

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ. Є.О. ПАТОНА
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ. Є.О. ПАТОНА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КАЛЮЖНИЙ СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 621.793.74

ДИСЕРТАЦІЯ

**МІКРОПЛАЗМОВЕ НАНЕСЕННЯ ЦИРКОНІЄВИХ ПОКРИТТІВ НА
ДЕТАЛІ ЕНДОПРОТЕЗІВ**

Спеціальність 05.03.06 «Зварювання та споріднені процеси і технології»

Галузь 13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



С.М. Калюжний

Науковий керівник:



Войнарович Сергій Григорович

кандидат технічних наук, старший
науковий співробітник

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Калюжний С.М. Мікроплазмове нанесення цирконієвих покриттів на деталі ендопротезів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.03.06 «Зварювання та спорідненні процеси і технології» (13 – Механічна інженерія). Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ, 2023.

Дисертація присвячена дослідженню процесу нанесення покриттів з біосумісними властивостями методом мікроплазмового напилення (МПН) із дроту цирконієвого (Zr) сплаву марки КТЦ-110 та встановленню впливу технологічних параметрів на формування структури і фізико-механічних властивостей покриттів.

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. 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 понад 22 МПа згідно з ISO13179-1:2021 та максимальну подібність модуля 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 імплантатів які існують. Це обумовило до постановки мети роботи, яка полягала в розробці технології нанесення Zr-покриттів на деталі ендопротезів на основі встановлених особливостей процесу мікроплазмового напилення дроту із Zr-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.

У другому розділі наведено опис використаних в роботі зразків, їх підготовка та обладнання для дослідження. Матеріалом для формування біосумісних покриттів був дріт з 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. 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 був встановлений методом сплет-тесту. Втрати розпилюваного матеріалу під час МПН Zr-покриттів встановлені за допомогою коефіцієнта використання матеріалу (КВМ), а спричинені втрати розпилюваного матеріалу через перевищення розмірів плями напилення виробу визначені через геометричний фактор (ГФ). Структура Zr-покриттів і їх морфологія вивчені за допомогою оптичної та електронної мікроскопії. Фізико-механічні властивості Zr-покриттів досліджені із застосуванням методу відриву згідно з ASTM C633-13 (2021), а модуль пружності статичним трьохточковим згинанням зразків у вигляді бруса прямокутного перерізу із покриттям. Електрохімічні показники корозійної стійкості 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 обґрунтовані граничні значення параметрів режиму процесу МПН покриття із Zr-дроту діаметром 0,3 мм. За розрахованою швидкістю подачі Zr-дроту в мікроплазмовий струмінь (3,86 м/хв) та кількістю теплоти ($3,2 \times 10^2$ Дж) для плавлення 1 см довжини дроту, при яких забезпечується стабільний процес плавлення і диспергування, були визначені

граничні значення параметрів режиму МПН для подальшого дослідження їхнього впливу на процес формування біосумісних Zr-покриттів

Представлено дослідження процесу диспергування Zr-дроту в мікроплазмовому струмені та встановлено закономірності зміни розміру і швидкості руху диспергованих частинок Zr-дроту в залежності від параметрів режиму МПН. Встановлено, що розміри розпилених Zr-частинок змінюється в діапазоні від $(128 \pm 3,6)$ мкм до (310 ± 31) мкм, а їх швидкість руху від $(8,0 \pm 2,5)$ м/с до $(28,7 \pm 4,0)$ м/с, і які залежать головним чином від сили струму та витрати плазмоутворюючого газу. Досліджений стан розпилених Zr-частинок при зіткненні з основою характеризувався від повністю розплавлених до частково затверділих, а їх деформації залежали від набраної швидкості руху, управління якою здійснювалося за допомогою параметрів процесу МПН. Найбільший показник КВМ із Zr-дроту становив 95% та був отриманий на режимі з мінімальними граничними значеннями параметрів МПН, що було спричинено зменшенням втрат на розбризкування через найменшу швидкість руху диспергованих частинок при формуванні покриттів. Отримані мінімальні втрати напилюваного матеріалу пов'язані з ГФ становили від 47% до 1% при ширині напилюваного зразка від 2 мм до 8 мм.

У четвертому розділі проведені дослідження характеристик Zr-покриттів із вивченням їх структури, вмісту об'ємної пористості та морфології поверхонь. Встановлено, що розмір пор в структурі покриттів досягає значень 300 мкм, а об'ємна пористість змінюється від $(128 \pm 3,6)$ % до $(20,3 \pm 2,0)$ %. Зафіксована максимальна шорсткість мікрорельєфу поверхні найбільш пористого Zr-покриття становила Ra $(52 \pm 3,1)$ мкм. Крім того, на вершинах поверхні Zr-покриття з найбільш шорстким мікрорельєфом поверхні було виявлено присутність відкритих мікропор розміром до 10 мкм. Розрахунковим шляхом отримано рівняння регресії яке дозволяє визначати зміну об'ємної пористості в Zr-покриттях в залежності від параметрів режиму МПН. В установленому діапазоні об'ємної пористості виявлено, що при її зростанні значення модуля

пружності знижується від $(13,4 \pm 0,7)$ ГПа до $(6,4 \pm 0,8)$ ГПа, коли Zr-покриття знаходяться у зоні розтягу та від $(34,9 \pm 1,4)$ ГПа до $(12,1 \pm 0,9)$ ГПа, коли Zr-покриття в зоні стиску. Отримано рівняння лінійної регресії, які дозволяють прогнозувати модуль пружності Zr-покриттів в залежності від об'ємної пористості. Встановлений показник міцності зчеплення Zr-покриттів з пористістю $(20,3 \pm 2,0)$ % нанесених на титанові зразки, відповідав вимогам стандарту ISO 13179-1:2021 із середнім значенням $(28,0 \pm 3)$ МПа. Досліджені протягом 1 години Zr-покриття в розчині Рінгера, показали кращу протидію корозійному руйнуванню. Зафіксоване більш позитивне значення потенціалу розімкнутого ланцюга (+149 мВ), нижчий показник густини струму корозії ($i_k = 0,076$ мкА/см²) та на 50% вищий коефіцієнт захисної ефективності поверхневого шару, перевершували аналогічні показники для титанових покриттів. Результати отриманих досліджень на цитотоксичність *in vitro* Zr-покриттів сформованих МПН підтвердили їхню безпечність.

У п'ятому розділі на основі аналізу результатів досліджень сформованих біосумісних покриттів методом МПН із Zr-дроту, представлені наукові рекомендації щодо вибору параметрів режиму для їхнього нанесення на поверхні деталей ендопротезів. Рекомендовано наносити Zr-покриття через щільний підшар, товщина якого становить від 60 мкм до 100 мкм з об'ємною пористістю до $(2,8 \pm 0,1)$ %, який забезпечить підвищення міцності зчеплення з поверхнею деталей ендопротезів та підвищить її захист від корозії. Зовнішній біосумісний шар Zr-покриття напилювати товщиною від 300 мкм до 500 мкм, з об'ємною пористістю орієнтовно $(20,3 \pm 2,0)$ %, який включатиме розвинену мережу відкритих пор розміром від 100 мкм до 300 мкм та матиме шорсткість мікрорельєфу поверхні $R_a > 50$ мкм. Цей шар Zr-покриття сприятиме вrostанню кісткової тканини, функціонуванню її систем життєзабезпечення, підвищенню міцності фіксування ендопротеза в кістці, зниженню ефекту екранування напружень між поверхнею імплантату та кісткою. Розроблено та представлено технологічну схему з її описом щодо формування біосумісних

покриттів методом МПН із Zr-дроту, що дозволяє впровадити комплекс операцій для практичного використання в реальних технологічних умовах при виробництві деталей ендопротезів.

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 за 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.

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

ABSTRACT

Kaliuzhnyi S. N. Microplasma spraying of zirconium coatings on endoprosthesis parts. - Qualifying treatise on manuscript rights.

Thesis for a degree of the candidate of technical sciences in specialty 05.03.06 "Welding and related processes and technologies" – 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 applying coatings with biocompatible properties by the method of microplasma spraying (MPS) from the wire of zirconium (Zr) alloy from KTC-110 and definition the influence of technological parameters on the formation of the structure and physical and mechanical properties of coatings.

The first chapter considers the problem of using metals and alloys used in the manufacture of implants and presents data on the insufficient biocompatibility of the most common titanium alloy VT6 in the manufacture of endoprosthesis parts, due to

the allergic and toxic effects caused by both titanium itself and its alloying elements. It was analyzed the prospects for use of Zr and its alloys as materials with better biocompatible properties for the manufacture of implants. Due to their high cost, it is proposed to use Zr as a material for obtaining biocompatible coatings on the titanium implants surfaces. The main characteristics of biocompatible coatings have been established, which contribute to osseointegration processes and reduce the manifestation of the stress shielding effect. Such coatings should have: volume porosity from 15% to 35%, pore size from 50 μm to 300 μm , surface roughness according to Ra of about 50 μm , thickness from (350 ± 150) μm to (600 ± 100) μm , strength adhesion to the base according to ISO13179-1:2021 - more than 22 MPa and the maximum similarity of the modulus of elasticity of the bone from 5 GPa to 23 GPa.

A literature review was conducted of obtaining biocompatible coatings methods from metal materials. The MPS was chosen as the method of applying Zr-coatings on the basis of such advantages as ensuring the possibility of forming from refractory metals in the form of wire coatings and low thermal impact on the base and an insignificant spraying spot. The absence of dependences of the effect of technological parameters of MPS on the properties of Zr-wire coatings do not allow predicting their reproduction in the structure of such coatings to improve the biocompatibility of existing implant surfaces. This led to the setting of the work goal, which was to develop a technology for applying Zr-coatings to parts of endoprostheses based on the established features of the microplasma spraying process of a wire made of Zr-alloy grade KTC-110.

To achieve the goal, it was necessary to solve the following tasks:

- establish ranges of technological parameters that ensure a stable flow of the microplasma spraying process of zirconium wire coatings;
- to determine the influence of the parameters of the microplasma spraying mode on the size and speed of movement of the zirconium wire dispersed particles;

- to investigate the influence of microplasma spraying mode parameters on the state of dispersed particles of zirconium wire during the formation of coatings and to determine the regularities of the influence of mode parameters on the utilization rate of the material;

- to investigate the influence of the parameters of the microplasma spraying mode on the morphology of the surfaces and the structure of zirconium coatings, to determine the effect of volumetric porosity on the change in the elastic modulus of the coatings, to obtain indicators of the adhesion strength of the coatings to the substrate and to test the coating for corrosion resistance in a solution that simulates the environment of the human body;

- on the basis of the obtained research results, to develop scientific and technological recommendations for the selection of parameters of the mode of biocompatible coatings microplasma spraying made of zirconium wire on the endoprostheses parts.

The second chapter describes the samples used in the work, their preparation and research equipment. The Zr-alloy wire made of KTC-110 was used as material for the formation of biocompatible coatings. Research on Zr-wire spraying and the coating formation process was carried out at the MPS-004 installation. A description of the mathematical planning methodology for setting up experiments is presented. The study of the size and speed of movement of dispersed particles of Zr-wire in the conditions of MPS was carried out using optical methods and a developed algorithm for processing the received data. The state of dispersed Zr-wire particles was determined by the splat-test method. Losses of sprayed material during MPS of Zr-coatings are determined using the material utilization factor (MUF), and losses caused by exceeding the size of the spraying spot of the product are determined using the geometric factor (GF). The structures of Zr-coatings and their morphology were studied using the methods of optical and electron microscopy. The physico-mechanical properties of Zr-coatings were investigated using the tear-off method according to ASTM C633-13 (2021), and the modulus of elasticity was determined

by static three-point bending of samples in the form of a bar of rectangular cross-section with a coating. Electro-chemical parameters of corrosion resistance were established by the potentiodynamic method, and the biological assessment of cytotoxicity was investigated by the in vitro method in accordance with DSTU EN ISO 10993-5:2015. Chapter 5.

In the third chapter, there are substantiated the limit values of the parameters of the MPS process mode of the Zr-wire coating with a diameter of 0.3 mm. The limit values of the MPS mode parameters were determined for further investigation of their influence on the process of formation of biocompatible Zr-coatings based on the calculated feed rate of the Zr-wire into the microplasma jet (3.86 m/min) and the amount of heat (3.2×10^2 J) for melting 1 cm of wire length, which ensure a stable process of melting and dispersion.

The study of the dispersion process of Zr-wire in a microplasma jet is presented and the patterns of changes in the size and speed of movement of dispersed particles of Zr-wire depending on the parameters of the MPS mode are established. It was determined that the size of the sprayed Zr-particles varies in the range from $(128 \pm 3.6) \mu\text{m}$ to $(310 \pm 31) \mu\text{m}$, and their movement speed from $(8.0 \pm 2,5) \text{ m/s}$ to $(28.7 \pm 4,0) \text{ m/s}$, which depend mainly on the current and the consumption of the plasma-forming gas. The investigated state of the sprayed Zr-particles upon contact with the substrate was characterized from completely melted to partially solidified, and their deformations depended on the acquired speed of movement, which depended from the MPS process parameters. The highest usage rate of the sprayed Zr-wire material was 95% and was obtained in the mode with the minimum limit values of the MPS parameters, which was caused by a decrease in spraying losses due to the lowest movement speeds of dispersed particles during the formation of coatings. The obtained minimal losses of the sprayed material associated with GF ranged from 47% to 1% when the width of the sprayed sample was from 2 mm to 8 mm.

