспериментов отразили увеличение коэффициента распыления с увеличением массы иона. Указанное увеличение наблюдается вплоть до энергий

порядка 20 кэВ, а с превышением указанного энергетического порога отмечается снижение коэффициента распыления.



а.



б

Рисунок 3 – Зависимости коэффициента трения (а) и массового износа (б) сплава VT1-0 после различных видов обработки:

1 – исходное состояние с размером зерна 765 нм; 2 – исходное состояние VT1-0 с размером зерна 51 нм; 3 – ионная имплантация медью и серебром с флюенсом $4,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ сплава VT1-0 с размером зерна 51 мкм

При столкновении иона с облучаемой поверхностью по нормали к ней, ион проникает вглубь мишени на большее расстояние, чем в том случае, если бы он сталкивался с мишенью по некоторым углом от нормали. Поэтому атомы мишени, получающие импульс от иона, падающего касательно к облучаемой поверхности, с большей вероятностью покинут мишень.

Облучение пучком некластерных (мономерных) ионов аргона предварительно полированной поверхности титановой мишени VT1-0 с начальной

шероховатостью Rz 140 нм установлено увеличение величины параметра шероховатости для всего диапазона значений флюенса имплантации. Можно отметить, что среднее значение шероховатости составило 190–250 нм при флюенсе в диапазоне $(2,5–7,5) \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$.

Для осуществления целенаправленной модификации поверхности мишени из сплава ВТ1-0 возможно применение интенсивных потоков кластерных ионов с размером атомов до 500 с энергией до 30–40 кэВ и флюенсом облучения до $10^{16}–10^{17} \text{см}^{-2}$.

Облучение ускоренным пучком кластерных ионов аргона поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 показало, что уже при значении флюенса $2,5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$ наблюдается начало процесса сглаживания рельефа поверхности подложки (таблица 3).

Установлено, что при имплантации поверхности мишени из сплава ВТ1-0 кластерными ионами аргона $\text{Ar}_{(500)}$ с флюенсом имплантации $2,5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$ достигается значительное снижение шероховатости поверхности. Увеличение значения флюенса облучения до $7,5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$ при направлении пучка кластерных ионов под углом 65–70° к нормали к поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 сопровождается формированием рельефа с четко прослеживающимися блистерами – будущие поры – с характерными размерами (несколько мкм) и большой степенью регулярности.

Таблица 3 – Средняя шероховатость поверхности мишени ВТ1-0 после облучения кластерными ионами аргона $\text{Ar}_{(500)}$

Образец	Флюенс имплантации, см^{-2}	Средняя шероховатость Ra , нм	
		Полирование	Шлифование
Без имплантации	0	150	660
Имплантация кластерными ионами аргона	$2,5 \cdot 10^{16}$	20	92
	$5 \cdot 10^{16}$	48	188
	$7,5 \cdot 10^{16}$	96	392
	$1 \cdot 10^{17}$	188	820

Начиная с порогового значения флюенса облучения кластерными ионами аргона $\text{Ar}_{(500)}$ $9,2 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$ происходит формирование микропор в поверхностном слое титановой мишени из сплава ВТ1-0. Таким образом, создается микроструктура поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 с диаметром микропор в диапазоне 9,5–11,2 мкм (рисунок 4).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с увеличением значения флюенса предварительной имплантации аргона увеличивается глубина проникания ионов серебра в мишень из сплава ВТ1-0. При этом глубина проникания ионов серебра в случае предварительной имплантации кластерных ионов аргона превышает значения глубины проникания в титановый

сплав ВТ1-0 при одинаковых значениях флюенса имплантации для предварительной имплантации не кластерными ионами аргона.

