

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ім. Є.О. ПАТОНА**

КАЛЮЖНИЙ СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ



УДК 621.793.74

**МІКРОПЛАЗМОВЕ НАНЕСЕННЯ ЦИРКОНІЄВИХ ПОКРИТТІВ НА
ДЕТАЛІ ЕНДОПРОТЕЗІВ**

Спеціальність 05.03.06

«Зварювання та споріднені процеси і технології»

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2023

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
Войнарович Сергій Григорович
Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН
України, провідний науковий співробітник відділу
захисних покриттів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Смирнов Ігор Володимирович
Національний технічний університет України «Київський
політехнічний інститут ім. І. Сікорського» МОН України,
м. Київ, професор кафедри зварювального виробництва
Навчально-наукового інституту матеріалознавства та
зварювання ім. Є.О. Патона

кандидат технічних наук
Ульянчич Наталія Володимирівна
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України, м. Київ, старший науковий співробітник
відділу фізики міцності і пластичності матеріалів

Захист відбудеться « 6 » 12 2023 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні докторської спеціалізованої вченої ради Д.26.182.01 при Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України за адресою: 03150 м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України за адресою: Україна, 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11.

Автореферат розіслано « 6 » листопада 2023 р.

Вчений секретар
докторської спеціалізованої
вченої ради Д.26.182.01
доктор технічних наук



Олег МАХНЕНКО

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Патологія та травми кістково-суглобового апарату людини є однією з найбільш вагомих проблем суспільства, що впливає на якість життя, працездатність та здоров'я населення. Так, серед населення України показник первинної інвалідності від хвороб опорно-рухового апарату та сполучної тканини становить орієнтовно 9 осіб на 10 000 населення працездатного віку, у тому числі патологія кульшового суглоба становить від 3% до 5%, а первинна інвалідність від цієї патології досягає значень 11%. В той час надлишкова вага тіла молодих людей, спричинена неправильним харчуванням, малорухливий спосіб життя та зростання кількості травмованих громадян внаслідок воєнних дій, які проходять на території України з початку 2014 року, призведуть до значного збільшення цієї статистики в післявоєнний період.

Сучасним пріоритетним напрямом в лікуванні проблем кістково-суглобового апарату є розробка доступних імплантатів, які відповідають міжнародним стандартам якості. Високоякісні імплантати із біосумісними властивостями необхідні для повноцінного одужання пацієнта в найкоротші строки із забезпеченням тривалого терміну експлуатування та низького ризику прояву післяопераційних ускладнень.

Після імплантування поверхня імплантату першою взаємодіє з навколишньою живою тканиною, тому нанесення покриття на поверхню імплантату є важливим технологічним прийомом для надання їй хімічних та фізичних властивостей, які сприятимуть загальному підвищенню біосумісності всього імплантованого виробу. На сьогодні найбільше поширення для підвищення біосумісності та надійності фіксації в кістці металевих імплантатів знайшло нанесене на їх поверхню пористе покриття, структура і морфологія якого сприяє остеоінтеграційним процесам. Серед методів які зазвичай застосовуються для формування пористих покриттів є плазмове напилення порошку із чистого титану. Титанові покриття, нанесені плазмовим напиленням, застосовують у виробництві імплантатів такі світові виробники, як Zimmer Biomet (США), Biovac (Іспанія), DePuy (США) та Stryker (США). Проте використання покриттів із чистого титану, як показує медична практика, не вирішує повною мірою проблем з підвищенням біосумісності найбільш поширених металевих імплантатів, зокрема і тих, що виготовлені із титанового сплаву марки ВТ6. Пропонується підвищувати біосумісність імплантатів шляхом нанесення на їх поверхню покриттів зі сплавів на основі цирконію (Zr) через їхню вищу корозійну стійкість, нижчий модуль пружності та кращий показник біосумісності завдяки відсутності прояву побічних алергічних реакцій.

Серед методів, які активно досліджуються та знаходять розповсюдження при нанесенні біосумісних покриттів із порошків та дротів, є мікроплазмове напилення (МПН). Особливістю методу МПН серед інших є незначний термічний вплив на поверхню напилюваного виробу та малий розмір плями напилення. Водночас отримання покриттів із тугоплавких дротів на поверхнях імплантатів як великих, так і малих розмірів, розширює область застосування даного методу. Серед сучасних вітчизняних та закордонних дослідників, які вивчали процес МПН біосумісних покриттів із гідроксилапатиту та титанового дроту на деталі ендопротезів, були Ю. С. Борисов, С. Г. Войнарович, О. М. Кислиця, А. Dey, D. Yong He та інші. Проте у

вітчизняних і міжнародних літературних джерелах інформація стосовно МПН Zr у вигляді дроту відсутня. Відповідно відсутні залежності впливу технологічних параметрів МПН на властивості покриттів із Zr-дроту, що не дозволяє спрогнозувати відтворення їх в структурі таких покриттів для покращення біосумісності поверхонь імплантатів, що існують. Через це технологічний процес МПН Zr-дроту потребує проведення відповідних досліджень для встановлення залежностей впливу технологічних параметрів на процес розпилення та формування біосумісних покриттів, на основі яких будуть сформульовані рекомендації щодо їх практичного застосування, що і є актуальним науковим завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана відповідно до робочого плану програм досліджень відділу захисних покриттів Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України: цільової програми ВФТПМ НАНУ «Розробка складу і технології нанесення біосумісних покриттів на дентальні імплантати, способів підготовки кісткової і м'яких тканин, у тому числі з використанням автоматизованого ВЧ зварювання біологічних тканин, для скорочення часу остеоінтеграції та попередження ускладнень» (№ держреєстрації 0118Г005296) (2018-2019 рр.), «Розробка складу та технології мікроплазмового напилювання біосумісних керметних покриттів з керованою структурою» (№ держреєстрації 0117U004951) (2017-2021 рр.), відомчої «Розробка принципів оптимізації процесу формування структури покриттів триботехнічного і медичного призначення з підвищеною довговічністю та ефективністю» (№ держреєстрації 0117U001265) (2017-2021 рр.) та науково-дослідної роботи молодих вчених НАН України «Дослідження впливу параметрів режиму нанесення мікроплазмових біосумісних покриттів на їх фізико-механічні властивості» (№ держреєстрації 0121U112006) (2021-2022 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка технології нанесення цирконієвих покриттів на деталі ендопротезів на основі встановлених особливостей процесу мікроплазмового напилення дроту із цирконієвого сплаву марки КТЦ-110.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- встановити діапазон параметрів режиму, які забезпечують стабільне протікання процесу мікроплазмового напилення покриттів із цирконієвого дроту;
- встановити вплив параметрів режиму мікроплазмового напилення на розмір та швидкість руху диспергованих частинок цирконієвого дроту;
- дослідити вплив параметрів режиму мікроплазмового напилення на стан диспергованих частинок цирконієвого дроту при формуванні покриттів і визначити закономірності впливу параметрів режиму на коефіцієнт використання матеріалу;
- дослідити вплив параметрів режиму мікроплазмового напилення на морфологію поверхонь та структуру цирконієвих покриттів, визначити вплив об'ємної пористості на зміну модуля пружності покриттів, отримати показники міцності зчеплення покриттів з основою та випробувати покриття на корозійну стійкість в розчині, що імітує середовище людського організму;
- на основі отриманих результатів досліджень розробити науково-технологічні рекомендації щодо вибору параметрів режиму мікроплазмового напилення біосумісних покриттів із цирконієвого дроту на деталі ендопротезів.

Об'єкт дослідження – процес мікроплазмового напилення покриттів із цирконієвого дроту.

Предмет дослідження – параметри режиму мікроплазмового напилення, закономірності формування структури та морфології поверхні покриттів з біосумісними властивостями.

Методи дослідження. Для проведення експериментальних досліджень використано метод математичного планування експерименту. Швидкість руху диспергованих частинок встановлена з використанням високошвидкісного відеофіксування треків їх руху. Розміри диспергованих частинок визначені за допомогою електронної мікроскопії та програмного забезпечення Image-Pro Plus, а їх стан при формуванні покриття з використанням методу сплет-тесту. Структура покриттів і їх морфологія поверхні досліджені методом металографічного аналізу. Електрохімічна поведінка покриттів оцінена потенціодинамічним методом. Міцність зчеплення покриття з основою встановлена методом відриву через прикладене до площі зразка з покриттям одновісне статичне навантаження розтягу. Модуль пружності покриття визначений шляхом випробувань при статичному трьохточковому згинанні зразків у вигляді бруса прямокутного перерізу із покриттям.

Достовірність отриманих результатів забезпечували застосуванням сертифікованих засобів досліджувальної техніки та перевірених методів вимірювань, дотриманням принципів комплексного підходу при аналізі та інтерпретації експериментальних даних, використанням статистичних методів обробки експериментальних даних, відтворюваністю отриманих результатів.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше для розпилення дроту діаметром 0,3 мм із цирконієвого сплаву марки КТЦ-110 методом мікроплазмового напилення встановлено діапазони параметрів режиму: сила струму (I) від 16 А до 26 А, витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{пл}$) від 160 л/год до 240 л/год, дистанція напилення (H) від 40 мм до 120 мм та швидкість подачі дроту ($V_{др}$) від 2,9 м/хв до 4,8 м/хв, які забезпечують стабільне протікання процесу диспергування та формування покриття.