In the fourth chapter, there are studied the Zr-coatings characteristics, their structure, the content of volumetric porosity and the surfaces morphology. It was

determined that the size of the macropores reaches values of 300 μm , and the volume porosity varies from $(2.8 \pm 0.1) \%$ to $(20.3 \pm 2.0) \%$. The recorded maximum roughness of the surface microrelief of the most porous Zr-coating was Ra $(52 \pm 3.1) \mu\text{m}$. In addition, the presence of open micropores up to 10 μm in size was found on the tops of the Zr-coating surface with the roughest surface microrelief. A regression equation was obtained by calculation, which allows determining the change of volumetric porosity in Zr-coatings depending on the MPS mode parameters. In the set range of volumetric porosity, it was found that as it increases, the value of the modulus of elasticity decreases from $(13.4 \pm 0.7) \text{ GPa}$ to $(6.4 \pm 0.8) \text{ GPa}$ when the Zr-coating is in the tensile zone and from $(34.9 \pm 1.4) \text{ GPa}$ to $(12.1 \pm 0.9) \text{ GPa}$ when the Zr-coating is in the zone compression. Linear regression equations were obtained that allow predicting the Zr-coating modulus of elasticity depending on its volumetric porosity. The determined indicators of Zr-coatings adhesion strength with a porosity of about $(20.3 \pm 2.0) \%$ sprayed to titanium samples met the requirements of the ISO 13179-1:2021 standard with an average value of $(28.0 \pm 3) \text{ MPa}$. Zr-coatings in Ringer's solution, which were studied for 1 hour, showed better resistance to corrosion destruction. The recorded more positive value of the open circuit potential (+149 mV), a lower corrosion current density indicator ($i_k = 0.076 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) and a 50% higher coefficient of protective efficiency of the surface layer exceeded similar indicators of the titanium coating. The results of the obtained studies on in vitro cytotoxicity of biocompatible Zr-coatings formed by MPS confirmed their safety.

In the fifth chapter, scientific recommendations are presented regarding the selection of mode parameters for their spraying on the surface of endoprosthesis parts based on the analysis of the results of studies of biocompatible coatings formed by the MPS method from Zr-wire. It is recommended to spray Zr-coating through a dense sublayer, the thickness of which is from 60 μm to 100 μm with a volume porosity of to $(2.8 \pm 0.1) \%$, which will ensure an increase in the adhesion strength to the surface of endoprosthesis parts and increase its protection against corrosion. The external biocompatible Zr-coating layer should be sprayed with a thickness of 300

μm to $500 \mu\text{m}$, with a volume porosity of about $(20.3 \pm 2.0) \%$, which will include a developed network of open pores with a size of $100 \mu\text{m}$ to $300 \mu\text{m}$ and have a surface microrelief roughness of $R_a > 50 \mu\text{m}$. This coating layer will contribute to the growth of bone tissue, the functioning of its life support systems, increase the strength of endoprosthesis fixation and reduce the stress shielding effect between the implant and the bone. A technological scheme with its description for the formation of biocompatible coatings by the MPS method from Zr-wire has been developed and presented, which allows implementing a complex of operations for practical use in real technological conditions during the production of endoprosthetic parts.

Scientific novelty of the obtained results.

1. For the first time, it was established the ranges of mode parameters for spraying a wire with a diameter of 0.3 mm from KTC-110 zirconium alloy by the microplasma spraying method, which ensure a stable flow of the dispersion and coating formation process: current (I) from 16 A to 26 A , consumption of plasma-forming gas (Q_{pl}) from 160 l/h to 240 l/h , spraying distance (H) from 40 mm to 120 mm and wire feed speed (V_{wr}) from 2.9 m/min to 4.8 m/min .

2. The understanding of the mechanism of influence of microplasma spraying mode parameters on the process of dispersion of zirconium wire, in which particles of size from $(128 \pm 3.6) \text{ microns}$ to $(310 \pm 31) \text{ microns}$ with movement speeds of (8.0 ± 2.5) are formed, was further developed from the most developed microrelief of the surface with a roughness of up to $R_a (52 \pm 3.1) \mu\text{m}$.

3. For the first time, it was determined the value of the modulus of elasticity of porous zirconia coatings obtained by microplasma spraying, without separating them from the base, thanks to the refinement of the method of calculating the modulus of elasticity of individual layers of a two-layer beam of rectangular cross-section in the part of determining its elastic-geometric characteristics.

4. The idea received further development of a significant influence of plasma-forming gas consumption (from 160 l/h to 240 l/h) during microplasma spraying on the material utilization factor, which increases to 95% with a reduction of

plasma-forming gas consumption by 33% thanks to a reduction in the splashing of the melt of dispersed zirconium particles when forming the coating

5. For the first time, it was determined the influence of the microplasma spraying process parameters on the shape of the metallization and the loss of the sprayed material depending on the size of the sprayed part. Thus, on samples with a width of more than 8 mm at the parameters $I = 26$ A, $Q_{pl} = 160$ l/h, $H = 40$ mm, $V_{wr} = 4.8$ m/min, the loss of sprayed material is less than 1%, which allows us to recommend these mode parameters for coating small implants with complex surface geometry.

Practical significance of the obtained results. Based on the obtained results of experimental studies, the main parameters of the Zr-wire MPS mode were established, which ensure the formation of biocompatible coatings with the specified characteristics, pore size from 60 μm to 300 μm , volume porosity content from (2.8 ± 0.1) % to (20.3 ± 2.0) %, surface roughness according to Ra is more than 50 μm .

The established dependences of the influence of the MPS technological parameters on the content of the volumetric porosity of the Zr-coating allow to predict the coating modulus of elasticity, ensuring that its value corresponds to the index of the modulus of elasticity of the bone, which will positively affect the reduction of the stress shielding effect. The developed technique for determining the modulus of elasticity using three-point bending can be used to determine the coatings elastic characteristics with high porosity without separating them from the substrate.

The obtained of the coatings adhesion strength values to the substrate of more than 22 MPa complying with the ISO13179-1:2021 standard and the satisfactory results of cytotoxic in vitro studies allowed the orthopedists of the "ITO" State Medical University of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine to give a favorable decision on these coatings with their further practical application on the endoprostheses parts, which was confirmed by the act on the use of the results of scientific and technical work.

Technological recommendations have been formulated for spraying biocompatible Zr-coatings to various geometric sizes and types endoprosthesis parts based on the Zr-coatings research results and the established influence of the main parameters of the MPS mode on the process of their formation. Jointly with the orthopedists of the "ITO" State Medical University of Ukraine, patents were obtained for a new type of details of the revision acetabular system and the femoral component of the hip joint endoprosthesis with cementless fixation, on the surfaces of which a biocompatible Zr-wire coating developed by the author is formed by the MPS method.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА (LIST OF PUBLICATIONS):

- 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., Koytchev 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., Tsybalista 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 сьогодення: здобутки, проблеми та перспективи”. (Київ, Україна, 21-23 вересня 2021 р.). Київ, “КІП”. 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 стеговий 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.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ВСТУП | 25 |
| РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ БІОСУМІСНОСТІ ПОВЕРХНІ ІМПЛАНТАТІВ | 34 |
| 1.1 Характеристика металів як конструкційних матеріалів для виготовлення деталей імплантатів | 34 |
| 1.2 Вплив структури та морфології поверхні імплантату на взаємодію з кісткою | 46 |
| 1.3 Методи нанесення біосумісних покриттів на поверхню імплантатів | 53 |
| Висновки до розділу 1: | 63 |
| РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ ВИКОНАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І ДОСЛІДЖЕНЬ ОБЛАДНАННЯ ТА МАТЕРІАЛИ | 66 |
| 2.1 Обладнання та матеріали для мікроплазмового напилення біосумісних покриттів..... | 66 |
| 2.2 Методика дослідження характеристик диспергованих частинок із дроту в мікроплазмовому потоці та при формуванні покриттів | 71 |
| 2.2.1 Дослідження розміру і швидкості руху диспергованих частинок | 71 |
| 2.2.2 Дослідження частинок напилюваного матеріалу після зіткнення їх з основою (сплет-тест)..... | 73 |
| 2.3 Методика дослідження коефіцієнта втрат напилюваного матеріалу та аналізу фігури металізації..... | 74 |
| 2.4 Методика дослідження властивостей покриттів | 77 |
| 2.4.1 Дослідження морфології та структури покриттів..... | 77 |
| 2.4.2 Дослідження модуля пружності покриттів..... | 79 |
| 2.4.3 Дослідження міцності зчеплення покриттів з основою | 84 |
| 2.4.4 Дослідження показників корозійної стійкості покриттів | 87 |

| | |
|---|------------|
| | 22 |
| 2.5 Методика планування експериментів | 88 |
| Висновки до розділу 2: | 92 |
| РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ МІКРОПЛАЗМОВОГО СТРУМЕНЯ НА ДИСПЕРГУВАННЯ ЦИРКОНІЄВОГО ДРОТУ | 93 |
| 3.1 Встановлення граничних значень параметрів режиму мікроплазмового напилення покриттів із забезпеченням стабільного процесу диспергування цирконієвого дроту | 93 |
| 3.2 Дослідження впливу параметрів режиму мікроплазмового напилення на розмір та швидкість руху диспергованих частинок цирконієвого дроту | 94 |
| 3.3 Дослідження впливу параметрів режиму мікроплазмового напилення на стан диспергованих частинок цирконієвого дроту в момент зіткнення їх з основою (сплет-тест) | 106 |
| 3.4 Дослідження впливу параметрів режиму мікроплазмового напилення на фігуру металізації та коефіцієнт використання матеріалу напилюваного цирконієвого дроту | 110 |
| Висновки до розділу 3: | 116 |
| РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІОСУМІСНИХ ПОКРИТТІВ ІЗ ЦИРКОНІЄВОГО ДРОТУ | 119 |
| 4.1 Дослідження морфології поверхні та структури цирконієвих покриттів | 119 |
| 4.2 Дослідження впливу об'ємної пористості цирконієвих покриттів на їх модуль пружності | 127 |
| 4.3 Дослідження міцності зчеплення цирконієвих покриттів з основою ... | 132 |
| 4.4 Дослідження корозійної стійкості та цитотоксичності in vitro цирконієвих покриттів | 135 |
| Висновки до розділу 4: | 139 |

РОЗДІЛ 5 РОЗРОБКА ПРИНЦИПІВ ТЕХНОЛОГІЇ МІКРОПЛАЗМОВОГО НАПИЛЕННЯ БІОСУМІСНИХ ЦИРКОНІЄВИХ ПОКРИТТІВ ТА ПРИКЛАДИ ЇХ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ.. 141

| | |
|---|------------|
| 5.1 Наукові та технологічні рекомендації для мікроплазмового напилення біосумісних цирконієвих покриттів..... | 141 |
| 5.2 Область практичного застосування біосумісних цирконієвих покриттів отриманих методом мікроплазмового напилення..... | 148 |
| Висновки до розділу 5: | 151 |
| ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ..... | 153 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | 157 |
| ДОДАТКИ..... | 179 |
| Додаток А До вибору точок в діапазоні пропорційності діаграми згину зразків з покриттям..... | 179 |
| Додаток Б Протокол випробувань <i>in vitro</i> | 181 |
| Додаток В Список опублікованих праць здобувача за матеріалами дисертаційної роботи..... | 184 |
| Додаток Г Отримані патенти України за матеріалами дисертаційної роботи..... | 191 |
| Додаток Д Акти впровадження | 193 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

| | |
|------------------|--|
| $Q_{\text{пл}}$ | витрата плазмоутворюючого газу, л\год; |
| $\Gamma\Phi$ | втрати матеріалу із-за геометричного фактору, %; |
| i_k | густина струму корозії, мкА/см ² ; |
| H | дистанція напилення, мм; |
| B_x | згинальна жорсткість зразка з покриттям, Н·мм ² ; |
| β | кут розкриття струменя матеріалу, градус; |
| $K_{\text{ВМ}}$ | коефіцієнт використання матеріалу, %; |
| P_e | коефіцієнт ефективності захисну поверхневого шару покриття від корозії, (%); |
| $E_{\text{кор}}$ | потенціал корозії, мВ; |
| E_n | потенціал транспасивації, або пробою, мВ; |
| E_p | потенціал репасивації, мВ; |
| $E_{\text{ОСР}}$ | потенціал розімкненого ланцюга, мВ (Ag/AgCl); |
| Π | пористість в об'ємі покриття, %; |
| R_n | поляризаційний опір, кОм·см ² ; |
| T | крок напилення, мм; |
| E_c | модуль пружності покриття, ГПа; |
| E_b | модуль пружності основи, ГПа; |
| R_a | середнє відхилення профіля шорсткості поверхні, мкм; |
| I | сила струму, А; |
| $V_{\text{др}}$ | швидкість подачі дроту, м/хв; |

ВСТУП

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 VT6. 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. Deу, 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. 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 R_a $(52 \pm 3,1)$ 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 ISO 13179-1:2021, 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, систематизацію 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 *шість* статей у вітчизняних і *чотири* у закордонних фахових наукових періодичних виданнях (*дві* у виданнях, які індексуються в міжнародних наукометричних базах даних Scopus та *одна* – Web of Science), *вісім* тез у збірниках всеукраїнських і міжнародних науково-технічних конференціях та *два* 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.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ БІОСУМІСНОСТІ ПОВЕРХНІ ІМПЛАНТАТІВ

1.1 Характеристика металів як конструкційних матеріалів для виготовлення деталей імплантатів

Негативний вплив забрудненого навколишнього середовища, неправильне харчування та малорухливий спосіб життя призвели до значного зростання захворюваності опорно-рухового апарату людини. Водночас все частіше при лікуванні захворюваності кісток використовуються ендопротези, які в медичній літературі іменують також імплантатами.