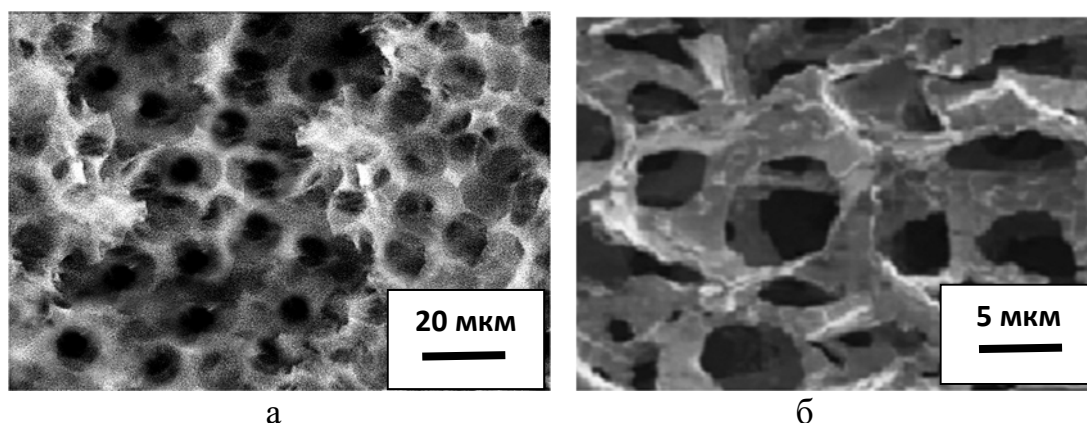


Рисунок 4 – Микроструктура поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 после воздействия потока кластерных ионов $Ar_{(500)}$ с энергией 30 кэВ при флюенсе $5,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Угол падения пучка ионов 65° относительно нормали к поверхности мишени:

а – КЗ с размером зерна 765 нм; б – УМЗ с размером зерна 51 нм

Образец, подвергнутый предварительной имплантации кластерными ионами аргона и последующей за этим имплантацией ионов меди и серебра (флюенс $5,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) при напряжении цикла испытаний в 250 МПа, выдержал примерно в 1,5 раза большее количество циклов нагружения до разрушения по сравнению с неимплантированным образцом.

В главе 5 приводятся результаты исследований влияния тантала на механические и коррозионные свойства ионно-легированного слоя сплава ВТ1-0 с различным средним размером зерна в структуре.

Введение тантала в поверхностный слой наноструктурированного титанового сплава ВТ1-0 обусловлено необходимостью повышения его износостойкости. Для введения тантала применяли комбинированную технологию, включающую магнетронное распыление тантала в кислородосодержащей среде с формированием на поверхности подложки из титанового сплава ВТ1-0 тонкой пленки толщиной 12–25 нм на основе тантала с включениями оксида тантала. Затем образец подвергали имплантации ионов серебра и меди с флюенсом облучения $(3,2–5,8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При указанных значениях флюенса имплантации глубина проникания ионов тантала в мишень составляла 320–480 нм, а в имплантированном слое сохранялись включения оксида тантала.

Результаты измерения микротвердости поверхностного слоя наноструктурированного титанового сплава ВТ1-0 после введения тантала показали, что она возрастает в 2–14 раз в зависимости от содержания кислорода в газовой фазе рабочей камеры установки для магнетронного распыления тантала. Наибольшее увеличение твердости поверхностного слоя образца титанового

сплава ВТ1-0 достигается при магнетронном распылении тантала в атмосфере аргона с добавлением 1,6–2,3 об.% кислорода.

Испытания образцов УМЗ титанового сплава ВТ1-0 на износ при трении без смазки после магнетронного напыления тантала и ионного перемешивания под влиянием имплантации ионов титана показали, что при содержании тантала в поверхностном слое в количестве 3,2–5,3 ат. % наблюдается повышение износостойкости примерно в 3–5 раз по сравнению с необработанными образцами (рисунок 5). Следует отметить, что осуществление магнетронного распыления тантала в атмосфере чистого аргона до имплантации титана с целью ионного перемешивания, не приводило к существенному повышению твердости и износостойкости поверхностного слоя.

Повышение износостойкости титанового сплава ВТ1-0 за счет введения в его поверхностный слой тантала можно связать с формированием в нем частиц оксида тантала Ta_2O_5 . Установлено, что формирование оксида тантала Ta_2O_5 на поверхности титанового сплава ВТ1-0 также сказывается на повышении коррозионной стойкости титанового сплава, например, в условиях взаимодействия с кипящим раствором азотной кислоты, примерно в 14–16 раз.