2. Отримало подальший розвиток уявлення про механізм впливу параметрів режиму мікроплазмового напилення на процес диспергування цирконієвого дроту при якому формуються частинки розміром від $(128 \pm 3,6)$ мкм до (310 ± 31) мкм із швидкостями руху від $(8,0 \pm 2,5)$ м/с до $(28,7 \pm 4,0)$ м/с, що дозволяє при мінімальних граничних значеннях параметрів процесу нанести покриття з об'ємною пористістю до $(20,3 \pm 2,0)$ % та розміром пор до 300 мкм із найбільш розвиненим мікрорельєфом поверхні шорсткістю Ra $(52 \pm 3,1)$ мкм.

3. Вперше встановлено значення модуля пружності пористих цирконієвих покриттів, отриманих мікроплазмовим напиленням, без відокремлення їх від основи завдяки доопрацюванню методу розрахунку модуля пружності окремих шарів двошарового бруса прямокутного поперечного перерізу в частині визначення його пружно-геометричних характеристик. Виявлено, що значення модуля пружності цирконієвих покриттів в зоні розтягу на 53% відрізняються від значень модуля

пружності в зоні стиску при вмісту об'ємної пористості $(20,3 \pm 2,0) \%$ і знаходяться в межах існування показників модуля пружності кісток (від 5 ГПа до 23 ГПа).

4. Отримало подальший розвиток уявлення про значний вплив витрати плазмоутворюючого газу (від 160 л/год до 240 л/год) при мікроплазмовому напиленні на коефіцієнт використання матеріалу, який зростає до 95% при зменшенні витрати плазмоутворюючого газу на 33% завдяки зниженню розбризкування розплаву диспергованих частинок цирконію при формуванні покриття.

5. Вперше встановлено вплив параметрів процесу мікроплазмового напилення на фігуру металізації та втрати розпилюваного матеріалу в залежності від розміру напилюваної деталі. Так, на зразках шириною більше 8 мм при параметрах $I = 26$ А, $Q_{\text{пл}} = 160$ л/год, $H = 40$ мм, $V_{\text{др}} = 4,8$ м/хв втрати напилюваного матеріалу становлять менше 1%, що дозволяє рекомендувати дані параметри режиму для нанесення покриттів на імплантати малих розмірів із складною геометрією поверхні.

Практичне значення отриманих результатів. На основі отриманих результатів експериментальних досліджень були встановлені основні параметри режиму МПН Zr-дроту, які забезпечують формування біосумісних покриттів із заданими характеристиками розміру пор від 60 мкм до 300 мкм, об'ємною пористістю від $(2,8 \pm 0,1) \%$ до $(20,3 \pm 2,0) \%$, шорсткістю поверхні Ra понад 50 мкм.

Встановлені залежності впливу технологічних параметрів МПН на вміст об'ємної пористості Zr-покриття дозволяють прогнозувати модуль пружності покриття із забезпеченням відповідності його значення показнику модуля пружності кістки, що позитивно впливатиме на зменшення ефекту екранування напружень. Розроблена методика для встановлення модуля пружності може бути використана у визначенні показників пружних характеристик покриттів з високою пористістю без відокремлення їх від основи.

Отримані значення міцності зчеплення покриттів з основою понад 22 МПа, що відповідають стандарту ISO13179-1:2021, та задовільні результати цитотоксичних досліджень *in vitro*, дозволили лікарям-ортопедам ДУ «ІТО» НАМН України надати схвальне рішення по даним покриттям із подальшим їхнім практичним застосуванням на деталях ендопротезів, що підтверджено актом про використання результатів науково-технічної роботи.

На основі отриманих результатів досліджень Zr-покриттів та встановленого впливу основних параметрів режиму МПН на процес їхнього формування, сформульовано технологічні рекомендації щодо нанесення біосумісних Zr-покриттів на деталі ендопротезів різних геометричних розмірів та типів. Спільно з лікарями-ортопедами ДУ «ІТО» НАМН України отримано патенти на новий тип деталей ревізійної ацетабулярної системи та стегнового компонента ендопротеза кульшового суглоба безцементного фіксування, на поверхнях яких методом МПН формується розроблене автором біосумісне покриття із Zr-дроту.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є особистим, завершеним науковим дослідженням. В науковій літературі та доступних джерелах інтернет-ресурсів здобувачем проведено пошук і ретельний аналіз інформації, присвяченій проблемам застосування біосумісних металевих матеріалів в імплантуванні. Спільно

з науковим керівником поставлено мету, завдання дослідження та методи їх вирішення, що увійшли до дисертаційної роботи.

У публікаціях, написаних у співавторстві, по дослідженню впливу параметрів режиму на розміри диспергованих частинок та їх стан і формування із них пористих структур [1, 11, 17, 18] займався розробкою експериментів, виготовленням зразків покриття, опрацюванням, систематизацією результатів досліджень; в роботах [5, 14] плануванням і виконанням експериментальних досліджень по встановленню швидкості руху диспергованих частинок з дроту, опрацюванням та систематизацією результатів досліджень, написанням висновків; в роботах [4, 15] – автором сплановано експеримент, розраховано та опрацьовано результати втрат розпилюваного матеріалу при мікроплазмовому напиленні; в роботах [2, 8, 9, 16] автором виготовлено зразки покриття та розроблено моделі експериментально-теоретичного дослідження з встановлення показника модуля пружності покриття; в роботах [6, 7] автором поставлено задачі та проведені експериментальні дослідження з отримання показників міцності зчеплення покриття з основою; в наукових працях [3, 12, 13] – виготовленням зразків покриття для корозійних досліджень та аналізом отриманих результатів, оформленням матеріалів до друку; в роботах [10, 19, 20] автору належить аналіз літературних джерел, пошук науково-технічної інформації, розробка технології мікроплазмового напилення біосумісного покриття.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на науково-технічних конференціях та семінарах; 8-й науково-практичній конференції молодих вчених “Нові технології і матеріали у машинобудуванні”, (Київ-Сичавка, Україна, 2020); XI та XII міжнародній науково-практичній конференції “Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем” (Чернігів, Україна, 2021; 2022); IX Українському з’їзді з електрохімії “Електрохімія сьогодення: здобутки, проблеми та перспективи” (Київ, Україна, 2021); VI міжнародній конференції молодих вчених “Young Professionals International Conference on Welding and Related Technologies” (Kyiv, Ukraine, 2021); 12th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress and Exhibition “APMAS” (Oludeniz, Turkey, 2022); науково-технічній конференції “Зварювання та технічна діагностика для відновлення економіки України” (Київ, Україна, 2022).

Публікації. Основні здобутки дисертаційної роботи відображено у 20 наукових працях, серед них 6 статей у вітчизняних і 4 у закордонних фахових наукових періодичних виданнях (2 у виданнях, які індексуються в міжнародних наукометричних базах даних Scopus та 1 – Web of Science), 8 тез у збірниках всеукраїнських і міжнародних науково-технічних конференціях та 2 патенти України.

Структура та об’єм роботи. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел (185 найменувань на 21 сторінці), 5 додатків (на 15 сторінках), містить 20 таблиць та 54 рисунки. Основний текст роботи викладено на 156 сторінках. Загальний обсяг роботи становить 194 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність виконаної дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, описано об’єкт, предмет і методи

дослідження, вказано на зв'язок роботи з науковими програмами, відзначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, наведено інформацію щодо їх апробації. Представлено основні наукові роботи які були опубліковані за темою дисертації із зазначеним особистим внеском автора та відомості про структуру і обсяг дисертаційної роботи.

У першому розділі розглянуто проблему використання металів та сплавів, які застосовуються при виготовленні імплантатів, і представлено дані недостатньої біосумісності найбільш поширеного у виготовленні деталей для ендопротезування титанового сплаву марки ВТ6 через алергійний та токсичний вплив, спричинений як самим титаном, так і його легуючими елементами. Проаналізовано перспективи застосування Zr та його сплавів, як матеріалів з кращими біосумісними властивостями для виготовлення імплантатів. У зв'язку з обмеженим застосуванням їх в масовому виробництві імплантатів через високу вартість запропоновано використовувати Zr як матеріал для отримання біосумісних покриттів на поверхнях титанових імплантатів. За результатами проведеного літературного огляду встановлено основні характеристики біосумісних покриттів, які сприяють остеоінтеграційним процесам та зменшують прояв ефекту екранування напружень. Відповідно такі покриття повинні мати об'ємну пористість від 15% до 35 %, розмір пор від 50 мкм до 300 мкм, шорсткість поверхні Ra приблизно 50 мкм, товщину від (350 ± 150) мкм до (600 ± 100) мкм, міцність зчеплення з основою згідно з ISO 13179-1:2021 - понад 22 МПа та максимальну подібність модулю пружності кістки від 5 ГПа до 23 ГПа.