Так, представлені дані європейської федерації національних асоціацій ортопедії та травматології (EFFORT) вказують на те, що в найближчі роки відбудеться зростання операцій з ендопротезування кульшового суглоба європейців віком до 64 років на 35% та старшого віку на 16% [1]. Стосовно населення України показник первинної інвалідності від захворювань опорно-рухового апарату і сполучної тканини становить орієнтовно 9 випадків на 10 000 населення працездатного віку, в тому числі патології кульшового суглоба від 3% до 5%, а первинна інвалідність від цієї патології досягає значення 11%. Водночас слід зауважити що наслідки воєнних дій, які проходять на території України з початку 2014 року та повномасштабна агресія Російської Федерації з 2022 року призведуть до значного збільшення цієї статистики в після воєнний період часу. З тих же прогнозів EFFORT, ще до 2050 року абсолютна кількість імплантатів лише в європейських країнах збільшиться в середньому на 50%, що спричинить відповідне зростання і кількості їх ревізій в діапазоні від 23% до 26%, який буде визначатися від віку пацієнтів, при якому відбулася первинна імплантація. В після воєнний період часу в Україні ці показники будуть значно вищі, як через отримані травми опорно-рухового апарату військовослужбовців які боронять Україну, так і через травмованих

цивільних громадян внаслідок підризу на вибухонебезпечних предметах котрі залишаються після звільнення територій від агресорів. Це призведе до значного зростання потреби в імплантатах для лікування громадян нашої країни.

Тож частіше застосування імплантатів серед пацієнтів молодшого віку і зростання травм спричинених військовими діями, спонукали до необхідності вирішення проблем пов'язаних з обмеженим терміном їхнього експлуатування до (20 ± 5) років [2] шляхом пошуку методів для підвищення їх ресурсу. Щоб сучасні конструкції ендопротезів відповідали підвищеним вимогам щодо їх функціональних властивостей та надійної експлуатації протягом тривалого часу необхідно забезпечити:

- відповідність матеріалу біологічним особливостям організму людини;
- забезпечення максимально подібних механічних властивостей міцності та модуля пружності між імплантатом і кісткою;
- надійність та довговічність конструкції.

Серед найбільш поширених матеріалів для виготовлення імплантатів – метали та сплави на їх основі [3] вибір яких обґрунтовано їхньою високою механічною міцністю [4]. Основною вимогою до металевого імплантуючого матеріалу є його біологічна сумісність «біосумісність». Біосумісність металевих імплантатів поділяється на хімічну, фізичну та механічну. *Хімічна* біосумісність пов'язана із відсутністю до провокування місцевих запальних реакцій, токсичної й алергічної дії та канцерогенного впливу відносно живого організму. *Фізична* проявляється у високій рентгеноконтрастності, що дозволяє контролювати правильність установки конструкції, низька магнітна сприйнятливості для застосовування сучасної магнітно-резонансної томографії під час діагностики, низька щільність, яка знижує навантаження на м'язову систему. *Механічна* біосумісність характеризується низьким модулем пружності, який повинен бути максимально близьким до кістки людини, стійкістю до циклічних навантажень без руйнування, що пов'язано із людськими рухами такими як ходьба.

На сьогодні одним з основних недоліків експлуатації металевих імплантатів є їх схильність до корозії, яка проявляється внаслідок довготривалого контакту з біологічними рідинами людини. Вважається, що біосумісність металів та сплавів прямо визначається їхньою корозійною стійкістю в середовищі рідини людського організму, яка містить агресивні хлорид-іони [5]. При взаємодії поверхні металевих імплантатів з середовищем людського організму на ній починають проходити хімічні реакції із утворенням оксидів і гідроксидів металів, які створюють захисний оксидний антикорозійний шар. Утворений оксидний шар на поверхні металу повинен бути біологічно інертним, що впливає на біосумісність імплантату, тобто не перешкоджає відкладенню кісткового мінералізованого матриксу на його поверхні, а в кращому випадку навіть провокувати до сприяння цього процесу. В такому випадку процес загоєння кістки буде супроводжуватися з'єднанням новоутвореного кісткового матриксу з оксидною поверхнею металу імплантату [6]. Однак в агресивному середовищі біологічних рідин організму цей шар не завжди протистоїть руйнівній дії хлорид-іонів, які спричиняють процес кородування імплантатів, а утворені продукти цього процесу негативно впливають на організм людини. Так на рисунку 1.1 представлена узагальнена діаграма, що пов'язує реакцію організму людини через довколишню тканину на різні метали та сплави від їх поляризаційного опору, який прямо пропорційний швидкості корозії. З рисунка 1.1 слідує, що за характером взаємодії продуктів корозії з біологічними тканинами метали можуть бути поділені на три групи:

1) біологічно несумісні (токсичні) такі, як хром (Cr), кобальт (Co), нікель (Ni), ванадій (V);

2) умовно біосумісні (продукти корозії ізолюються організмом шляхом утворення капсули зі сполучної тканини) такі, як залізо (Fe), молібден (Mo), алюміній (Al);

3) біосумісні (інертні) такі, як титан (Ti), цирконій (Zr), ніобій (Nb), тантал (Ta), платина (Pt).

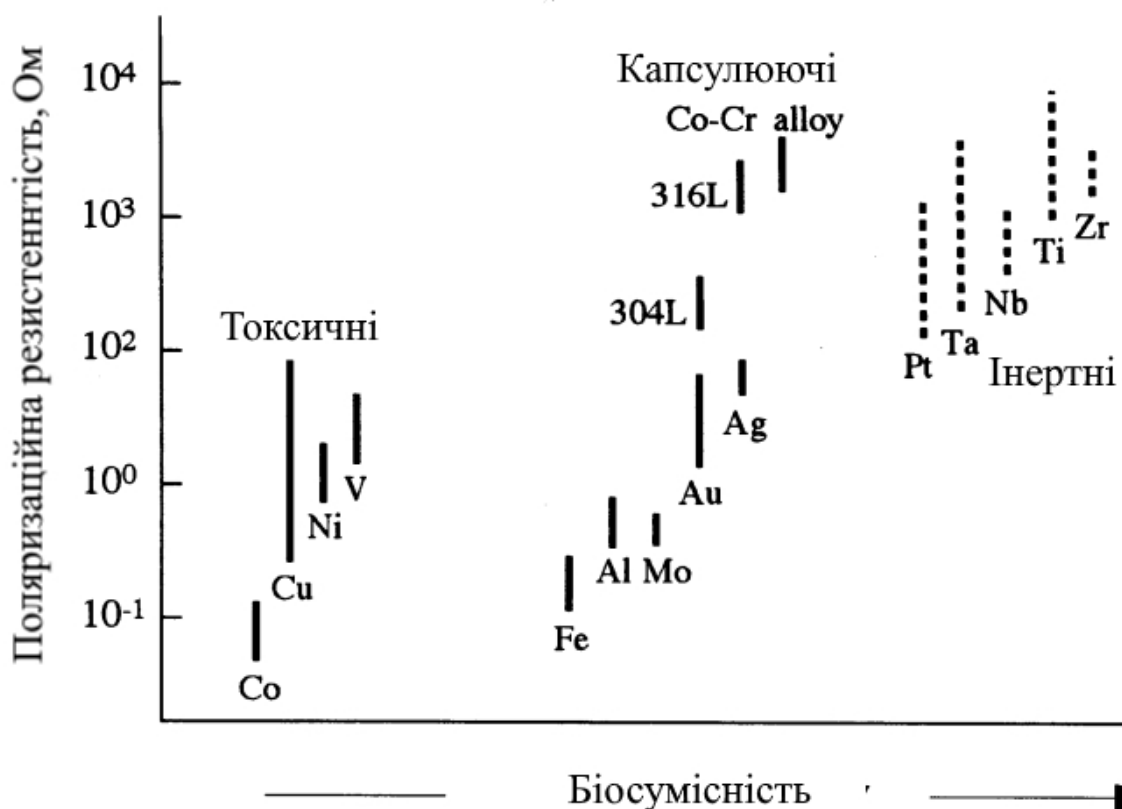


Рисунок 1.1 – Взаємозв'язок між поляризаційною стійкістю та біосумісністю чистих металів, сплавів Co-Cr і нержавіючої сталі [7]

Відомо, що вплив будь-якого імплантованого біосумісного матеріалу на організм людини не обмежується місцевою реакцією яка виникає в тканинах при безпосередньому контакті з імплантатом чи знаходячись біля нього [8], а розглядати його як комплексний вплив. Тож даним критеріям біосумісності має відповідати не тільки сам матеріал імплантату, а й його продукти руйнування які утворюються внаслідок тривалого знаходження в організмі людини. Водночас прояв токсичності металів може бути різноманітним, а їх механізми включати інгібування ферментів, порушення структури та функціонування клітинних процесів, утворення вільних радикалів, взаємодія з ДНК, що призводить до мутагенезу та канцерогенезу ковалентних модифікацій білків, або заміщенню критичних металів у метало-залежних процесах (рис. 1.2) [1].



Рисунок 1.2 – Вплив на організм людини деяких металів та їх сплавів [1]

З досвіду ендопротезування в медичній практиці як матеріали для виробництва імплантатів найчастіше застосовують аустенітні нержавіючі сталі (SUS 316L, 08X17H13M2), сплави на основі кобальт-хрому (Co-Cr ATSM F75, ATSM F562), а також сплави із титану (Ti-6Al-4V), цирконію та танталу [5, 9, 10]. Однак більшість з них не можуть задовольнити комплексу спільних вимог по біосумісності та механічним властивостям. Використання аустенітної нержавіючої сталі із високим вмістом хрому та нікелю при довготривалому знаходженні в середовищі людського організму провокує до небажаних наслідків. Відомо, що висока концентрація нікелю призводить до появи так званої «нікелевої проблеми», яка полягає у підвищенні алергічної чутливості до цього елемента. Медичні спостереження які проводилися з 1965 по 1995 рр., показали, що алергічна чутливість до нікелю зросла з 9 до 25 % у жінок та з 1 до 10 % у чоловіків [11]. Крім того, міжнародна медична спільнота почала розглядати нікель як канцероген, що суттєво обмежує використання даних сплавів в ендопротезуванні [12]. Натомість нержавіючі сталі які не містили нікель проявляли ферромагнітні властивості [13], що ускладнювало діагностику з використанням томографічної візуалізації в період післяопераційного

лікування [14] та не відповідали достатньому показнику корозійної стійкості. Свідчення з літературних джерел показують, що корозія нержавіючих аустенітних сплавів проявлялась в організмі людини внаслідок постійного впливу біологічної рідини яка зазвичай провокувала до руйнування захисного шару з наступним процесом корозії імплантатів [15, 16].

Використання кобальт-хромових сплавів для імплантатів також пов'язане з деякими побічними реакціями в організмі людини. Так через безперервні механічні навантаження та фретінг-корозію утворюються частинки зносу які провокують пошкодження навколишніх тканин та призводять до розхитування імплантату [17, 18, 19]. Під дією рідин організму з частинок зносу вивільняються присутні там у вигляді домішок важкі метали, які накопичуючись проявляють свій вплив у вигляді онкологічних захворювань та генних мутацій [17, 20, 21, 22]. Тому при виготовленні імплантатів, які працюють у парі тертя з великим навантаженням використання кобальт-хромових сплавів не рекомендується [23].

Сплави на основі танталу мають високі показники механічної міцності та корозійної стійкості і вважаються одними з найбільш біосумісних металевих матеріалів, які набувають розповсюдження в ортопедичному імплантуванні [24]. Проте, незважаючи на відмінну проліферацію та диференціацію людських остеобластів, танталові сплави не можуть вважатися найбільш придатними для виготовлення масивних деталей ендопротезів, насамперед через їх високу питому вагу (16,65 г/см³) та модуль пружності (190 ГПа). Крім того, у зв'язку з високою температурою плавлення (3017 °C) технологія отримання складних форм виробів, або напівфабрикатів з цих сплавів пов'язана з певними труднощами, внаслідок чого їх ринкова ціна значно перевищує ціну аналогічних продуктів з інших біосумісних металічних матеріалів [25]. На сьогодні зазвичай сплави на основі танталу використовуються для виготовлення пористих імплантатів з досить високими показниками зносостійкості та зниженим модулем пружності у порівнянні з компактним

(щільним) матеріалом [26]. Однак присутність пор в структурі таких імплантатів призводить до зниження їхньої міцності, що обмежує їх використання лише в тих місцях імплантації, де вони не несуть основне механічне навантаження, або застосовуються у вигляді покриттів на імплантатах з кобальт-хромових сплавів для підвищення зносостійкості та запобіганню вивільненню іонів важких металів [27].