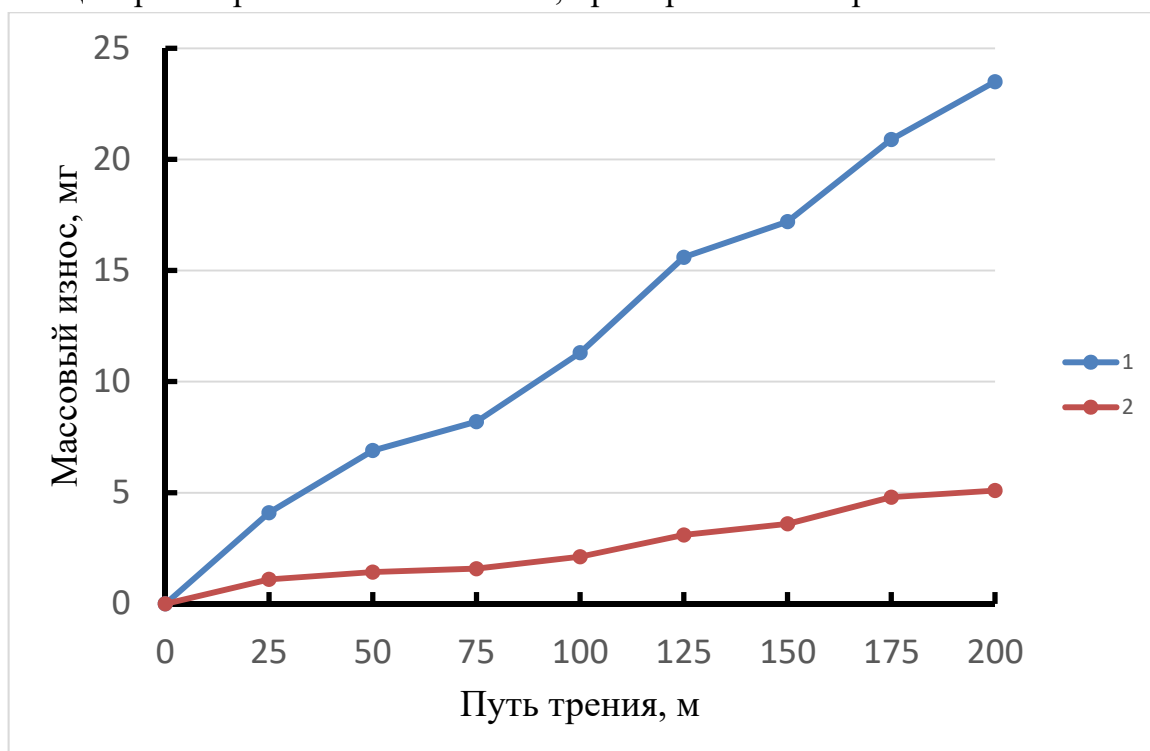


Рисунок 5 – Зависимость массового износа от пути трения образца УМЗ сплава ВТ1-0 с размером зерна 51 нм в исходном состоянии (1) и после введения в его поверхностный слой тантала (2) с концентрацией 4,1–4,4 ат. %

В заключении в обобщенном виде представлены основные результаты диссертации.

В приложении представлены акты об использовании результатов работы в производстве и учебном процессе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Показано, что термомеханическая обработка, включающая прессование заготовки из титанового сплава ВТ1-0 в равноканалый ручей и последующей раскатки заготовки при варьировании температуры нагрева позволяет увеличить временное сопротивление с 410 МПа (ВТ1-0 в состоянии поставки) до 735 МПа, которая составила 85% от значения временного сопротивления прутка сплава ВТ6 (ГОСТ 26492–85). Это позволяет рекомендовать наноструктурированный титановый сплав ВТ1-0 (со средним размером зерна 51–85 нм) для изготовления имплантатов.

2. Трибологическими испытаниями при сухом трении выявлен более интенсивный износ наноструктурированного титанового сплава ВТ1-0 с размером зерна 51–85 нм по сравнению с образцами сплава с крупным зерном (765 нм) в одинаковых условиях испытаний.