Проведено літературний огляд методів отримання біосумісних покриттів із металевих матеріалів. На основі таких переваг, як забезпечення можливості формування із тугоплавких металів у вигляді дроту покриттів та низьким тепловим впливом на основу і незначною плямою напилення, як метод нанесення Zr-покриттів обрано МПН. Відсутність залежностей впливу технологічних параметрів МПН на властивості покриттів із Zr-дроту не дозволяють спрогнозувати їх відтворення в структурі таких покриттів для покращення біосумісності поверхонь існуючих імплантатів, що обумовила постановку мети роботи та завдань для її досягнення.

У другому розділі наведено опис використаних в роботі зразків, їх підготовка та обладнання для дослідження. Матеріалом для формування біосумісних покриттів був дріт із Zr-сплаву марки КТЦ-110. Дослідження з розпилення Zr-дроту та процесу формування покриттів проводили на установці МПН-004. Представлено опис методики математичного планування для виконання експериментів. Матрицею планування експериментів була обрана напіврепліка 2^{4+1} , яка включала вісім спланованих дослідів по чотирьом досліджуваним факторам. Досліджуваними технологічними параметрами (факторами) процесу МПН Zr-дроту були обрані сила струму (I , А), витрати плазмоутворюючого газу ($Q_{пл}$, л/год), дистанція напилення (H , мм) та швидкість подачі дроту ($V_{др}$, м/хв).

Дослідження розміру та швидкості руху диспергованих частинок Zr-дроту в умовах МПН проведено з використанням оптичних методів і розробленого алгоритму обробки отриманих даних. Стан диспергованих частинок Zr-дроту при взаємодії їх з основою досліджений методом сплет-тесту. Втрати розпилюваного матеріалу під час МПН Zr-покриттів встановлені за допомогою коефіцієнта використання матеріалу

(КВМ), а спричинені втрати з огляду на перевищення розмірів плями напилення виробу визначені через геометричний фактор. Структура Zr-покриттів і їх морфологія вивчені за допомогою електронної та оптичної мікроскопії.

Фізико-механічні властивості Zr-покриттів досліджені із застосуванням методу відриву згідно з ASTM C633-13 (2021), а модуль пружності шляхом випробувань при статичному трьохточковому згинанні зразків у вигляді бруса прямокутного перерізу із покриттям та подальшим розрахунком за отриманим рівнянням:

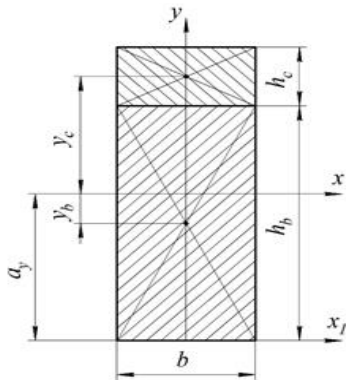


Рисунок 1 – Умовне зображення перерізу зразка з покриттям для випробувань на згинання

$$E_c = \frac{1}{h_c^3} \left[\frac{6B_x}{b} - E_b \cdot h_b (2h_b^2 + 3h_b \cdot h_c + 2h_c^2) \right] + \frac{1}{h_c^3} \sqrt{\left(E_b \cdot h_b (2h_b^2 + 3h_b \cdot h_c + 2h_c^2) - \frac{6B_x}{b} \right)^2 - E_b^2 \cdot h_b^4 \cdot h_c^2 + 12 \frac{B_x}{b} E_b \cdot h_b \cdot h_c^2},$$

де b – ширина основи; E_b – модуль пружності основи; h_b – товщина основи; h_c – товщина покриття; y_b та y_c – відстані від центрів ваги перерізів основи та покриття відповідно до зведеного центру ваги перерізу зразка (рис. 1); B_x – жорсткість перерізу основи з покриттям, яка при трьохточковому згинанні визначена за формулою:

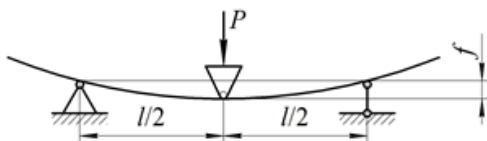


Рисунок 2 – Схема навантаження зразка при трьохточковому згинанні

$$B_x = \frac{l^3 (P_2 - P_1)}{48(f_2 - f_1)}$$

де l – відстань між опорами (рис. 2); P_1 та P_2 – значення навантаження у двох точках діапазону пропорційності кривої згину; f_1 та f_2 – прогини, що відповідають навантаженню P_1 та P_2 .

Електрохімічні показники корозійної стійкості Zr-покриттів встановлені потенціодинамічним методом, а біологічна оцінка на цитотоксичність досліджена методом *in vitro* згідно з ДСТУ EN ISO 10993-5:2015. Частина 5.

У третьому розділі за розрахованою швидкістю подачі Zr-дроту діаметром 0,3 мм в мікроплазмовий струмінь ($V_{др}=3,86$ м/хв) та кількістю теплоти ($G_{п} \approx 3,2 \times 10^2$ Дж) для плавлення 1 см довжини дроту вперше визначені граничні значення параметрів режиму МПН, при яких забезпечується стабільний процес плавлення, диспергування Zr-дроту та формування покриття (табл. 1).

Таблиця 1 – Граничні значення досліджуваних параметрів процесу МПН Zr- покриттів

Параметри	max (+)	min (-)
Сила струму I, А	26	16
Витрата плазмоутворюючого газу $Q_{пл}$, л/год	240	160
Дистанція напилення H, мм	120	40
Швидкість подачі дроту $V_{др}$, м/хв	4,8	2,9

За встановленими основними значеннями граничних параметрів МПН Zr-дроту сплановано матрицю для дослідження впливу параметрів режиму МПН на процес формування біосумісних Zr-покриттів та їх властивості (табл. 2).

Таблиця 2 – Матриця для дослідження впливу параметрів режиму МПН біосумісного покриття із Zr-дроту

№ режиму	I, А	Q _{пл} , л/ГОД	H, мм	V _{др} , м/хв
1	26	240	120	4,8
2	26	240	40	2,9
3	26	160	120	2,9
4	26	160	40	4,8
5	16	240	120	2,9
6	16	240	40	4,8
7	16	160	120	4,8
8	16	160	40	2,9

Режим №1

Режим №8

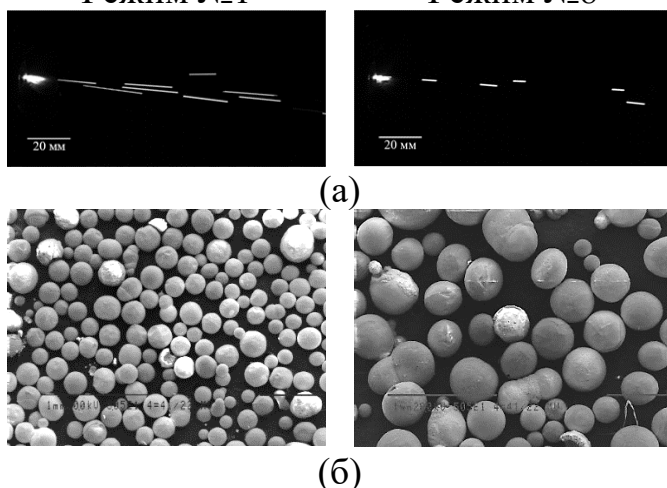


Рисунок 3 – Треки руху в мікроплазмовому струмені (а) та зовнішній вигляд (б) диспергованих частинок Zr-дроту при різних режимах МПН

розмірів і значення швидкості руху диспергованих частинок Zr-дроту в залежності від параметрів режиму МПН:

$$d_{\text{ч}}(\text{Zr}) = 590,81 - 7,93 \cdot I - 0,77 \cdot Q_{\text{пл}} - 0,21 \cdot H - 12,76 \cdot V_{\text{др}},$$

$$V_{\text{ч}}(\text{Zr}) = 0,94 \cdot I + 0,10 \cdot Q_{\text{пл}} + 2,36 V_{\text{др}} - 32,79.$$

Встановлено, що найбільш вагомими технологічними параметрами при МПН Zr-дроту є сила струму та витрата плазмоутворюючого газу (рис. 5), від яких залежать умови початку процесу диспергування частинок з дроту і їх подальше прискорення.

Представлено дослідження процесу диспергування Zr-дроту в мікроплазмовому струмені, де вивчено швидкості руху диспергованих Zr-частинок (рис. 3, а) та їх геометричні розміри (рис. 3, б), які при формуванні майбутніх структур біосумісних покриттів впливають на їх властивості. З дослідження процесу диспергування Zr-дроту було виявлено, що геометричні розміри розпиленних Zr-частинок змінюється в діапазоні від $(128 \pm 3,6)$ мкм до (310 ± 31) мкм, а їх швидкість руху - від $(28,7 \pm 4,0)$ м/с до $(8,0 \pm 2,5)$ м/с відповідно (рис. 4).