Аналіз сучасного стану виготовлення імплантатів показує, що найбільш масово в цій галузі використовують титан і його сплави тому, що їх корозійна стійкість в середовищі організму людини вища в порівнянні з нержавіючою сталлю та кобальт-хромовими сплавами [28, 29]. Проте чистий титан та його комерційні марки з різним вмістом кисню VT1-0 та VT1-00 (Grade 2-4, ASTM 1341, ATSM F67) не застосовуються у виробництві деталей ендопротезів для великих суглобів оскільки мають невідповідні показники механічної міцності до поставлених умов експлуатації. Зазвичай такі марки титанових сплавів застосовуються у виробництві дентальних імплантатів, або у вигляді нанесених пористих покриттів [9]. Натомість сплави титану леговані різними хімічними елементами, із покращеними механічними властивостями, набули широкого розповсюдження при виготовленні імплантатів для ендопротезування. Одним з найбільш поширених матеріалів який застосовуються для виготовлення деталей ендопротезів стегнових, колінних та плечових суглобів є $(\alpha+\beta)$ титановий сплав VT6 системи легування Ti-Al-V (ASTM F136 та ін.) [30], оскільки алюміній значно зміцнює α -фазу та зменшує густину сплаву, а легування таким ізоморфним β -стабілізатором як ванадій, дозволяє досягти значного зміцнення зі збереженням достатньої пластичності [9, 28, 31].

Однак, не дивлячись на досить високу біосумісність титану та його сплавів відомо, що при довготривалій імплантації таких виробів в організмі людини він проявляє свій негативний вплив у вигляді синдрому «жовтого нігтя» [32, 33]. Встановлено, що стійкість титанового імплантату знижується у випадку прояву запальних процесів при повторній імплантації [34] через

локальне підкислення прилеглого середовища до його поверхні що провокує до корозії [35].

Доведено [36], що вивільнені іони титану можуть активно адсорбуватися білками та утворювати метало-білкові комплекси котрі будуть чинити негативний вплив на тканини, які контактують з титановим імплантатом. Також міграція іонів титану може викликати запальні процеси із подальшою дестабілізацією імплантату, яка може призвести до його відторгнення, або прояву алергічних явищ в організмі людини [37, 38].

Легуючі елементи титанового сплаву VT6, в склад якого включено алюміній та ванадій, призводять до розвитку різноманітних негативних побічних реакцій та захворювань. Так, наявність алюмінію провокує до утворення сполучного тканинного прошарку навколо імплантату, що негативно впливає на інтеграцію живих тканин і пригніченню їх відтворення із проявом генної та нейротоксичної дії у вигляді анемії та хвороби Альцгеймера [39, 40, 41]. Своєю чергою надмірна кількість ванадію та його оксиду V_2O_5 чинять токсичну дію на організм пацієнта, призводячи до некрозу і онкологічних захворювань [42, 43]. Про це свідчать результати досліджень токсичного впливу цинку, міді, нікелю, ванадію та заліза на епітеліальні клітини щурячих легень які показали, що з розглянутої групи металів саме ванадій виявляє найбільший вплив на біологічний стан життєдіяльності клітин [44]

Найбільш узагальнене комплексне дослідження статистичного впливу токсичності титану та титанових сплавів висвітлено в джерелі [45] де в період від 1991 по 2018 роки виявлено в літературі згадування його негативного впливу при частковому, або довготривалому контакті із середовищем людського організму в різних місцях імплантування. Виявлено 1378 джерела які містили в описі дані про токсичність титану та сплавів на його основі, майже 900 джерел пов'язаних з гіперчутливістю та корозією, 256 джерел щодо синдрому «жовтого нігтя» з проявом супутніх захворювань пов'язаних з його присутністю в організмі [45]. З приведених статистичних даних літературних

джерел слідує, що титан як біосумісний матеріал значно переоцінений [46], а зроблені висновки деяких авторів говорять про подальше зростання випадків його негативного впливу на організм людини в майбутньому [47].

Згідно з оглядом на вищевикладене постала проблема в необхідності пошуку альтернативного матеріалу для заміни титану та його сплавів у виготовленні ендопротезів. Останнім часом як альтернативний матеріал розглядаються цирконій та сплави на його основі оскільки вони мають ряд переваг у порівнянні з титаном та на його основі сплавами. По-перше, технологічні методи отримання цирконію забезпечують вищу чистоту матеріалу, по-друге, на повітрі цирконій вигідно відрізняється від титану тим, що не поглинає водень який спричиняє до охрупчуванню при температурах вище 50-70 °C в процесі технологічної обробки. Також цирконій інертний на повітрі при температурах до 300 °C завдяки наявності на його поверхні захисної оксидної плівки. Цирконій та сплави на його основі відрізняються високою корозійною стійкістю в органічних сполуках (показники вище, ніж у таких стійких металів як титан та ніобій), біологічною інертністю та низькою здатністю до взаємодії з різними агресивними середовищами [48].

Відомо, що біологічна сумісність визначається хімічним складом, структурою поверхні металу та його взаємодією з електролітами організму хімічними та електрохімічними реакціями між імплантатом та оточеними тканинами [49]. Зі зростанням абсолютного значення стандартного електродного потенціалу збільшується розчинність та реакційна здатність металу, тому його хімічну стійкість можна оцінити за цим критерієм [50]. Оскільки для титану та цирконію цей показник становить – 1,63 В та – 1,4 В, відповідно можна стверджувати що імплантати зі сплавів на основі цирконію мають більшу стійкість в умовах агресивного середовища біологічних рідин внаслідок чого зменшується негативний вплив як, на навколишні тканини [51], так і на весь організм завдяки стійкішій оксидній плівці [52, 53].

До переваг цирконієвих сплавів, в порівнянні з титановими сплавами, можна віднести і їх нижчий модуль пружності [54], важливість якого було охарактеризовано проблемою асептичного розхитування металевих імплантатів, яка проявляється у вигляді зниження щільності кісткової тканини при недостатньому навантаженні яке діє на оточену ендопротез кістку, оскільки кісткова тканина утворюється та ущільнюється в напрямку ліній дії механічних напружень [55]. Таке явище було названо як «екрануванням напружень» (Stress shielding), яке зумовлене використанням при виготовленні імплантатів металів та сплавів модуль пружності яких значно перевищує відповідну характеристику кісткової тканини (рис 1.3), що призводить до виникнення дотичних напружень в зоні контакту кістка-імплантат [56].

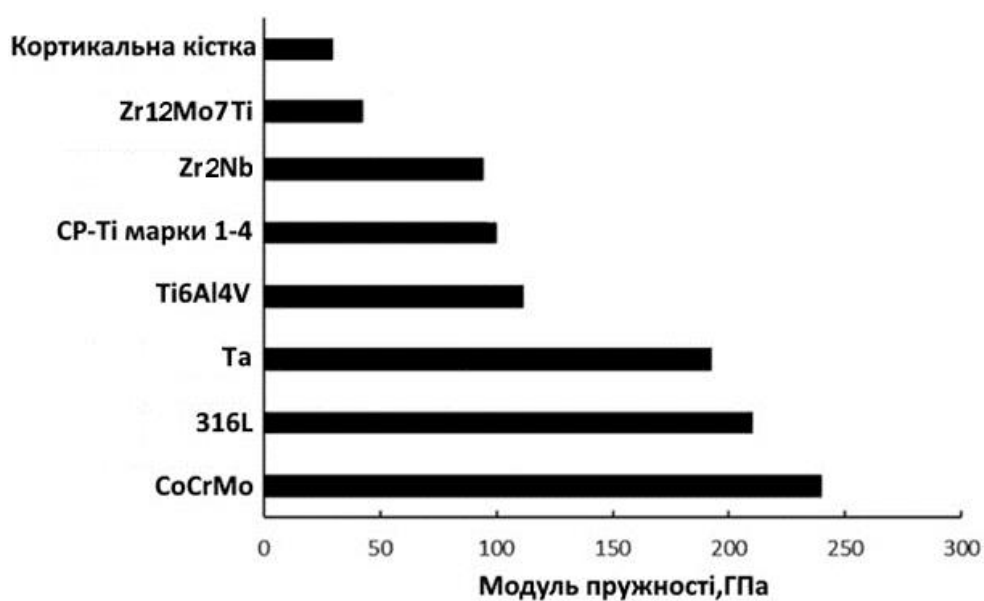


Рисунок 1.3 – Модулі пружності кортикальної кісткової тканини та металів і сплавів для імплантатів [62]

Для вирішення даного питання у медичному матеріалознавстві почали розвивати напрямок по розробці нових біосумісних β -фазних Ti сплавів з низьким модулем пружності [57]. До таких нещодавно розроблених β -фазних Ti сплавів Ti-Nb-Ta-Zr [58], Ti-Zr-Ta-Nb [59] і Ti-Nb-Zr-Sn [60], як один із компонентів для покращення їх біологічних властивостей додавався цирконій.

Проте, самі дослідження розроблених низькомодульних матеріалів на основі цирконію з незначними добавками інших елементів почалися з'являтися лише нещодавно [54]. Водночас синтез таких β -фазних сплавів набагато дорожчий у порівнянні з традиційними ($\alpha+\beta$) сплавами через досить трудомісткий процес їхнього отримання [61]. Також треба відмітити те, що на сьогодні як біологічних, так і клінічних даних їхнього практичного застосування не приводиться в достатній кількості. Виходячи з чого не можливо зробити гарантований висновок відповідності комплексним біологічним і механічним вимогам при їхньому довготривалому періоду експлуатування як матеріалів для виготовлення деталей ендопротезів.

Натомість цирконієві сплави із рядом своїх переваг у вигляді високої міцності та в'язкості до руйнування, корозійної стійкості з відсутністю токсичної та алергічної дії на організм людини [63], дозволи розповсюдити їхнє застосування у багатьох галузях практичної медицини [64, 65]. На сьогодні цирконій розглядають як перспективний матеріал імплантатів, із вивченням можливостей формування із його заготовок для деталей які використовуються як імплантати в області травматології та ортопедії [66].

Приведені результати дослідження впливу цирконієвого сплаву на стан навколишніх тканин при внутрішньом'язовому імплантуванні тваринам показали незначний вплив на структуру м'язової тканини, клітини печінки та слинних залоз. Це дозволило рекомендувати цирконієві сплави до застосування в ортопедичній і стоматологічній практиці, як матеріали при виготовленні імплантатів [63].

В іншому джерелі [67] було засвідчено успішне застосування цирконієвих сплавів при виготовленні деталей ендопротезів і фіксаторів кісткових уламків при їх зрощуванні. Сучасна практика дентального імплантування застосовує цирконій як матеріал для виготовлення зубного штифта. Засвідчено [68], що застосування зубних імплантатів виготовлених із цирконію показують кращу біосумісність до контактуючих тканин в порівнянні із аналогічними

титановими, що значно підвищує успішність фіксації імплантованих деталей в кістці.

Серед комерційних сплавів на основі цирконію найбільш доступними є цирконій-ніобієві сплави марок КТЦ-110 та КТЦ-125. Якщо порівняти хімічний склад сплаву КТЦ-110 зі сплавами на основі титану можна побачити, що у складі останніх кількість таких шкідливих металів як ванадій, алюміній та залізо становить від десятих частин до декількох відсотків, натомість у складі сплаву КТЦ-110 ванадій відсутній взагалі, а вміст алюмінію та заліза становить тисячні долі відсотка (табл. 1.1). Це ще раз підтверджує перспективність застосування сплавів на основі цирконію при виготовленні деталей ендопротезів.

Таблиця 1.1 – Хімічний склад сплавів ортопедичного призначення на основі титану та цирконію [69]

| Елемент | Вміст в сплаві, % | | | |
|----------|-------------------|--------|-----------|----------|
| | Grade-4 | BT1-0 | BT-6 | КТЦ -110 |
| Азот | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,003 |
| Вуглець | 0,1 | 0,07 | 0,1 | 0,0056 |
| Водень | 0,015 | 0,01 | 0,015 | – |
| Залізо | 0,5 | 0,25 | 0,6 | 0,0035 |
| Кисень | 0,5 | 0,2 | 0,2 | 0,05 |
| Алюміній | – | до 0,7 | 5,3 - 6,8 | 0,003 |
| Титан | Основа | Основа | Основа | – |
| Ванадій | – | – | 3,5–5,3 | – |
| Ніобій | – | – | – | до 1,1 |
| Цирконій | – | – | 0,3 | Основа |

Але одним із вагомих недоліків цирконію та його сплавів на сьогодні є їх дефіцитність та висока вартість, що в деяких випадках таких як масове виробництво великих, об'ємних деталей ендопротезів з економічної точки зору є суттєво затратним. Однак альтернативне використання цирконієвих сплавів може бути у вигляді покриттів на поверхнях деталей ендопротезів з нержавіючої сталі [70] або сплаву BT6 [71], що дозволяє підвищити їхню

біосумісність [72] завдяки більшій корозійній стійкості цирконію із запобіганням вивільненню токсичних іонів зі сплаву основи та подовженню строку експлуатування імплантату.

1.2 Вплив структури та морфології поверхні імплантату на взаємодію з кісткою

Поверхня імплантату відіграє важливу роль в першій реакції біологічного середовища при їх контакті та наступній довготривалій взаємодії. При спостереженні за реакцією тканини з поверхнею імплантату почали застосувати розвинену пористу поверхню, як метод для підвищення біосумісних та остеointegraційних властивостей. Під час введення в організм імплантатів із біосумісними пористими структурами відбувається ефективно вrostання кісткової тканини в пори покриття [73]. Такі імплантати, які мають розвинену пористу поверхню, є ідеальними об'єктами як замісники кістки, що забезпечило значний успіх в безцементному ендопротезуванні [74] та набуло найбільш масового застосування у клінічних випадках з молодими пацієнтами [75].