3. Для предотвращения развития периимплантной инфекции в области контакта имплантата из титанового сплава ВТ1-0 и костной ткани целесообразна имплантация поверхности ионами серебра и меди. При одном и том же значении флюенса $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ глубина проникания серебра в УМЗ титановый сплав ВТ1-0 примерно в 1,5 раза (850 нм против 520 нм), хотя значение пиковой концентрации серебра меньше (28 ат.% против 56 ат.% для крупнозернистого сплава ВТ1-0).

4. Установлено, что имплантация ионов меди и серебра в УМЗ титановый сплав ВТ1-0 со средним размером зерна 51–85 нм при флюенсе $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ способствует снижению массового износа при сухом трении примерно на 26–28%.

5. Построена регрессионная математическая модель, связывающая содержание серебра и меди в материале имплантера, величину флюенса облучения и средний размер зерна в структуре сплава ВТ1-0 с содержанием указанных элементов в ионно-легированном слое. Анализ регрессионной модели показал, что при содержании серебра в материале катода имплантера на уровне 12–18 масс. % рациональные значения флюенса имплантации находятся в диапазоне $(5,5–28) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в ионно-легированном слое УМЗ титанового сплава ВТ1-0 содержание серебра и меди соответствует требуемым значениям 7–10 и 24–29 ат. % соответственно.

6. Экспериментально показано, что при имплантации поверхности мишени из сплава ВТ1-0 кластерными ионами аргона $\text{Ar}_{(500)}$ с флюенсом имплантации $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ достигается значительное снижение шероховатости поверхности. Увеличение значения флюенса облучения до $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при направлении пучка кластерных ионов под углом 65–70° к нормали к поверхности мишени из титанового сплава ВТ1-0 сопровождается формированием рельефа с четко прослеживаемыми поверхностными микропорами с большой степенью регулярности.

7. Начиная с порогового значения флюенса облучения кластерными ионами аргона $Ar_{(500)} 9,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ происходит вскрытие крышек поверхностных микропор и формирование открытой пористости в поверхностном слое титановой мишени. Таким образом, создается топография поверхности мишени из титанового сплава VT1-0 с диаметром открытых микропор в диапазоне 9,5–11,2 мкм.

8. Модифицирование поверхностного слоя УМЗ титанового сплава VT1-0 со средним размером зерна 51–85 нм танталом путем магнетронного распыления с последующим ионным перемешиванием в результате облучения ионами титана позволило повысить износостойкость по сравнению с неимплантированными образцами в 3–5 раз.

9. Повышение износостойкости УМЗ титанового сплава VT1-0 за счет введения в его поверхностный слой тантала можно связать с формированием в нем частиц оксида тантала Ta_2O_5 , которые формируются при магнетронном распылении в атмосфере аргона с добавлением 1,6–2,3 об. % кислорода с образованием на поверхности титанового образца пластинчатых структур.

10. Разработана комбинированная технология обработки поверхности дентальных имплантатов из наноструктурированного титанового сплава VT1-0 на основе магнетронного распыления тантала, имплантации кластерными ионами аргона и совместной имплантации ионов меди и серебра. В зависимости от схемы реализации комбинированной технологии возможно получение конечного продукта в виде имплантата: 1) с повышенной износостойкостью поверхности; 2) модифицированной серебром и медью поверхности для предотвращения возникновения перимплантантной инфекции на границе между имплантатом и костной тканью; 3) с сочетанием свойств по пунктам 1 и 2.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Овчинников В.В., Учеваткина Н.В., Слезко М.Ю. Влияние имплантации ионов серебра на закономерности изнашивания титана VT1-00. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2020. – №4. – С.171–178. DOI: 10.36652/1813-1336-2020-16-4-172-176.

2. Овчинников В.В., Учеваткина Н.В., Слезко М.Ю. Влияние параметров режима имплантации ионов аргона на характеристики рельефа поверхности технического титана VT1-0. // Технология металлов. 2021.– 0–№2–С.16–23. DOI: 10.31044/1684-2499-2021-0-2-16-23.

3. Овчинников В.В., Слезко М.Ю., Сбитнев А.Г., Магай Д.А. Структура и свойства поверхностного слоя титановых сплавов после ионной имплантации серебром и ультразвуковой обработки. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2021. – №4. – С.184–191. DOI: 10.36652/1813-1336-2021-17-4-184-191.