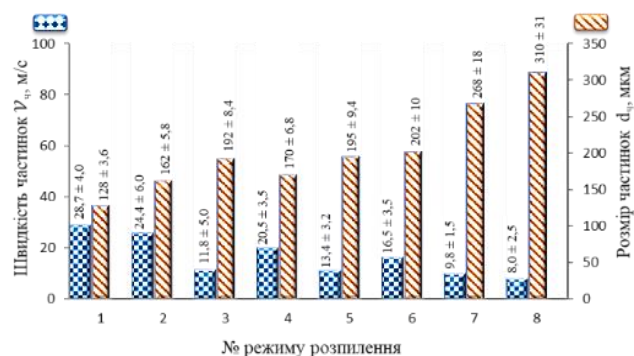


Рисунок 4 – Середній розмір (d_ч, мкм) та швидкість руху (V_ч, м/с) диспергованих частинок Zr-дроту при різних режимах МПН

Із застосуванням методу регресійного аналізу вперше встановлено закономірності зміни геометричних

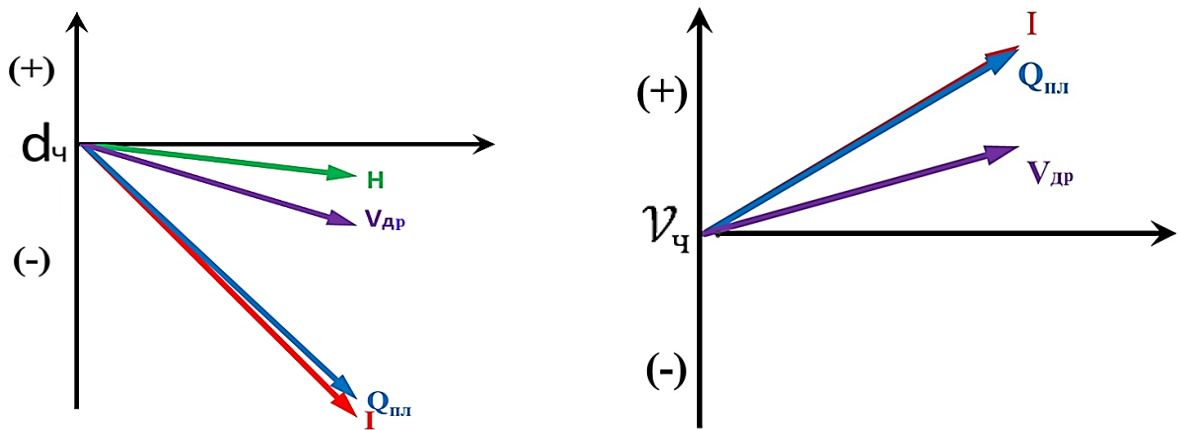


Рисунок 5 – Вплив параметрів режиму МПН на середній розмір ($d_{\text{ч}}$, мкм) та швидкість руху ($V_{\text{ч}}$, м/с) диспергованих частинок Zr-дроту

При умовах збільшення значення сили струму підвищується температура мікроплазмового струменя, що призводить до перегрівання і зниження поверхневого натягу розплаву металу із легшим зриванням його у вигляді крапель з торця дроту. Збільшення витрати плазмоутворюючого газу призводить до зростання швидкості витoku мікроплазмового струменя та динамічного тиску на краплі металу і, як наслідок формування диспергованих частинок меншого середнього розміру ($128 \pm 3,6$) мкм. Рух таких крапель в мікроплазмовому струмені відбувається із найбільшою середньою швидкістю до ($28,7 \pm 4,0$) м/с. В іншому випадку при зменшенні значення сили струму знижується температура мікроплазмового струменя, що призводить до менш інтенсивного зниження поверхневого натягу розплаву металу, сформованого на торці дроту у вигляді крапель. Водночас нижча швидкість витoku мікроплазмового струменя, внаслідок меншої витрати плазмоутворюючого газу, сприяє формуванню диспергованих частинок більшого середнього розміру (310 ± 31) мкм та меншої середньої швидкості їх руху до ($8,0 \pm 2,5$) м/с.

Аналіз стану розпилених Zr-частинок в момент їхнього зіткнення з поверхнею

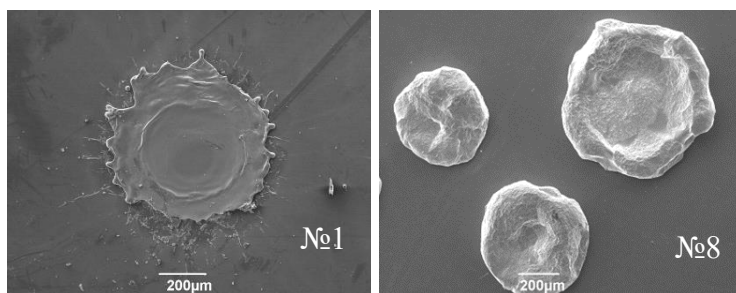


Рисунок 6 – Зовнішній вигляд сплетів частинок із Zr-дроту в залежності від параметрів режиму МПН

титанової основи (рис. 6) за допомогою методу сплет-тесту показав, що найменш деформовані частинки формуються на режимі, який має мінімальні граничні значення параметрів процесу МПН (режим №8 табл. 2) при силі струму 16 А, витраті плазмоутворюючого газу 160 л/год, дистанції напилення 40 мм та швидкості подачі дроту 2,9 м/хв.

Встановлений найбільший показник використання напилюваного матеріалу із Zr-дроту в 95% був також отриманий на режимі №8 (табл. 2), що було пов'язано зі зменшенням розбрикування через найменшу швидкість руху розпилених частинок.

За допомогою математичної обробки експериментальних даних отримано рівняння регресії для КВМ та побудовано графік трендів (рис. 7) із відображенням

впливу кожного досліджуваного параметру режиму МПН Zr-дроту на величину даного показника

$$KBM(Zr) = 112,1 - 0,19 \cdot I - 0,06 \cdot Q_{пл} - 0,06 \cdot H - 0,73 \cdot V_{др}$$

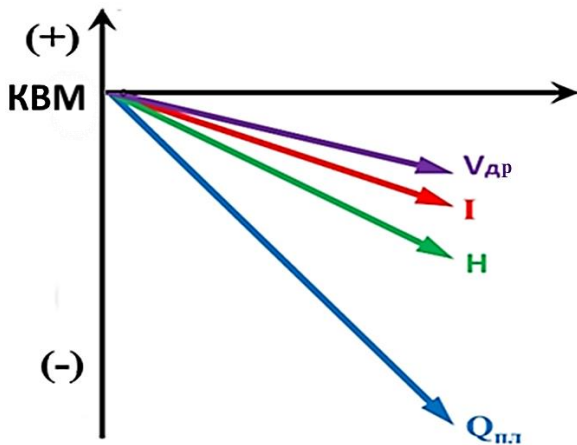


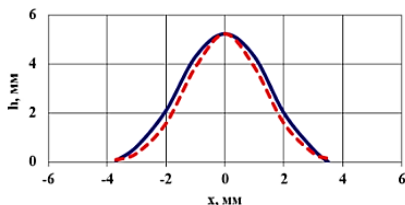
Рисунок 7 – Вплив параметрів режиму МПН на величину KBM (%) при напиленні Zr-дроту

рівномірної товщини Zr-покриттів при МПН забезпечиться при кроку напилення в діапазоні від 2,5 мм до 3,9 мм та лінійній швидкості пересування мікроплазмотрона

від 2,6 м/хв до 6,5 м/хв. Профілі фігур металізації із Zr-дроту були з високою точністю (коефіцієнт кореляції від 0,9776 до 0,9973) описані функцією Гауса (рис. 8, б). Завдяки встановленому впливу основних параметрів процесу МПН на фігуру металізації, вперше були визначені значення параметрів режиму для нанесення покриттів із Zr-дроту на імплантати малих розмірів із складною геометрією поверхні, а розрахунковим шляхом встановлено, що мінімальні втрати напилюваного матеріалу, пов'язані із геометричним фактором, змінюються від 47% до 1% при ширині напилюваного зразка від 2 мм до 8 мм, за умови роботи мікроплазмотрона: $I = 26$ А, $Q_{пл} = 160$ л/год, $H = 40$ мм, $V_{др} = 4,8$ м/хв (режим №4, табл. 2).



а)



б)

$$y = 5,23 \times e^{-0,3x^2}$$

Рисунок 8 – Профілі фігури металізації режим МПН №4 згідно з табл. 2 (а); криві що описують його профіль по плямі напилення:
— експериментальний, — — графік нормального розподілу Гауса та його функція (б)

У четвертому розділі проведено дослідження властивостей Zr-покриттів із вивченням їх структури (рис. 9, а, в) та морфології поверхонь (рис. 9, б, г). Вперше встановлено, що розмір макропор досягає значень 300 мкм, а об'ємна пористість змінюється від $(2,8 \pm 0,1)$ % до $(20,3 \pm 2,0)$ %. Зафіксована максимальна шорсткість

мікрорельєфу поверхні найбільш пористого Zr-покриття становила Ra ($52 \pm 3,1$) мкм (рис. 10, а).