В сучасних конструкціях імплантатів пористість визначається як відсоток пустот у твердому тілі [76] та є морфологічною властивістю, а її подібність до кістки, котра може вміщувати в об'ємі від 30% до 95% пор при їх розміру від 200 мкм до 1000 мкм, значно підвищує успішність ендопротезування [77]. Пористість, як одна з основних складових процесу остеointegraції, забезпечує зародження новоутвореної кісткової тканини та її вrostання в пористий простір, що позитивно впливає на механічне фіксування імплантату [78].

Важливість пористості, як однієї зі складових структур котра впливає на остеointegraцію, було показано в роботі [79] де досліджувалися щільні та пористі частинки гідроксиапатиту, а отримані результати засвідчили найшвидше утворення нової кісткової тканини із її прямим контактом на пористих частинках в порівнянні із тими, котрі були щільними.

Сучасні наукові напрацювання представлені в літературних джерелах показують, що в області пошуку взаємозв'язку протікання osteoінтеграційних процесів відносно пористої структури покриття присвячено значну кількість робіт, але їх досягнення не вказують на чіткі критерії найбільш сприятливих характеристик у вигляді розміру й об'ємного вмісту пор. Повідомляється, що маленькі пори сприяють гіпоксичним умовам та індукуванню в формуванні хрящової тканини, тоді як великі пори призводять до прямого відновлення кістки [77].

В представлених ранніх дослідженнях вимога до розміру пор була 100 мкм, яку пов'язували із розміром клітин та їх міграцією [80]. Однак збільшення кількості проведених досліджень та наукових результатів із їх аналізом дозволили сформулювати інші думки відносно даного питання та рекомендували розмір пор > 300 мкм ув'язку із посиленням утворенням нової кістки шляхом формування капілярів [77].

Так автор Y. Yao у своєму дослідженні згадує середній розмір пор ($191,6 \pm 3,7$) мкм при їх об'ємному вмісту ($53,3 \pm 1,2$) % та вказує, що їх застосування покращувало osteoінтеграційні властивості у випадку стоматологічної імплантації зубних імплантатів сприяючи диференціації, кальцифікації клітин на їх поверхнях [81].

Інші експериментальні дані щодо osteoінтеграції з кістковою тканиною тварин імплантатів з покриттям титану та гідроксиапатиту вказують, що оптимальним для ефективної інтеграції кісткової тканини є розмір відкритих пор від 300 мкм до 500 мкм [82].

В роботі [83] показано, що 52% пористість в покритті із розміром пор (210 ± 17) мкм позитивно впливає на osteoінтеграційні властивості покриття у вигляді пришвидшеного зростання кісткової тканини та забезпеченню більш міцного адгезійного з'єднання з поверхнею імплантату з пористим покриттям, що не спостерігалось на аналогічних імплантатах без покриття.

Дослідник А. Сівантос приводить розмір пор від 100 мкм до 200 мкм, які забезпечують збалансовану оптимізацію розміру та адгезії для сприяння остеointegraції in-vitro [84].

В іншому джерелі [85] надані деякі дані досліджень щодо визначення сили адгезійного взаємозв'язку пористого покриття з титанового порошку та прилеглими кістковими тканинами лабораторних тварин. Згідно з отриманими результатами при розмірах пор від 100 мкм до 300 мкм міцність на зсув досягала максимальних показників 18 МПа. Водночас збільшення розміру пор призводило до зниження адгезійної міцності зчеплення кістки з імплантатом.

В роботі [86] проведена оцінка вrostання кістки в різні типи титанових імплантатів із повністю пористими та цільним стрижнем із 36% пористим шаром покриттям структура якого мала розмір пор до 360 мкм. Після імплантування тваринам на період до 8 тижнів з їх подальшим вилученням, механічні дослідження показали середній показник міцності на стиск 16,19 МПа для повністю пористих та 69,27 МПа відповідно для тих, що мали на поверхні покриття. В одному із джерел [87] приводяться покриття для імплантатів різного призначення яке формується із пор розміром від 20 мкм до 500 мкм, котрі з'єднанні між собою та становлять від 30% до 60% відносно об'єму покриття (рис. 1.4).

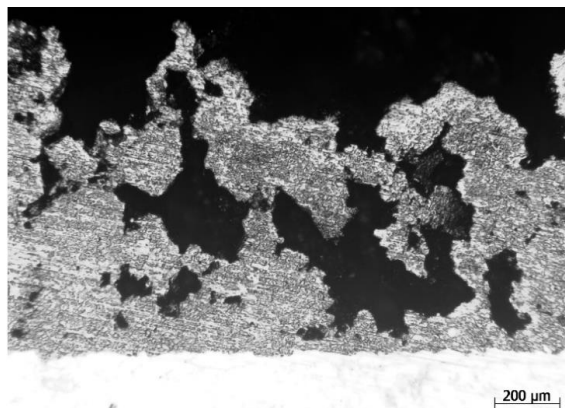


Рисунок 1.4 – Мікроструктура пористого титанового покриття Henia 1000™ [87]

В іншому виданні вказується пористість титанових покриттів яка досягала значень від 26% до 32%, а максимальний розмір пор в цих покриттях відзначено (100 ± 50) мкм [88].

Приведені результати досліджень культивованих клітин остеобластів на 40 % пористих структурах з двома діапазонами розмірів пор від 100 мкм до 200 мкм та від 355 мкм до 500 мкм показав, що життєздатність на зразках із 40% пористістю розміром пор в діапазоні від 100 мкм до 200 мкм мала кращу відповідь до процесу osteointegraції більше ніж на 80% [89]. Ці ж автори засвідчили, що підбором вмісту та розміру пор можна впливати на процес екранування напружень, які виникають при використанні об'ємних титанових імплантатів. З цього слідує, що пористість впливає не тільки на збільшення площі для закріплення та вrostання кісткових клітин, а й також відіграє важливу роль в області зміни модуля пружності імплантуючої конструкції [90]. Це дозволяє забезпечити отримання позитивних результатів щодо більш рівномірного розподілу навантаження в області контакту імплантат-кістка та запобігти появі їхнього асептичного розхитування. Сучасні наукові результати в даному напрямку представлені у вигляді сформованих імплантатів, в яких діапазон відкритої пористості може сягати від 70% до 80%, а значення модуля пружності наближатися до 0,86 ГПа, яке подібне до показника трабекулярної кісткової тканини [91].

Отриманні пресуванням та спіканням порошків імплантати із пористістю на рівні 28 % дозволяють знизити їх модуль пружності до 7,9 ГПа [92]. Такі показники модуля пружності лежать в діапазоні зміни відповідної характеристики кортикальної кісткової тканини, а шляхом відображення таких характеристик імплантатів в нанесеному покритті можливо досягнути значних успіхів у пригніченні ефекту екранування напружень.

Представлені результати взаємодії кісткової тканини, яка утворюється навколо пластинки з компактною частиною титанового сплаву марки VT1-0 та нанесеним на її поверхню пористим покриття із титану не тільки активно

сприяло кращій вторинній фіксації, а й також до зниження модуля пружності [93].

В джерелі [94] вивчалися сформовані термічним розпиленням із чистого титанового порошку покриття пористістю $15,4 \pm 0,8\%$ та середнім розміром пор від 100 мкм до 500 мкм, які забезпечили зниження модуля пружності покриття на стиск до показника 11,6 ГПа.

Таким чином у випадку формування градієнтних покриттів з контрольованим відсотком об'ємної пористості на поверхнях імплантатів можливо забезпечити поступове наближення модуля пружності від імплантату до кістки шляхом багатошарового покриття (рис. 1.5) [95].



Рисунок 1.5 – Розподіл модуля пружності (E, ГПа) між кісткою та імплантатом

Це дозволяє запобігти виникненню напружень, які призводять до його відшарування від серцевини в зоні контакту з нею першого шару з максимальним модулем пружності, а також пригнітити ефект екранування напружень в зоні контакту останнього шару, який має найнижчий модуль пружності та взаємодіє безпосередньо з кістковою тканиною. Автором А. Jef підтверджено механізм проростання кістки в пористу поверхню, як позитивний вплив на поперечні напруження та їхнім зниженням при фізичному навантаженні [96].

Отже, модулем пружності імплантату можливо керувати не лише зміною вихідного матеріалу з якого він виготовляється, а й шляхом інженерних підходів у вигляді вмісту об'ємної пористості та їх розміру в шарі покриття сформованого на його поверхні.

Морфологія поверхні та її рельєф у вигляді сформованої шорсткості також відіграють важливу роль в остеоінтеграційних процесах кісткових клітин які сприяють до їхнього закріплення. [97]. Так автор В.Е. Лі підтверджує, що мікро та нано шорсткість контактуючої поверхні з кісткою працюють синергетично для підвищення ефективності остеоінтеграції ортопедичних імплантатів [98]. Результати гістологічних досліджень показують, що більш шорсткий рельєф поверхні сприяє процесам остеоінтеграції [99].

Автор К. Matsuzaka у своїй роботі [100] провів оцінку впливу поверхні імплантату на проліферацію остеобластоподібних клітин. Для цього були застосовані зразки імплантатів піддані обробці із нарізанням канавок шириною від 0,5 мкм до 1,5 мкм та виступами від 1 мкм до 10 мкм. В результаті встановлено, що клітини закріплюються на поверхнях в залежності від їх рельєфу, а переважна їх кількість відмічалась на виступах понад 5 мкм.

Виявлення впливу шорсткості поверхні титанового імплантату на клітинне прикріплення, проліферацію та диференціацію остеобластоподібних клітин показано на зразках з різною обробкою у вигляді механічної та газоабразивної. Середнє відхилення висоти рельєфу поверхонь після газоабразивної обробки становило на площу S_a 1,38 мкм і вказувало на кращі показники прикріплення клітин ніж ті, що були піддані механічному модифікуванню поверхні із S_a 0,20 мкм [101].

Показано, що найбільш сприятливою для початку приєднання кісткової тканини є шорсткість поверхні R_a ($3,76 \pm 0,14$) мкм, а її збільшення сприяє до підвищення сили зчеплення імплантату з кісткою [102].

Водночас поверхневий рельєф імплантату робить значний вклад на міцність з'єднання його з кістковою тканиною. Ця сила визначається як добуток

критичних зсувних напружень на межі розділу при яких відбувається відрив імплантату від кісткових тканин на площу контакту імплантату з кістковими тканинами. Тому навантаження яке витримується імплантатом в процесі його експлуатації пропорційне площі. З цього слідує висновок, що гладка поверхня імплантату з меншою площею контакту з кістковими тканинами має меншу міцність зчеплення ніж при пористій поверхні у вигляді покриття.

Автор Y. Nakashima в роботі [103] вказав, що при збільшенні шорсткості поверхні покриття від Ra 3,7 мкм до 56,1 мкм, з'єднання імплантату з кістковою тканиною підвищується в 4 рази від $(5,38 \pm 1,96)$ МПа, до $(21,63 \pm 2,51)$ МПа відповідно.

Проте в деяких виданнях формування титанових покриттів для подальшого їх використання на імплантатах приводиться із параметрами шорсткості їх поверхні Ra майже 58 мкм [87], а в іншому [94] засвідчується показник шорсткості Ra орієнтовно $26,4 \pm 4,0$ мкм із максимальними піками по висоті Rz $145,3 \pm 22,9$ мкм.

Проведений літературний аналіз показав, що однозначної думки відносно оптимальної структури біосумісного покриття із її розміром пор і параметром шорсткості поверхні не існує, оскільки це значення мабуть сильно залежить від умов дослідження. Водночас вміст об'ємної пористості в покритті також чітко не визначається та варіюється в межах від 15% до 80%.

Проте зростання показників об'ємної пористості не тільки позитивно впливає на зниження модуля пружності покриття, а й призводить до зменшення комплексу його конструкційної міцності. Так збільшення об'ємної пористості з 5 до 15% призводить до ослаблення механічного взаємозв'язку на межі кістка покриття та сприяє деградації самого покриття, що при значному її значенні може спричинити до передчасного руйнування покриття [104].

З літератури відомо, що товщина покриття також відіграє важливу функцію відносно його механічних властивостей. У випадку її збільшення зростають внутрішні напруження які можуть призвести до його відшарування

[105]. Тому при формуванні покриттів потрібно прагнути до зменшення їх товщини. В деяких літературних джерелах приводиться отримання біосумісних титанових покриттів завтовшки майже 250 мкм [106]. Проте в іншому джерелі згадується товщину покриття приблизно (1000 ± 200) мкм [87, 94]. Така товщина покриття може бути пов'язана відносно розміру пор, а також в деяких випадках регламенту тестування металевих пористих структур на показник їхньої міцності зчеплення з основою [107], який вимагає застосування в'язко-текучих матеріалів, котрі можуть просочуватися через пори тонких покриттів та вносити корективи у достовірність випробуваних структур.

Тож на основі проведеного літературного огляду із врахуванням відповідності до характерних особливостей біосумісних структур, які повинні призводити до прямого остеогенезу кістки, було вибрано діапазон розміру пор для відтворення в цирконієвих покриттях від 50 мкм до 300 мкм. Водночас середня шорсткість Ra поверхневих шарів покриття має бути орієнтовно 50 мкм, а вміст об'ємної пористості знаходиться в межах від 15 % до 35 % [108]. Відповідно до розміру пор та забезпеченню достатніх механічних показників (понад 22 МПа згідно з ISO 13179-1:2021 [107] для біосумісних покриттів із титана) покриттів сформованих із цирконію, діапазон їхніх товщин повинен знаходитись в межах (350 ± 150) мкм із допуском відхилення окремих ділянок з вершинами до (600 ± 100) мкм.