4. Овчинников В.В., Слезко М.Ю., Сбитнев А.Г., Петрова Н.М. Влияние предварительной ультразвуковой обработки на структуру имплантированных

слоев титанового сплава. // Технология металлов. – 2021. – №7. – С.2–12. DOI: 10.31044/1684-2499-2021-0-7-2-12.

5. Овчинников В.В., Слезко М.Ю., Учеваткина Н.В., Лукьяненко Е.В., Якутина С.В. Состав поверхностных слоев титанового сплава ВТ6 после имплантации ионов тантала. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2022. – Т.18. – №8. – С. 364–370. DOI: 10.36652/1813-1336-2022-18-8-364-370.

Монография

6. Овчинников В.В., Учеваткина Н.В., Курбатова И.А., Лукьяненко Е.В., Сбитнев А.Г., Слезко М.Ю., Якутина С.В. Технологические основы комбинированных технологий обработки поверхности деталей из титановых сплавов. – Москва; Вологда, Инфра-Инженерия, 2022. – 232 с. ISBN 978-5-9729-0879-0.

Статьи и материалы конференций в зарубежных изданиях

7. V.V. Ovchinnikov, M.Yu. Slezko, A.G. Sbitnev, N.M. Petrova. Influence of Preliminary Ultrasonic Treatment on the Structure of Implanted Surface Layers of Titanium Alloy. // Steel in Translation, 2023, Vol. 53, No. 1, pp. 11–19. DOI: 10.3103/S0967091223010102.

Другие статьи и материалы конференций

8. Овчинников В.В., Учеваткина Н.В., Жданович О.А., Слезко М.Ю. Влияние исходного размера зерна титанового сплава ВТ1-00 на его износостойкость после облучения ионами меди. // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2017. – №4-1 (324). – С.139–145.

9. Овчинников В.В., Слезко М.Ю. Разработка технологии изготовления пустотелых бедренных эндопротезов из титановых сплавов. // Sciences of Europe. 2018. – №2 (29). – С.70–77.

10. Слезко М.Ю., Овчинников В.В. Влияние облучения кластерными ионами на рельеф поверхности технического титана ВТ1-0. // В сборнике: Высшая школа: научные исследования. Материалы Межвузовского научного конгресса. 2020. С. 146-153.

11. Слезко М.Ю., Овчинников В.В. Изучение зависимости глубины проникновения имплантируемых ионов в поверхностный слой сплава ВТ1-0 от размера зерна мишени и технологии изготовления катода. // В сборнике: "Перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении". Сборник научных статей 6-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Курск, 2021. С. 216-224.

Патенты на изобретения и свидетельства на базы данных

12. Патент на изобретение № 2760453 от 25.11.2021; Заявка №2021112951 (027617) от 05.05.2021. Способ формирования серебросодержащего биосовместимого покрытия на имплантатах из титановых сплавов. / Овчинников

В.В., Курбатова И.А., Лукьяненко Е.В., **Слезко М.Ю.**, Учеваткина Н.В., Якутина С.В.

13. Свидетельство о регистрации базы данных №2021621587, 22.07.2021. Заявка № 2021620867 от 05.05.2021. Результаты исследования образцов титанового сплава ВТ1-0 с разным размером зерна, подвергнутого имплантации ионами серебра. / Овчинников В.В., Учеваткина Н.В., Курбатова И.А., Лукьяненко Е.В., Якутина С.В., **Слезко М.Ю.**

14. Свидетельство о регистрации базы данных №2022622599, зарег. 21.10.2022. Разработка технологии повышения характеристик работоспособности изделий из сплава ВТ1-0 путем модифицирования полиионным пучком. / Овчинников В.В., Учеваткина Н.В., Якутина С.В., Курбатова И.А., Лукьяненко Е.В., **Слезко М.Ю.**, Соловьев И.С.

15. Свидетельство о регистрации базы данных №2022623280, зарег. 07.12.2022. Влияние облучения ионами титана на механические свойства стали 45. / Овчинников В.В., Якутина С.В., Курбатова И.А., Лукьяненко Е.В., Учеваткина Н.В., **Слезко М.Ю.**, Соловьев И.С.