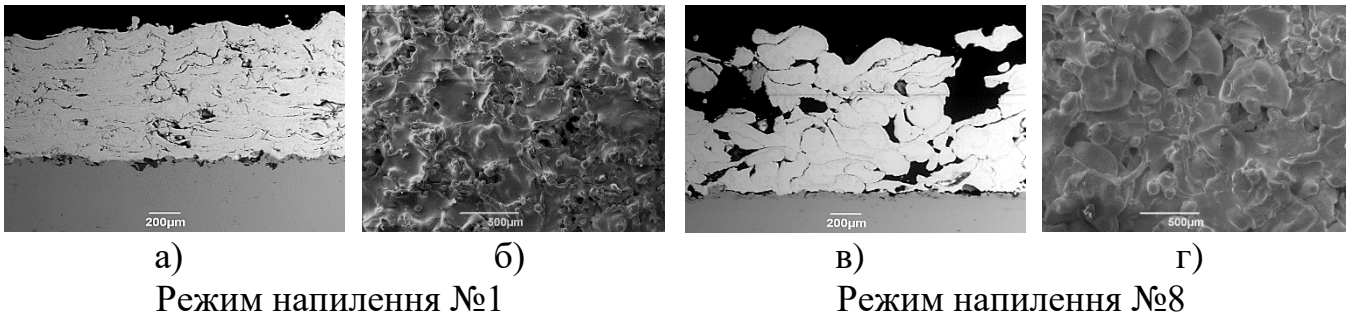


Рисунок 9 – Мікроструктура (а, в) Zr-покриттів та морфологія (б, г) їх поверхонь, отримані при різних режимах МПН

Крім того, на вершинах поверхні Zr-покриття (рис. 10, б) із найбільш шорстким мікрорельєфом поверхні, сформованого на режимі МПН №8 (табл. 2), було виявлено наявність відкритих мікропор розміром до 10 мкм та які згідно з літературними даними будуть сприяти процесам остеоінтеграції імплантату.

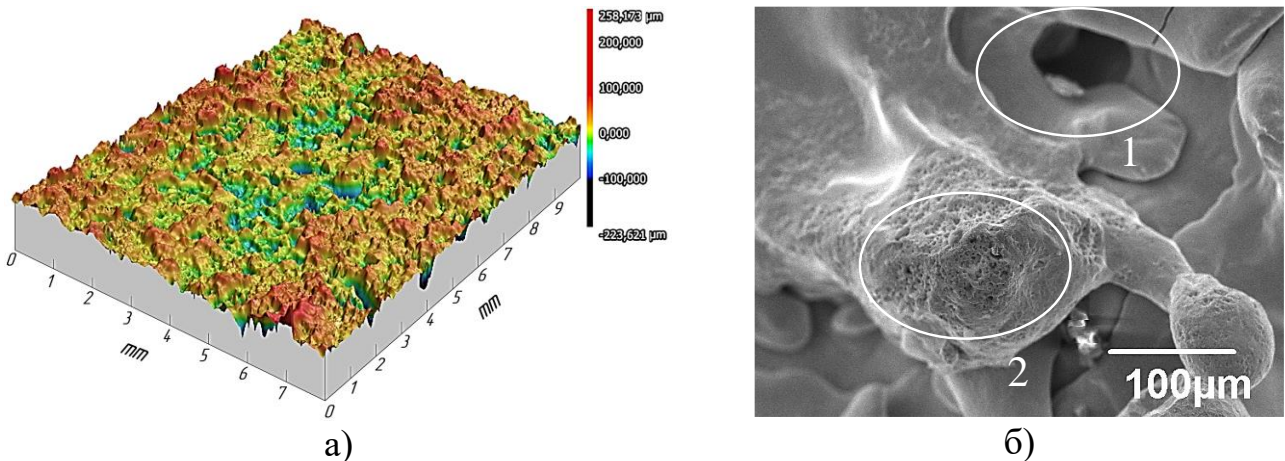


Рисунок 10 – Рельєф (б) та морфологія (а) із макро-1, мікро-2 порами поверхні Zr-покриття, сформованого МПН на режимі №8

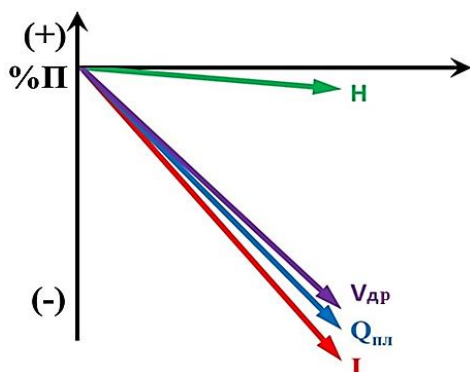


Рисунок 11 – Вплив параметрів режиму МПН на % об'ємної пористості в Zr-покриттях

Розраховано рівняння регресії, яке дозволяє прогнозувати вміст об'ємної пористості в Zr-покритті в залежності від параметрів режиму МПН

$$\%П_{Zr} = 42,66 - 0,62 \cdot I - 0,06 \cdot Q_{пл} - 0,01 \cdot H - 2,77 \cdot V_{др}$$

Встановлено вплив основних параметрів режиму МПН на вміст об'ємної пористості в Zr-покриттях, серед яких найбільший вплив мають такі параметри режиму МПН, як: сила струму (I , А), витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{пл}$, л/год) та швидкість подачі дроту ($V_{др}$, м/хв) (рис. 11).

З проведеного аналізу впливу параметрів МПН на вміст об'ємної пористості в Zr-покриттях для досягнення її максимального вмісту рекомендовано прагнути до зменшення сили струму, що призведе до менш інтенсивного плавлення дроту з можливістю формування диспергованої краплі більшого розміру (310 ± 31) мкм. Тоді, як зменшення витрати плазмоутворюючого газу знижує динамічний тиск на краплю розплаву металу та розганяє її до мінімальної швидкості руху ($8,0 \pm 2,5$) м/с. Це призводить до меншого деформування диспергованої Zr-частинки при зіткненні з основою, а наявність незначної кількості рідкої фази розплаву - до меншого його розтікання по поверхні, в наслідок чого формуються Zr-покриття із більшим вмістом об'ємної пористості (режим № 8; табл. 2) та розміру пор від 100 мкм до 300 мкм. При меншій швидкості подачі дроту забезпечується найменша глибина його введення в мікроплазмовий струмінь. Завдяки чому утворення крапель розплаву металу відбувається в області мікроплазмового струменя із меншою температурою та напірним динамічним тиском, що призведе до формування частинок більшого розміру.

За отриманими комплексними характеристиками Zr-покриттів, які формуються МПН на режимі № 8 (табл. 2), встановлено, що такі покриття найбільш відповідають вимогам до біосумісних покриттів, критерії яких були визначені в результаті проведеного літературного огляду.

В результаті доопрацювання методу розрахунку модуля пружності окремих шарів двошарового бруса прямокутного поперечного перерізу, було вперше досліджено зміну модуля пружності Zr-покриттів від вмісту об'ємної пористості. В установленому діапазоні об'ємної пористості Zr-покриттів від ($2,8 \pm 0,1$) % до ($20,3 \pm 2,0$) % виявлено, що при зростанні об'ємної пористості значення модуля пружності

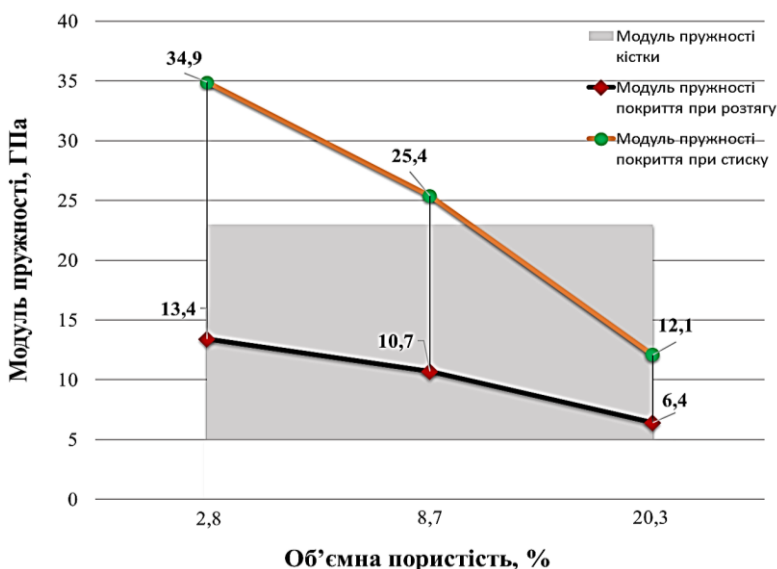


Рисунок 12 – Залежність величини модуля пружності Zr-покриттів в зоні розтягу E_C^T (ГПа) і стиску E_C^P (ГПа) від об'ємної пористості та її відповідність модулю пружності кістки

знижується від ($13,4 \pm 0,7$) ГПа до ($6,4 \pm 0,8$) ГПа, коли покриття знаходяться у зоні розтягу E_C^T , та від ($34,9 \pm 1,4$) ГПа до ($12,1 \pm 0,9$) ГПа, коли покриття знаходяться в зоні стиску E_C^P (рис. 12). Встановлений показник модуля пружності Zr-покриття при максимальній об'ємній пористості ($20,3 \pm 2,0$) % знаходиться в області значень модуля пружності кортикальної кістки (від 5 ГПа до 23 ГПа), що сприятиме зменшенню прояву ефекту екранування напружень. Отримані рівняння лінійної

регресії дозволяють прогнозувати модуль пружності покриттів в залежності від вмісту об'ємної пористості у випадку, коли покриття знаходиться:

в зоні розтягу

$$E_c (Zr) = 14390 - 396 \cdot \Pi,$$

та в зоні стиску

$$E_c (Zr) = 37730 - 1284 \cdot \Pi$$

де Π – об'ємна пористість в структурі покриття.