1.3 Методи нанесення біосумісних покриттів на поверхню імплантатів

Існує значна кількість методів та технологій, які дозволяють формувати біосумісні покриття на поверхнях імплантатів. Проте серед них найбільш поширеними, котрі застосовуються для отримання високопористих біосумісних структур на поверхнях імплантатів, є різновиди термічних методів, які забезпечують їхнє формування із порошкових матеріалів при атмосферному тиску або вакууму. До них належить лазерне або електронно променеве

наплавлення, адитивні технології, порошкове спікання і припікання та плазмове напилення [109].

Лазерні і електронно променеві методи нанесення покриття досить схожі між собою, лише за технологічними процесами відрізняються характером сформованого джерела нагріву та середовища в якому проходить процес формування покриття, що у випадку електронно променевого методу є вакуумом. До переваг даних методів відносять можливості формування покриттів з незначним тепловмістом в основу імплантату, внаслідок високої щільності теплової енергії, що забезпечує мінімальні структурні зміни лише на його поверхні. На сьогодні накопичені напрацювання в області лазерних технологій дозволили застосувати їх для нанесення титанового порошку у вигляді градієнтних покриттів на вироби з титанових сплавів (рис. 1.6) [110].

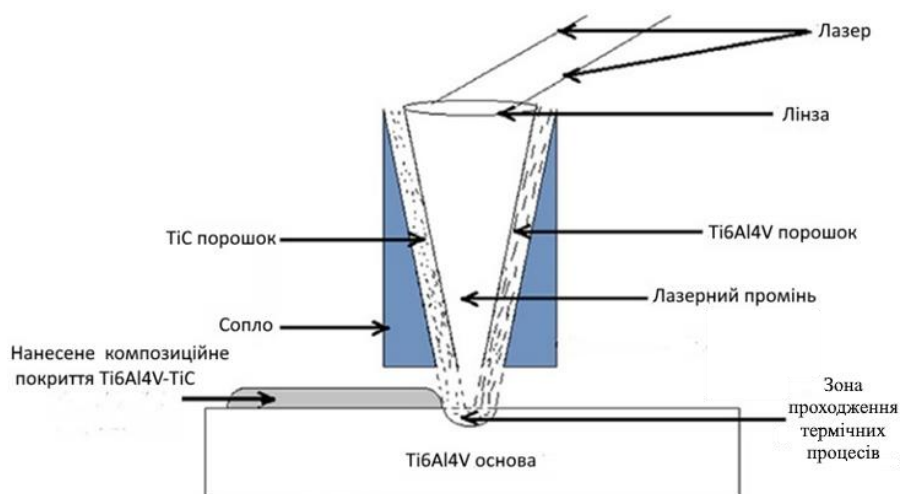


Рисунок 1.6 – Схема процесу лазерного порошку [110]

Це вирізняє певні переваги методу лазерного припікання порошку у вигляді точного контролю до особливостей сформованої поверхні покриття імплантату будучи водночас високоефективною, екологічно чистою та економічною з точки зору витратних матеріалів. Водночас недоліком сформованих лазерним припіканням порошку покриттів є їх міцність зчеплення з основою яка іноді є недостатньою до прикладених напружень під час

експлуатації, які можуть передчасно призводити до порушення його функціонування [111]. А також рельєф покриттів сформованих лазерним або електронно променевим припіканням порошку в значній мірі буде залежати від дисперсності вихідного порошкового матеріалу. Даним методам характерна низька продуктивність процесу нанесення покриття та складність відтворення його рівномірності по товщини, особливо на поверхнях виробів із досить складними геометричними конфігураціями. У випадку використання джерела нагріву електронного променя, технологічний процес нанесення покриття буде вимагати застосування вакуумної камери із набором складних вузлів, що значно підвищує економічні витрати для реалізації процесу формування таким методом покриття.

Адитивні технології (АТ) відомі як методи 3D-друку із різновидом селективно лазерного та електронно-променевого плавлення, які активно використовуються для виготовлення імплантатів, як із наскрізною пористістю, так із суцільною основою та пористою структурою на їх поверхні (рис. 1.7) [112].



Рисунок 1.7 – Імплантати отримані із застосування АТ технологій: а) Zimmer Biomet Trabecular Metal™; б) Lima Corporate Trabecular Titanium; в) Gruppo Bioimpianti Fin System; г) Permedica Orthopedics Trabecular Titanium TRASER®

Отримані імплантати із металевих біосумісних матеріалів методом АТ володіють рядом унікальних переваг у вигляді відкритої взаємозв'язаної пористої структури, яка підвищує ріст кісткової тканини та наближає модуль пружності до кістки [113], що досягається шляхом отримання структур з градієнтом розміру та форми пор від поверхні до центру деталі [114].

Однак найбільш ваговою перепоною на шляху до масового застосування АТ у виготовленні імплантатів є їх трудомісткість та матеріаломісткість. Зазвичай всі етапи виготовлення імплантатів повинні бути узгоджені, як зі сторони лікарів, так й інженерів [115]. Своєю чергою існує проблема високої вартості розхідних матеріалів та їх обмежений асортимент за хімічним складом для виготовлення імплантатів методом АТ. Також сучасний стан розвитку АТ не дозволяє здійснювати друк з використанням різних матеріалів за один етап. Тому на сьогодні ці технології є рентабельними лише в тих випадках, коли інші методи не можуть бути залучені, або коли складність оперативного лікування потребує виготовлення індивідуальних імплантатів [116].

Технології порошкової металургії застосовуються в області отримання, як об'ємних імплантатів [117] так, і покриттів на їх поверхнях [118]. До різновиду даних методів з виготовлення імплантатів включають найбільш поширені процеси пресування деталей заготовок [119], іскрове плазмове спікання [109] та термічне припікання порошку. Перевагою є використання сировини у вигляді порошків з металів, сплавів, кераміки та інших матеріалів [120]. За допомогою порошків із металів отримують вироби із заданими характеристиками та розмірами. Відповідно обираючи вихідні властивості цих порошків можливо передбачати їх у готовій продукції при масовому виробництві. Технології порошкової металургії можуть забезпечувати отримання біосумісних високопористих структур з порошків титану, ніобію, танталу та інших металів, як в об'ємі самого виробу [121], так і на його поверхні (рис. 1.8) [122] котрі можуть бути використані в імплантуванні [93].

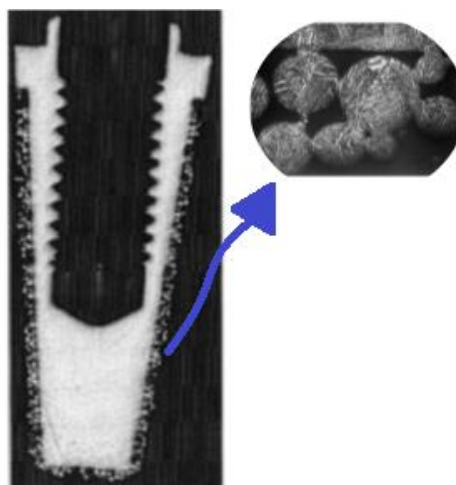


Рисунок 1.8 – Пористе покриття на дентальному імплантаті, отримане термічним припіканням шарів титанового порошку [122]

Водночас до недоліків технології порошкової металургії відноситься технологічний процес, який потребує застосування прес-форм, що обмежує різновид виробів за їхніми геометричними формами. Порошкові матеріали, які використовуються повинні володіти властивостями насипної щільності, текучості, пресованості і формованості. Основним недоліком технології порошкової металургії є довготривала витримка виробів при високій температурі. Сформовані пористі вироби та припечені із порошків покриття зазвичай виявляються з недостатніми показниками механічної міцності. Для підвищення їх механічних характеристик використовують дворазове спікання, що дозволяє підняти міцність пористим зразкам та порошковим покриттям більше ніж у 2 рази без втрати відсотка об'ємної пористості [122]. В джерелі [123] приводиться інформація по отриманню порошкових покриттів з титанового сплаву (Grade 4) зі ступенем об'ємної пористості в діапазоні від 30 % до 50 %, який необхідно спікати при діапазонах температур від 1000 °C до 1100 °C протягом 2 годин. Однак, додаткова технологічна операція витримки при високих температурах протягом досить тривалого часу підвищують енергомісткість виробничого процесу і, як наслідок збільшує вартість процесу виготовлення, а також до зростання великої ймовірності структурних змін у самому вихідному матеріалу.

Плазмове напилення найбільш комерційно доступний метод на сьогодні, який масово застосовується згідно з літературними джерелами для обробки поверхонь імплантатів та наданням їм біосумісних властивостей (рис. 1.9) з чисельними успішними результатами практичного застосування [124].

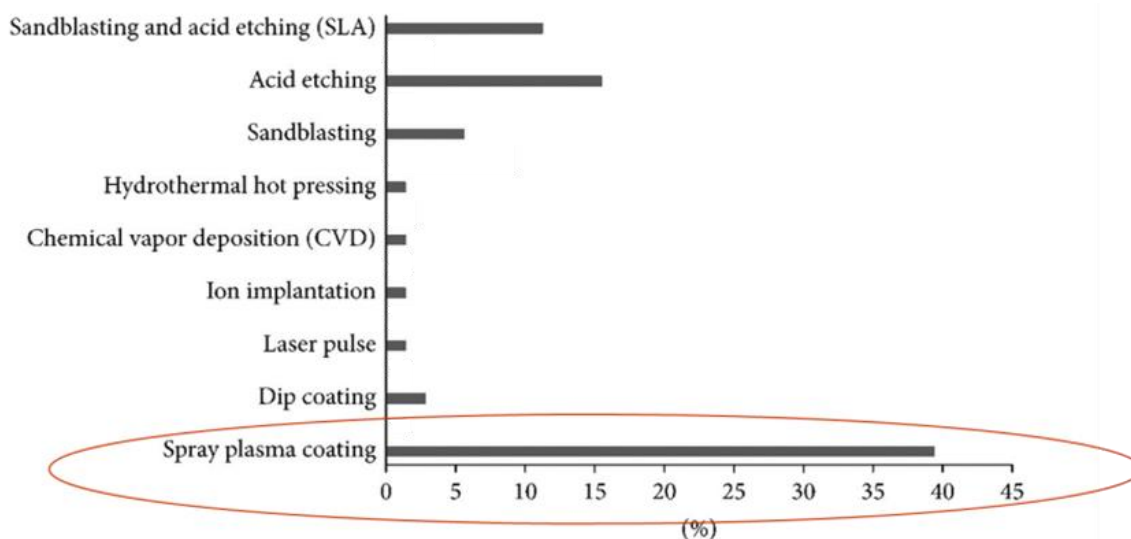


Рисунок 1.9 – Поширеність методів обробки поверхонь імплантатів [125]

Метод плазмового напилення привернув велику увагу в області біомедицини завдяки перевагам низької вартості, високої ефективності та широких меж регулювання товщини покриття, з можливостями його отримання із різних матеріалів для розпилення на одному обладнанні [126]. При плазмовому напиленні є можливість змінювати енергетичні та технологічні характеристики плазми, що дозволяє управляти процесом безпосереднього формування покриття. Універсальність і гнучкість методу дає можливість підлаштувати процес напилення майже під будь-який спектр матеріалів для розпилення таких, як біокераміка, метали і їх оксиди та інші матеріали [127]. Використання маніпуляторів для автоматизації процесу нанесення забезпечують відтворення біосумісних характеристик в покриттях, які можуть бути нанесені на поверхні імплантатів складних геометричних форм.

На даний час накопичено значний досвід застосування плазмового напилення покриттів із порошку гідроксиапатиту та титану, для поліпшення

біосумісності поверхонь ортопедичних [128] та дентальних [129] імплантатів шляхом пришвидшення їх остеоінтеграції [130]. Встановлені наразі дані щодо формування біосумісних покриттів з пористими структурами приводяться в основному для традиційних плазмових методів де матеріалом для розпилення є найбільш поширені порошки із титану, які наносяться на різні поверхні деталей ендопротезів великих суглобів плечових, кульшових та колінних (рис. 1.10).

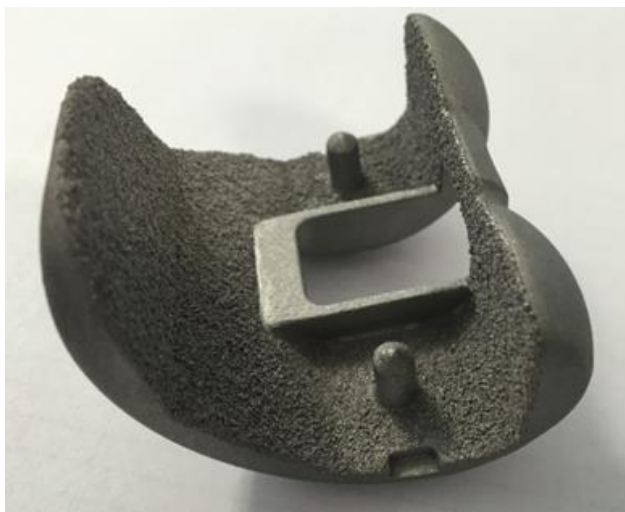


Рисунок 1.10 – Пористе титанове покриття на імплантаті колінного суглоба отримане плазмовим напиленням у вакуумі [87]

До недоліків традиційних плазмових методів нанесення пористих покриттів із порошків відносять порівняно невисоку міцність зчеплення отриманих покриттів з напиленою поверхнею. Невисока міцність зчеплення покриттів пов'язана із зменшенням взаємної площі сумісного контакту, як із напилюваною поверхнею, так і між частинками в самій структурі пористого покриття. Підвищити механічні властивості біосумісних покриттів можливо за допомогою плазмового напилення в середовищі контрольованих газів або вакууму, але в такому випадку зростає ймовірність перегрівання всього виробу ув'язку із відсутністю теплообміну, що є критично для малорозмірних виробів. Тому такий технологічний процес значно складніший від плазмового

напилення в середовищі атмосферних газів та потребує задіяння спеціалізованого, високовартісного обладнання.

Серед недоліків традиційного плазмового напилення також виділяють низький коефіцієнт використання розпиленого матеріалу який, що при значному часу напилення для нарощення покриття зростає велика ймовірність перегріву всього імплантуючого виробу, спричиненого високотемпературним плазмовим струменем. Втрати розпиленого матеріалу також зростають під час напилення покриттів на малорозмірні імплантати (спинні, дентальні та інші). Такі втрати проявляються через розміри плями напилення, яка при традиційному плазмовому напиленні становить майже 30 мм, що здебільшого перевищує розміри такого типу імплантатів.

Мікроплазмове напилення покриттів (МПН) це метод який базується на технології традиційного плазмового напилення. Відмінною особливістю МПН відносно традиційного плазмового напилення є забезпечення формування струменя плазми зі зниженою тепловою потужністю та плямою напилення малого розміру [131], що у випадку його застосування для формування металевих біосумісних покриттів може забезпечити вирішення деяких зазначених вище проблем притаманних технології традиційного плазмового напилення. Даним методом можливо розпилювати біосумісні, як порошкові [132], так і матеріали у вигляді дроту, зокрема серед яких і тугоплавких [133], шляхом введення його у високотемпературну область дугового проміжку перед анодною плямою та формуючи структури з високим ступенем пористості і розміру пор [134]. Такі сформовані структури з їхніми характерними властивостями здатні пришвидшувати процес остеоінтеграції [135] при забезпеченні необхідних показників механічної міцності системи покриття-основа [133]. Це забезпечило можливості застосування МПН для отримання відповідних структур із титанового дроту на поверхнях деталей ендопротезів для безцементного фіксування при низьких виробничих витратах завдяки

простоті процесу розпилення, який можна проводити без застосування спеціалізованих камер для напилення.

Серед основних недоліків МПН виділяють невисоку міцність зчеплення розпиленого матеріалу, як між шарами в середині покриття, так і між покриттям та напиленою поверхнею. Через меншу теплову потужність мікроплазмового струменя процес розпилення має значно нижчу продуктивність в порівнянні із традиційним плазмовим напиленням.

Проведений огляд основних методів, які забезпечують можливість формування біосумісних пористих покриттів із металів, дозволив виявити їхні основні переваги та недоліки, котрі представлені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Основні переваги та недоліки найбільш поширених методів формування біосумісних покриттів із металів

| Методи | Переваги | Недоліки |
|--|---|---|
| <i>Лазерні та електронно променеві</i> [110], [111]. | Низький тепловміст в основу імплантату, висока ефективність по матеріалам витрат. Екологічна чистота виробництва. | Недостатня міцність зчеплення покриттів з основою та невисока продуктивність. Обмеженість нанесення покриттів на вироби складної геометричної форми. Потребують застосування комплексу обладнання яке має високу вартість, як вакуумна камера. |
| <i>Адитивні (3D-друк)</i> [112], [113]. | Можливість формування структур з відкритою пористістю та порами різного розміру, як в структурі покриття, так і в об'ємі виробу. Забезпечення низького модуля пружності подібного до кісткового. | Трудомісткість та матеріаломісткість процесу. Висока вартість розхідних матеріалів та їх обмежений асортимент за хімічним складом. Не рентабельність при масовому виробництві через високу вартість друку та технологічного обладнання. |

Продовження таблиці 1.2

| Методи | Переваги | Недоліки |
|--|--|---|
| <p><i>Порошкова металургія</i> [118], [120], [121], [122], [123]</p> | <p>Широкий асортимент порошків із металів. Можливість відображення характеристик порошків в готовій продукції.</p> <p>Висока рентабельність при однотипному велико-серійному виробництві.</p> | <p>Недостатня механічна міцність покриттів. Потребує додаткові технологічні операції витримки при високих температурах від 1000 °С до 1100 °С, які можуть призвести до фазових змін в об'ємі виробу.</p> <p>Обмеженість нанесення покриттів на вироби складної геометричної форми. Потребують форм для їхнього термічного спікання.</p> |
| <p><i>Плазмове напилення</i> [87], [124], [126], [127].</p> | <p>Відносно низька вартість та висока продуктивність процесу нанесення покриттів.</p> <p>Можливість регулювання товщини покриття в процесі напилення в значних межах.</p> <p>Широка гама представлених матеріалів для їхнього розпилення на одному обладнанні.</p> | <p>Невисока міцність зчеплення розпиленого матеріалу, як в середині покриття, так і між покриттям та напиленою поверхнею особливо у випадку напилення високо-пористих покриттів. Великі втрати розпилюваного матеріалу особливо при нанесенні покриттів на малорозмірні імплантати та велика ймовірність їхнього перегріву.</p> |
| <p><i>Мікроплазмове напилення</i> [131], [132], [133], [133].</p> | <p>Розпилення на одному обладнанні широкої гами різних матеріалів (порошків та дротів, зокрема із тугоплавких матеріалів). Знижений тепловий вплив і втрати напилюваного матеріалу на деталях малого розміру. Широкі межі регулювання товщини покриття, низькі виробничі витрати, простота та компактність обладнання.</p> | <p>Невисока міцність зчеплення напилюваного матеріалу, як між шарами в середині покриття, так і між покриттям та напиленою поверхнею, особливо у випадку формування покриттів з високим відсотком пор та великих їх розмірів. Невисока продуктивність процесу нанесення покриттів.</p> |

Із аналізу недоліків та переваг методів представлених в таблиці 1.2 виявлено, що мікроплазмове напилення є найбільш перспективним методом для формування біосумісних покриттів із цирконієвого дроту завдяки його основним перевагам таким, як можливість розпилення тугоплавких дротів, низький тепловий вплив і невелика пляма напилення, що дозволяє зменшити втрати напилюваного матеріалу, які виникають при напиленні на деталі малих розмірів.

Водночас серед сучасних даних приведених у вітчизняних і міжнародних літературних джерелах, стосовно мікроплазмового нанесення цирконію у вигляді дроту та встановлених залежностей впливу технологічних параметрів на процес формування біосумісних покриттів не було виявлено. Тому мікроплазмове нанесення цирконію у вигляді дроту, із його основними відмінностями, як матеріалу який має високу температуру плавлення (вище 1800 °C) та схильність до пірофорності при контакті з повітрям, потребує проведення відповідних комплексних досліджень по встановленню закономірностей впливу технологічних параметрів на процес його диспергування та формування покриття. Водночас отримані цирконієві покриття повинні бути досліджені на відповідність їх до таких, які володіють характеристиками біосумісності із достатнім показником міцності зчеплення з поверхнею основи та можливістю підвищення корозійної стійкості комерційним титановим імплантатам, які застосовуються в сучасній ортопедичній практиці.

Висновки до розділу 1:

1.1. Проведено аналіз сучасного стану проблеми біосумісності металів, які використовуються при виготовленні деталей ендопротезів, що був зроблений на основі публікацій представлених, як у відкритих наукових джерелах інтернет-ресурсах, так і науково-технічній літературі. Встановлено, що найбільш поширені імплантати виготовлені із титанового сплаву ВТ6 не

відповідають повною мірою комплексним вимогам по біосумісності та потребують заміни матеріалу на більш біосумісний з метою підвищення строків їх експлуатування. З огляду проведеної інформації в літературних джерел виявлено, що цирконієві сплави мають вищу біосумісність ніж титановий сплав ВТ6, але є менш поширеним та має вищу вартість, тому пропонується їхнє застосування у вигляді нанесеного покриття на поверхнях імплантатів.

1.2. З аналізу літературних даних встановлено основні вимоги до покриттів, які сприяють процесам остеоінтеграції та забезпечують підвищення надійності фіксування імплантату в кістці завдяки розвиненого мікрорельєфу поверхневого шару із шорсткістю Ra майже 50 мкм, ступеню об'ємної пористості (від 15 % до 35 %) та розміру пор (від 50 мкм до 300 мкм) при товщині покриття (350 ± 150) мкм із можливою наявністю окремих вершин до (600 ± 100) мкм і міцністю зчеплення з основою понад 22 МПа.

1.3. Виявлено, що однією із причин асептичного розхитування імплантатів є ефект екранування напружень. Показано, що зміною об'ємної пористості та її розміру у сформованому покритті забезпечується керування його модулем пружності, що дозволяє зменшити ефект екранування напружень в зоні контакту кістка-імплантат.

1.4. Виявлено, що для отримання мікроплазмовим напиленням біосумісних цирконієвих покриттів потрібно встановити закономірності процесу розпилення цирконієвого дроту та дослідити формування з його покриттів, а отримані властивості покриттів вивчити на відповідність до підвищення біосумісності.

З проведеного аналізу була сформульована наступна мета даної роботи яка полягала у розробці 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 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.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ВИКОНАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І ДОСЛІДЖЕНЬ

ОБЛАДНАННЯ ТА МАТЕРІАЛИ

2.1 Обладнання та матеріали для мікроплазмового напилення біосумісних покриттів

Дослідження із встановлення залежності впливу технологічних факторів процесу мікроплазмового напилення на властивості біосумісних покриттів проводили на установці МПН-004. Установа МПН-004 дозволяє наносити, як із порошкових, так і у вигляді дроту матеріалів зносостійкі, корозійностійкі, теплозахисні, декоративні та біосумісні покриття. До складу установки МПН-004 (рис. 2.1) входить блок джерела живлення з панеллю керування – 1, блок управління витратами газу та швидкістю подачі дроту – 2, блок автономного охолодження – 3, мікроплазмотрон (МП-04) – 4, пристрій для подачі дроту (МПД-04) – 5, балон з газом – 6. Основні технічні характеристики установки МПН-004 показані в таблиці 2.1.

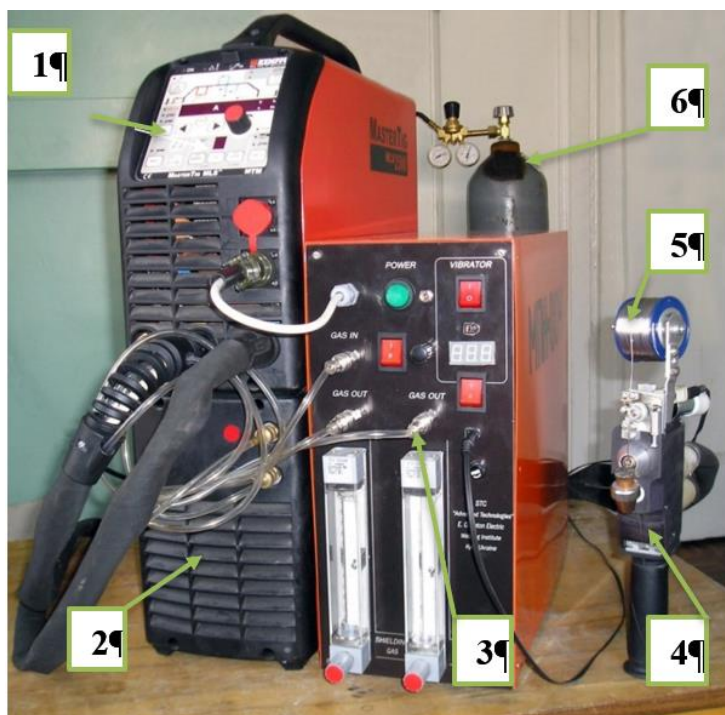


Рисунок 2.1 – Установа мікроплазмового напилення МПН-004

Таблиця 2.1 – Технічні характеристики установки МПН-004

| | |
|---|---|
| Потужність, кВт | до 3,0 |
| Сила струму, А | від 10 до 60 |
| Напруга, В | від 20 до 50 |
| Витратні гази: плазмоутворюючий, захисний | Аргон вищий або перший сорт ГОСТ 10157-79 |
| Витрата плазмоутворюючого газу, л/хв | від 0,5 до 5 |
| Витрата захисного газу, л/хв | від 2 до 10 |
| Продуктивність розпилення, кг/год | від 0,1 до 0,6 |
| Коефіцієнт використання матеріалу, % | від 0,4 до 0,95 |
| Діаметр розпилюваного дроту, мм | від 0,2 до 0,4 |
| Вага мікроплазмотрону, кг | 2,5 |
| Циркуляція охолоджувальної рідини (води) через мікроплазмотрон, л/ хв | 2 |
| Рівень шуму, дБ | від 30 до 50 |
| Габарити мікроплазмотрона з механізмом подачі дроту, мм | 180×40×240 |
| Габарити установки, мм | 500×360×650 |
| Вага установки, кг | 44 |

Примітка. Для формування мікроплазмового струменю застосовується сопло діаметром 1 мм.

Особливою відмінністю установки мікроплазмового напилення МПН-004 від комерційних плазмових установок – унікальна запатентована конструкція мікроплазмотрона, розроблена науковими працівниками Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона [137] із зовнішнім анодом, що забезпечує можливість введення напилюваного матеріалу у високотемпературну область мікроплазмового струменя, яким є дуговий проміжок перед анодною плямою. Принципова технологічна схема процесу МПН покриттів мікроплазмотроном із виносним зовнішнім анодом показана на рисунку 2.2.