Досліджена міцність зчеплення Zr-покриття (з об'ємною пористістю $(20,3 \pm 2,0) \%$) з основою із титанового сплаву марки ВТ6 становила $(28,0 \pm 3)$ МПа, що задовольняє вимогам стандарту згідно з ISO 13179-1:2021.

Дослідження протягом 1 години Zr-покриттів в розчині Рінгера, що імітує середовище людського організму, показали високу ефективність протидії корозійному руйнуванню. Зафіксоване для Zr-покриттів в 6,5 раз більш позитивне значення потенціалу розімкнутого ланцюга (+149 мВ), в двічі нижчий показник густини струму корозії ($i_k = 0,076$ мкА/см²) та на 50% вищий коефіцієнт захисної ефективності поверхневого шару, ніж у титанових покриттів. Результати отриманих досліджень на цитотоксичність in vitro біосумісних Zr-покриттів, сформованих МПН, підтвердили їхню безпечність, що дозволяє допустити їх до застосування на поверхнях деталей ендопротезів для подальших досліджень в клінічних умовах.

У п'ятому розділі описано основи технології мікроплазмового нанесення біосумісних покриттів на деталі ендопротезів, які отримуються розпиленням дроту із Zr-сплаву марки КТЦ-110. Розроблено технологічну схему і представлено комплекс операцій та прийомів щодо формування біосумісних покриттів методом МПН із Zr-дроту із наданими науково-технологічними рекомендаціями по вибору значень параметрів режиму напилення в залежності від розмірів та особливостей форми поверхні деталей ендопротезів.

Так, при формуванні покриттів на деталі ендопротезів великого розміру (рис. 13) рекомендовано їх наносити через щільний Zr-підшар (режим МПН при параметрах $I = 26$ А, $Q_{пл} = 160$ л/год, $H = 40$ мм, $V_{др} = 4,8$ м/хв), що забезпечить міцність зчеплення з поверхнею деталі ендопротеза понад 22 МПа та задовольнить вимогу згідно з ISO 13179-1:2021. Водночас щільний Zr-підшар підвищить захист від



Рисунок 13 – Біосумісні Zr-покриття на деталях ендопротеза кульшового суглоба

корозії поверхню основи ендопротеза від постійного впливу навколишнього агресивного середовища людського організму. Основний шар Zr-покриття для сприяння біосумісності рекомендовано наносити застосовуючи параметри режиму МПН при $I = 16$ А, $Q_{пл} = 160$ л/год, $H = 40$ мм, $V_{др} = 2,9$ м/хв, який матиме характерну об'ємну пористість до $(20,3 \pm 2,0) \%$ та включатиме розвинену мережу відкритих пор розміром від 100 мкм до 300 мкм і шорсткість мікрорельєфу поверхні $Ra > 50$ мкм. Цей шар Zr-покриття сприятиме вrostанню кісткової тканини,

функціонуванню її систем життєзабезпечення, підвищенню міцності фіксування ендопротеза в кістці та зниженню ефекту екранування напружень між поверхнею ендопротеза та кісткою.

У випадку МПН біосумісних Zr-покриттів на малорозмірні імплантати (рис. 14), рекомендовано застосовувати режим МПН із параметрами $I = 26 \text{ А}$, $Q_{\text{пл}} = 160 \text{ л/год}$, $H = 40 \text{ мм}$, $V_{\text{др}} = 4,8 \text{ м/хв}$, що забезпечить збереження геометрії поверхні

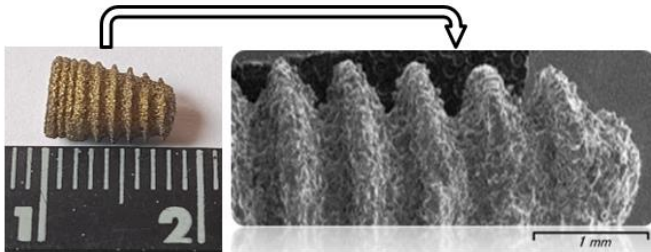
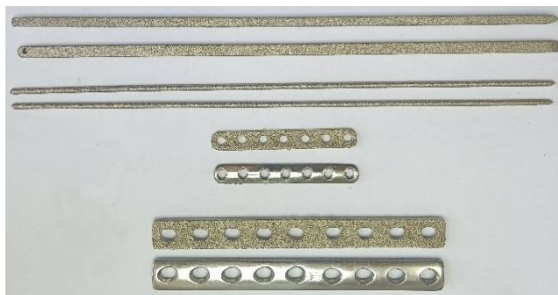


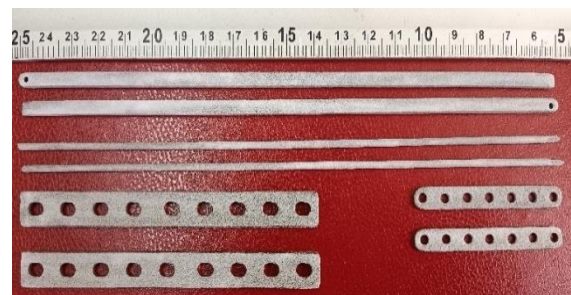
Рисунок 14 – Дентальний імплантат з біосумісним Zr-покриттям і вигляд його поверхні

виробу та мінімізує втрати розпилюваного матеріалу при формуванні покриттів, пов'язаних із геометричним фактором.

Розроблені Zr-покриття із встановленими комплексними характеристиками можуть виступати як самостійні покриття, сформовані на поверхнях імплантатів (рис. 15, а), так і як підшар для гідроксилапатитових покриттів (рис. 15, б).



а)



б)

Рисунок 15 – Біосумісне Zr-покриття на виробках остеосинтезу як самостійне покриття (а) та як функціональний підшар (б)

При комбінуванні покриттів із Zr та гідроксилапатиту розвинена топографія поверхні Zr-покриттів не тільки сприятиме збільшенню площі для вrostання кісткової тканини та більш надійному фіксуванню імплантату в кістці, а й підвищить міцність зчеплення гідроксилапатитовому покриттю, яке наноситиметься на їхню поверхню. Застосування комбінованих покриттів на поверхнях імплантатів значно сприятиме пришвидшенню процесу остеointегрування та зменшенню періоду відновлення кісткової тканини після оперативного втручання.

На основі проведених досліджень Zr-покриттів отримані позитивні відгуки від лікарів-ортопедів Інституту травматології та ортопедії НАМН України та в співавторстві оформлено патенти на корисну модель ревізійної ацетабулярної системи і стегнового компонента ендопротеза кульшового суглобу безцементного фіксування із поліпшеними біосумісними властивостями завдяки нанесеному Zr-покриттю. Це дозволяє впровадити розроблену технологію МПН Zr-покриттів для практичного використання в реальних технологічних умовах при виробництві деталей ендопротезів, виготовлених із титанових сплавів марки ВТ6.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-технічна задача з розробки технології нанесення методом мікроплазмового напилення цирконієвих покриттів на деталі металевих ендопротезів для поліпшення їх біосумісних властивостей.

Вирішення науково-технічної задачі полягає у встановленні закономірностей впливу основних параметрів мікроплазмового напилення на процес формування із дроту цирконієвого сплаву марки КТЦ-110 біосумісних покриттів із заданою структурою та морфологією поверхні. Проведений комплекс наукових досліджень включав встановлення закономірностей впливу параметрів режиму мікроплазмового напилення на процес розпилення дроту, стан частинок при формуванні покриттів та вивчення властивостей покриттів. При виконанні роботи отримано такі основні результати:

1. Вперше встановлено діапазони основних параметрів режиму: сила струму (I) від 16 А до 26 А, витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{\text{пл}}$) від 160 л/год до 240 л/год, дистанція напилення (H) від 40 мм до 120 мм та швидкість подачі дроту ($V_{\text{др}}$) від 2,9 м/хв до 4,8 м/хв, які забезпечують стабільне протікання процесу мікроплазмового напилення покриттів з дроту діаметром 0,3 мм із цирконієвого сплаву марки КТЦ-110.

2. На основі досліджень впливу основних параметрів режиму мікроплазмового розпилення цирконієвого дроту на розміри диспергованих частинок було виявлено, що вони є у вигляді сфер із середнім діаметром від $(128 \pm 3,6)$ мкм до (310 ± 31) мкм, а управління їхніми розмірами здійснюється шляхом варіювання значень найбільш вагомих параметрів процесу розпилення, якими є сила струму (I , А) та витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{\text{пл}}$, л/год). За умови поєднання максимальних значень параметрів процесу розпилення цирконієвого дроту ($I = 26$ А, $Q_{\text{пл}} = 240$ л/год) дисперговані цирконієві частинки формуються із найменшим середнім розміром $(128 \pm 3,6)$ мкм. Тоді як у випадку мінімальних значень параметрів процесу розпилення ($I = 16$ А, $Q_{\text{пл}} = 160$ л/год) відбувається формування цирконієвих частинок із максимальним середнім розміром (310 ± 31) мкм.

3. В результаті візуалізації треків диспергованих частинок цирконієвого дроту за допомогою цифрової камери встановлено, що їхні швидкості руху змінюються в діапазоні значень від $(8,0 \pm 2,5)$ м/с до $(28,7 \pm 4,0)$ м/с. Виявлено, що основними факторами процесу розпилення, які рівнозначно впливають на зміну швидкості руху диспергованих частинок, є сила струму (I , А) та витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{\text{пл}}$, л/год). Встановлення мінімальних значень робочих параметрів процесу розпилення ($I = 16$ А, $Q_{\text{пл}} = 160$ л/год) забезпечують рух частинок з найменшою швидкістю до $(8,0 \pm 2,5)$ м/с.

4. Дослідження цирконієвих сплетів показало, що на режимі із параметрами ($I = 16$ А, $Q_{\text{пл}} = 160$ л/год, $H = 40$ мм та $V_{\text{др}} = 2,9$ м/хв) формуються частинки, які мають стан частково затверділих, найбільшого середнього розміру і, які, рухаючись з найменшою швидкістю, формують покриття з об'ємною пористістю в його структурі до $(20,3 \pm 2,0)$ %. Сформована морфологія поверхні такого типу покриття характеризувалася найбільшим розвиненим мікрорельєфом із шорсткістю Ra $(52 \pm 3,1)$ мкм та наявністю на цій поверхні як відкритих макропор розміром до 300 мкм,

так і мікропор із розміром до 10 мкм, що відповідає властивостям поверхонь, які мають високу біосумісність.

5. Вперше встановлено, що шляхом керування вмістом об'ємної пористості в цирконієвих покриттях в діапазоні значень від $(2,8 \pm 0,1)$ % до $(20,3 \pm 2,0)$ % забезпечується зміна показника їхнього модуля пружності, а отримані рівняння лінійної регресії дозволяють прогнозувати його зміну в залежності від значень об'ємної пористості в структурі покриття. Виявлено, що при об'ємній пористості $(20,3 \pm 2,0)$ % в цирконієвому покритті його модуль пружності знижується у зоні розтягу покриття до $(6,4 \pm 0,8)$ ГПа, а в зоні стиску до $(12,1 \pm 0,9)$ ГПа, що наближено до значення модуля пружності людської кістки.

6. Досліджена міцність зчеплення біосумісного цирконієвого покриття із найбільш пористою структурою, яке сформоване на титановій основі зі сплаву ВТ6, становить (28 ± 3) МПа, що задовольняє вимогам стандарту ISO 13179-1:2021 із допуском таких покриттів до використання згідно з механічними показниками на поверхнях імплантатів.

7. Дослідження коефіцієнта використання матеріалу при формуванні мікроплазмовим напиленням біосумісних цирконієвих покриттів показало, що його значення знаходиться в діапазоні від 85% до 95%, а найбільш вагомим параметром є витрата плазмоутворюючого газу, яка впливає на втрати напилюваного матеріалу через розбризкування та відскок частинок від поверхні основи. Мінімальні втрати напилюваного матеріалу, які пов'язані з геометричним фактором, при ширині напилюваного зразка від 2 мм до 8 мм знаходяться в діапазоні від 47% до 1% при параметрах режиму ($I = 26$ А, $Q_{\text{пл}} = 160$ л/год, $H = 40$ мм та $V_{\text{др}} = 4,9$ м/хв), які забезпечують формування плями напилення найменшого розміру до $(7,2 \pm 1,3)$ мм. Встановлено, що для формування рівномірної товщини покриття необхідно щоб лінійна швидкість пересування мікроплазмотрона була 2,6 м/хв, а крок напилення 2,5 мм.

8. Аналіз результатів досліджень корозійної поведінки пористих цирконієвих покриттів в розчині Рінгера показав, що вони мають високу електрохімічну стабільність із меншим рівнем виходу металевих іонів, ніж аналогічні покриття із титану, а пасивність поверхневих шарів цирконієвого покриття показала кращу ефективність захисту на 50 %. Отримані результати дослідження цитотоксичності *in vitro* цирконієвих покриттів засвідчили їхню безпечність для застосування на поверхнях деталей імплантатів.

9. Сформульовано основні науково технологічні рекомендації щодо вибору параметрів режиму мікроплазмового напилення цирконієвих покриттів з біосумісними властивостями на поверхні імплантатів різних розмірів і типів. Нанесені за розробленою технологією цирконієві покриття отримали позитивні відгуки від лікарів-ортопедів Інституту травматології та ортопедії НАМН України, що дозволяє рекомендувати створену технологію до застосування при виготовленні деталей ревізійної ацетабулярної системи та стегового компонента ендопротеза кульшового суглоба безцементного фіксування для підвищення їх біосумісності та ресурсу експлуатування.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

- статті проіндексовані в міжнародних наукометричних базах даних:

1. Voinarovych S., Alontseva D., Kyslytsia O., Khozhanov A., Krasavin A., **Kaliuzhnyi S.**, Kolesnikova T. Fabrication and characterization of Zr microplasma sprayed coatings for medical applications. *Advances in Materials Science*. 2021. Vol. 2, No 21. P. 93-105. (*Web of Science*). <https://doi.org/10.2478/adms-2021-0013>
 2. Moltasov A., Dyman M., **Kaliuzhnyi S.**, Mossokovska I., Voinarovych S., Kyslytsia O., Koitchev E. Dependence of the elasticity modulus of microplasma coatings made of titanium grade VT1-00 and zirconium grade KTC-110 on their porosity. *Series on Biomechanics*. 2022. Vol. 36, No 2. P. 141-152. (*Scopus*). <https://doi.org/10.7546/sb.36.2022.02.14>
 3. Woźniak A., Staszuk M., Reimann Ł., Bialas O., Brytan Z., Voinarovych S., Kyslytsia O., **Kaliuzhnyi S.**, Basiaga M., Admiak M. The influence of plasma-sprayed coatings on surface properties and corrosion resistance of 316L stainless steel for possible implant application. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2021. Vol. 21, No 4. P. 1-21. (*Scopus*). <https://doi.org/10.1007/s43452-021-00297-1>
- статті у науково періодичних виданнях інших держав:
4. Voinarovych S. G., Alontseva D. L., Khozhanov A. R., Krasavin A. L., Kyslytsia A. N., **Kalyuzhny S. N.** Effect of microplasma spraying parameters on the loss of sprayed Zr wire and coating porosity. *Recent Contributions to Physics*. 2021. Vol. 79, No. 4. P. 82-96. <https://doi.org/10.26577/rcph.2021.v79.i4.10>
- статті у наукових фахових виданнях України:
5. **Калюжний С. М.**, Савицький В. В., Войнарович С. Г., Кислиця О. М., Файзраманов З. Г. Експериментальне визначення швидкості руху цирконієвих частинок при мікроплазмовому напиленні. *Автоматичне зварювання*. 2023. №3. С. 20-26. <https://doi.org/10.37434/as2023.03.04>
 6. Dyman M., Moltasov A., **Kaliuzhnyi S.**, Kyslytsia O., Tsymbalista T. Research of the structure and mechanical properties of microplasm porous coatings for biomedical purposes. *Ukrainian Journal of Mechanical Engineering and Materials Science UJMEMS*. 2022. Vol. 4, No 8. P. 14-21. <https://doi.org/10.23939/ujmems2022.04.014>
 7. Войнарович С. Г., Алонцева Д. Л., Кислиця О. М., **Калюжний С. М.**, Цимбаліста Т. В., Димань М. М. Мікроплазмове напилення покриття з використанням цирконієвого дроту. *Автоматичне зварювання*. 2022. №9. С. 45-50. <https://doi.org/10.37434/as2022.09.08>
 8. Dyman M., Moltasov A., **Kalyuzhny S.** Calculation and experimental procedure for determining the modulus of elasticity of porous coatings on a substrate during bending. Part 1. Theoretical foundations. *Mechanics and Advanced Technologies. Section Mechanics*. 2022. Vol. 6, No 2. P. 139–142. <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2022.6.2.261923>
 9. Dyman M., Moltasov A., **Kalyuzhny S.** Calculation and experimental procedure for determining the modulus of elasticity of porous coatings on a substrate during bending. Part 2. Experimental research. *Mechanics and Advanced Technologies*.

Section Mechanics. 2022. Vol 6, No 3. P. 262-268. <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2022.6.3.262805>

10. Молтасов А. В., Войнарович С. Г., Димань М. М., **Калюжний С. М.**, Бурбурська С. В. Методи запобігання ефекту екранування напружень в системі імплантат-кістка (ОГЛЯД). *Автоматичне зварювання*. 2023. №1. С. 38-46. <https://doi.org/10.37434/as2023.01.06>

- наукові праці, що засвідчують апробацію дисертації:

11. **Калюжний С. М.** Мікроплазмове напилення покриття з цирконієвого сплаву для деталей медичного призначення. Тезиси 8-ої науково-практичної конференції молодих вчених “*Нові технології і матеріали у машинобудуванні*”. (Київ-Сичавка, Україна, 3-6 вересня 2020). Київ, 2020. С. 17.

12. **Калюжний С. М.**, Войнарович С. Г., Кислиця О. М. Корозійна стійкість мікроплазмових біосумісних цирконієвих покриттів для ендопротезів. Тезиси XI міжнародної науково-практичної конференції “*Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем*”. (Чернігів, Україна, 26 - 27 травня 2021 р.). Чернігів, 2021. Т. 2. С. 53-54.

13. Войнарович С. Г., **Калюжний С. М.**, Янцевич К. В. Електрохімічна поведінка мікроплазмових покриттів з цирконієвого дроту у фізіологічному розчині. Колективна монографія IX Українського з'їзду з електрохімії “*Електрохімія сьогодні: здобутки, проблеми та перспективи*”. (Київ, Україна, 21-23 вересня 2021 р.). Київ, “КПІ”. 2021. С. 122.

14. *Kaliuzhnyi S., Khozhanov A.* Research of granulometric composition and speed of motion of dispersed particles of zirconium wire during microplasma spraying. “*VI Young Professionals International Conference on Welding and Related Technologies*”. (Kyiv, Ukraine, 26 October 2021). Kyiv, 2021. P. 37.

15. **Калюжний С. М.**, Войнарович С. Г., Кислиця О. М. Дослідження втрат розпилюваного матеріалу при мікроплазмовому нанесенні біосумісного покриття із цирконієвого сплаву КТЦ-110. Тезиси XII міжнародної науково-практичної конференції “*Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем*”. (Чернігів, Україна, 26-27 травня 2021 р.). Чернігів, 2022. Т. 2. С. 55-56.

16. **Калюжний С. М.**, Димань М. М., Молтасов А. В. Дослідження залежності модуля пружності мікроплазмових покриттів із сплавів ВТ1-00 та КТЦ-110 від їх пористості. Тезиси XII міжнародної науково-практичної конференції “*Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем*”. (Чернігів, Україна, 26-27 травня 2021 р.) Чернігів, 2022. Т. 2. С. 57-58.

17. Prokhorenkova N., Khozhanov A., Zhilkashinova A., Voinarovych S., **Kaliuzhnyi S.**, Alontseva D. Application of scanning electron microscopy to characterize biocompatible microplasma spray coatings with controlled porosity. *12th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress and Exhibition (APMAS)*. (Oludeniz, Turkey, 13-19 October 2022). Oludeniz, 2022. P. 109-110.

18. **Калюжний С.**, Войнарович С., Кислиця О., Кузьмич-Янчук Є., Алонцева Д., Прохоренкова Н. Дослідження процесу мікроплазмового напилення цирконієвого покриття з контрольованою пористістю. Науково-технічна конференція “*Зварювання та технічна діагностика для відновлення економіки України*”. (Київ, Україна, 17 листопада 2022 р.). Київ, 2022. С. 67.

- патенти України:

19. Ревізійний стегновий компонент ендопротеза з безцементною фіксацією: пат 150555, Україна: А61F2/32, Г. В. Гайко, В. М. Підгаєцький, О. М. Сулима, С. Г. Войнарович, **С. М. Калюжний**, Т. М. Велика. № u202105365; заявл. 22.09.2021; опубл. 02.03.2022, Бюл. №9. 5 с.

20. Ревізійна безцементна ацетабулярна система ендопротеза кульшового суглоба: пат. 150554, Україна: А61F2/36, Г. В. Гайко, В. М. Підгаєцький, О. М. Сулима, С. Г. Войнарович, **С. М. Калюжний**, Т. М. Велика. № u202105364; заявл. 22.09.2021; опубл. 02.03.2022, Бюл. №9. 6 с.

АНОТАЦІЯ

Калюжний С. М. Мікроплазмове нанесення цирконієвих покриттів на деталі ендопротезів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.03.06 «Зварювання та споріднені процеси і технології» – Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ, 2023.

Дисертація присвячена дослідженню процесу формування покриттів з біосумісними властивостями методом мікроплазмового напилення (МПН) дроту із цирконієвого сплаву марки КТЦ-110. В роботі було встановлено закономірності зміни розміру та швидкості руху диспергованих частинок цирконію в залежності від параметрів режимів МПН та визначено вагомість впливу параметрів режиму напилення на структуру, морфологію і механічні властивості цирконієвих покриттів.

Виявлено, що на режимі з мінімальними значеннями параметрів МПН формуються покриття із найбільш пористою структурою з розміром пор від 100 мкм до 300 мкм та об'ємним вмістом пор відносно покриття до $(20,3 \pm 2,0) \%$. Крім того, встановлено, що мікрорельєф поверхні таких покриттів має шорсткість Ra $(52 \pm 3,1)$ мкм, а на піках вершин спостерігаються мікропори розміром до 10 мкм. Показано, що дані покриття відповідають вимогам стандарту міцності зчеплення їх з основою та мають знижений модуль пружності від вихідного матеріалу. У випадку знаходження покриття в зоні стиску його модуль пружності становить $(12,1 \pm 0,9)$ ГПа та в зоні розтягу $(6,4 \pm 0,8)$ ГПа.

Підтверджено, що цирконієві покриття мають кращу корозійну стійкість в розчині Рінгера із ефективністю захисту їх поверхневих шарів на 50 % вищу, ніж в аналогічних титанових покриттях. Дослідження цитотоксичності *in vitro* показало безпечність застосування цирконієвих покриттів на поверхнях деталей ендопротезів.

На підставі проведених досліджень розроблено основні науково-технологічні рекомендації щодо вибору параметрів режиму МПН пористих цирконієвих покриттів з біосумісними властивостями на поверхні імплантатів різних розмірів і типів. Розроблені цирконієві покриття, які формуються методом МПН, схвалені лікарями-ортопедами Інституту травматології та ортопедії НАМН України і були рекомендовані до застосування при виробництві деталей ендопротезів кульшового суглоба із титанового сплаву марки ВТ6 з метою підвищення їх біосумісності.

Ключові слова: мікроплазмове напилення, цирконієве покриття, параметри процесу, структура, морфологія, корозійна стійкість, модуль пружності покриття, імплантати.

ABSTRACT

Kaliuzhnyi S. Microplasma Spraying of Zirconium Coatings on Endoprosthetic Parts. – Manuscript

The thesis for the scientific degree of Candidate of Technical Sciences in specialty – 05.03.06 “Welding and related processes and technologies” (013 Mechanical Engineering) – E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2023.

The thesis is devoted to the study of the process of forming coatings with biocompatible properties by the microplasma spraying (MPS) method of a zirconium alloy KTC-110 wire. In the work, the patterns of changes in the size and speed of movement of dispersed zirconium particles were established depending on the parameters of the MPS modes, and the importance of influence of the spraying process parameters on the structure, morphology and mechanical properties of zirconium coatings was determined.

It was found that in the mode with minimum values of MPS parameters, coatings with the most porous structure are formed with pore sizes from 100 μm to 300 μm and a volume content of pores relative to the coating of up to $(20.3 \pm 2.0) \%$. In addition, it was found that the microrelief of the surface of such coatings has a roughness of Ra of $(52 \pm 3.1) \mu\text{m}$, and micropores up to 10 μm in size are observed at the peaks of the relief. It is shown that these coatings meet the requirements of the bond strength standard and have a reduced modulus of elasticity from the original material. If the coating is in the compression zone, its modulus of elasticity is $(12.1 \pm 0.9) \text{ GPa}$, and in the tension zone it is $(6.4 \pm 0.8) \text{ GPa}$.

It was confirmed that zirconium coatings have better corrosion resistance in the Ringer's solution, with the effectiveness of protecting their surface layers 50% higher, than in similar titanium coatings. An in vitro cytotoxicity study showed the safety of using zirconium coatings on the surfaces of endoprosthetic parts.

Based on the conducted research basic scientific and technological recommendations were developed regarding the selection of the MPS mode parameters of porous zirconium coatings with biocompatible properties on the surface of implants of various sizes and types. The developed zirconium coatings, which are formed by the MPS method, were approved by orthopedists of the Institute of Traumatology and Orthopedics of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine and were recommended for use in the production of parts of hip joint endoprostheses from grade VT6 titanium alloy in order to increase their biocompatibility.

Keywords: microplasma spraying, zirconium coatings, process parameters, structure, morphology, corrosion resistance, modulus of elasticity of the coating, implants.

Підписано до друку 3.11.2023 р. Формат 60x80/16. Пап. офс. № 1. Офс. друк. Ум. друк. 0,7.
Ум. фарбо-відб. 0,9. Тираж 110 прим. Зам. № 441.
ПОД ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, 03150, Київ-150, вул. Антоновича,69