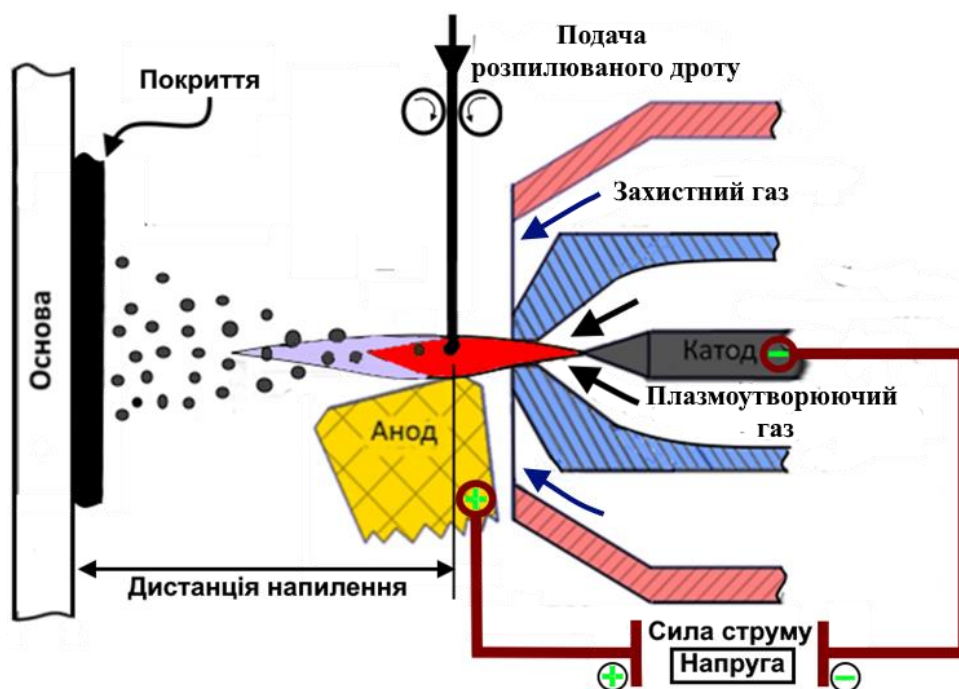


Рисунок 2.2 – Схема процесу мікроплазмового нанесення покриття із застосуванням зовнішнього анода

Така конструкція забезпечує нагрівання та плавлення напилюваного матеріалу з можливістю формування покриттів із тугоплавких металів таких як: вольфрам, тантал, цирконій, титан та широкого ряду оксидів. Розплавлення різновиду напилюваних матеріалів може відбуватися в аргоновому мікроплазмовому струмені, як в умовах ламінарного, так і турбулентного його витоку. Застосування співвісної подачі захисного газу обмежує підмішування повітря у мікроплазмовий струмінь в процесі напилення та обтискає і стабілізує його. Тепловміст мікроплазмового струменя регулюється зміною сили струму електричної дуги, витратою плазмоутворюючого газу, а також вибором відповідного дугового проміжку за допомогою зміни відстані між катодом і анод внаслідок чого змінюється напруга на дузі.

Мікроплазмотрон оснащений ручкою, яка приєднується до нього за допомогою кріплення типу "ластівчин хвіст". Універсальність кріплення дозволяє використовувати його для напилення, як в ручному режимі, так і в механізованому при закріпленні на маніпуляторі. На верхній частині корпусу

МП-04 знаходиться притискний гвинт для закріплення та тримання пристроїв подачі матеріалів для розпилення, які можуть бути у вигляді порошку або дроту.

У випадку напilenня матеріалів у вигляді дроту використовується механізм подачі МПД-04 із кронштейном для закріплення котушки з дротом. Механізм МПД-04 обладнаний двигуном постійного струму та знижувальним редуктором із вихідним валом. На вихідному валу встановлені фрикційні ролики з механізмом їх притискання для розпилюваного матеріалу у вигляді дроту. Живлення МПД-04 здійснюється з окремого джерела постійного струму який забезпечує можливість регулювання вихідної напруги в межах від 3 В до 27 В, котра впливає на число обертів вихідного валу електродвигуна. В наслідок зміни число обертів вихідного валу електродвигуна відбувається регулювання швидкості подачі дроту від 0,5 м/хв до 7,5 м/хв.

Завдяки невеликим розмірам МПД-04 має не значну вагу, яка без дроту становить до 150 грам, що дозволяє його встановлювати на верхню частину корпусу мікроплазмотрона за допомогою притискного гвинта. Притискний гвинт забезпечує можливість повороту МПД-04, для забезпечення більш точного регулювання збігу дроту з віссю плазмового струменя. Крім того, завдяки передбаченій технологічній скобі в кріпленні МПД-04 забезпечується його переміщенню вздовж осі мікроплазмового струменя для зміни відстані від зрізу сопла до місця введення дроту в струмінь. В даному конструкційному виконанні МПН-004 розпилення дроту відбувається без прикладання до його електричного потенціалу, тобто дріт є електрично нейтральним. За таких умов плавлення відбувається шляхом теплообміну з мікроплазмовим струменем, який також диспергує його на частинки та переносить до основу при взаємодії з якою відбувається формування покриття.

Матеріалом для формування біосумісних покриттів на установці МПН-004 був дріт суцільного перетину марки Zr-сплаву КТЦ-110, хімічний склад якого приведений в таблиці 2.2, а фізико-механічні властивості в таблиці 2.3.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад Zr-дроту згідно ТУ 95.166-83

| Марка | Zr | Nb | Hf | Fe | Ca | O | Si | Ni | C | Cr |
|---------|--------|-------------------|------|------|------|---------------------|------|------|------|------|
| КТЦ-110 | основа | від 0,9 до 1,1 | 0,01 | 0,05 | 0,03 | від 0,11 до 0,14 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |

Таблиця 2.3 – Фізико-механічні властивості сплаву КТЦ-110 при T=20 °C

| Питома вага ρ , г/см ³ | Температура плавлення $T_{пл}$, °C | Поверхневий натяг розплаву σ , Дж/м ² | Питома теплоємність C_p , кДж/(кг·K) | Теплота плавлення λ , кДж/кг | Модуль пружності E, ГПа |
|---|--|--|---|---|----------------------------|
| 6,506 | 1855 | 1,46 | 0,291 | 150,2 | 94 |

Цирконієві покриття отримували на зразках із титанового сплаву марки ВТ6 (ГОСТ 19897–74) та аустенітної нержавіючої сталі AISI 316L (ISO 5832-9). Для покращення міцності зчеплення покриття з поверхнею зразків перед його нанесенням було проведено формування шорсткості шляхом газоабразивної обробки, режим якої (табл. 2.4) обрано з огляду на матеріал зразків [136]. Як абразив використовувався електрокорунд нормальний марки 25AF-30 (згідно ГОСТу 28818-90).

Після газоабразивної обробки зразки під нанесення покриття піддавались ультразвуковому очищенню поверхні в середовищі ізопропілового спирту протягом 15 хв. Покриття наносилися на поверхні зразків не більше як через дві години після проведення описаної вище підготовки.

Таблиця 2.4 – Параметри режиму газоабразивної обробки поверхонь зразків основ

| | |
|--|------------------|
| Тиск стисненого повітря, МПа | від 0,5 до 0,6 |
| Дистанція від зрізу сопла до оброблюваної поверхні, мм | від 80 до 100 |
| Кут атаки оброблюваної поверхні, град | 90 |
| Лінійна швидкість пересування пістолета, мм/хв | від 250 до 600 |
| Час обробки, хв | від 0,10 до 0,12 |

2.2 Методика дослідження характеристик диспергованих частинок із дроту в мікроплазмовому потоці та при формуванні покриттів

2.2.1 Дослідження розміру і швидкості руху диспергованих частинок

Відмінною особливістю плазмового напилення із дроту від напилення із порошкових матеріалів полягає в тому, що гранулометричний склад матеріалу, який розпилюється, формується в процесі диспергування дроту в струмені плазми. В процесі диспергування дроту формуються краплі розплаву на його торці з наступним їх відривом та рухом в потоці мікроплазмового струменя. Водночас, від розміру та форми диспергованих частинок буде залежати їхня швидкість руху в струмені та кількість перенесеного об'єму розплаву матеріалу.

Геометричний розмір диспергованих частинок, що утворюються при розпиленні Zr-дроту, визначали на основі отриманих продуктів диспергації вловлених у водяну ванну розміром 500 мм × 500 мм × 200 мм, яку встановлювали під мікроплазмовий струмені розпилюваного матеріалу. Після збору та висушування диспергованих частинок Zr-дроту, проводили аналіз їхнього зовнішнього вигляду. Для цього досліджували диспергуванні частинки на скануючому електронному мікроскопі (СЕМ) SEM 515 (Philips, Нідерланди) із отриманням їхнього зображення в режимі вторинних електронів при високому вакууму при напрузі що прискорює промінь електронного пучка 20 кВ. Цифрові зображення диспергованих частинок, отримані на електронному мікроскопі, обробляли в середовищі програмного забезпечення Image-Pro Plus (Media Cybernetics, США) де проводили визначення їх розмірів, із наступним числовим підрахунком для встановлення середнього розміру відповідно для кожного режиму розпилення.

Швидкість руху диспергованих частинок в потоці мікроплазмового струменя визначали за допомогою розробленої експериментально-

розрахункової методики, яка полягала в отриманні серії фотознімків (не менше ніж 80 кадрів) треків диспергованих частинок з часом експозиції від 250 мкс до 1000 мкс. Тривалість спостереження становила 15 секунд. За рухом диспергованих частинок в потоці мікроплазмового струменя на ділянці 150 мм від зрізу сопла спостерігали з використанням цифрової камери асА1300-200um (Basler, Німеччина, табл. 2.5), яка розміщувалась на штативі в камері для розпилення (рис. 2.3).

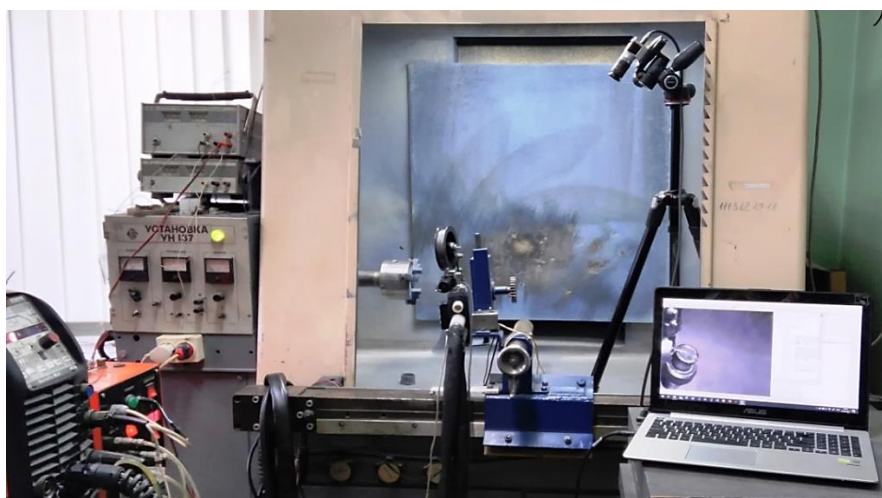


Рисунок 2.3 – Експериментальний стенд для дослідження швидкості руху диспергованих частинок

Таблиця 2.5 – Технічні характеристики цифрової камери асА1300-200um

| | |
|------------------------------|---------------------------|
| Сенсор | Python 1300 |
| Тип затвора та сенсора | Global Shutter (CMOS) |
| Формат та розмір сенсора | 1/2" 6,1 мм × 4,9 мм |
| Роздільна здатність, (Г × В) | 1280 піхель × 1024 піхель |
| Розширення | 1,3 МР |
| Розмір пікселя, (Г × В) | 4,8 мкм × 4,8 мкм |
| Частота кадрів | 203 fps |

Отримані серії зображень треків диспергованих частинок обробляли з використанням програмного забезпечення ImageJ (НІН, США), в якому проводили перетворення зображень для аналізу треків, з отриманням

відповідного масиву статистичних даних їх довжини. Чим вища швидкість руху частинок, тим більша довжина треків на зображеннях. На основі даних про оптичне збільшення відеосистеми, розміру ділянки на якій спостерігається рух частинок, часу експозиції та довжини треку, можна розрахувати швидкість руху окремої частинки. З урахуванням вище описаного, проводилась обробка отриманого масиву даних на кількість треків диспергованих частинок що збігаються та на основі аналізу швидкостей усіх зареєстрованих частинок за весь час встановлювали їхні середні швидкості руху в умовах мікроплазмового струменя в залежності від режиму розпилення.

2.2.2 Дослідження частинок напилюваного матеріалу після зіткнення їх з основою (сплет-тест)

Для визначення передумови формування можливої структури покриття було проведено дослідження з визначення стану частинок напилюваного матеріалу в момент зіткнення з основою, із використанням методу сплет-тесту [138, 139]. Сплет - окрема частка розпиленого матеріалу, яка zdeформувалася при контакті із поверхнею основи та закріпилася на ній.

Сплети розпиленних частинок отримували за допомогою переміщення полірованих титанових пластин розміром 15 мм × 15 мм × 2 мм, в площині перпендикулярній осі мікроплазмового струменя в процесі розпилення дроту. Закріплені поодинокі дисперговані частинки із дроту (сплети) на титанових пластинах, досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа SEM 515 (Philips, Нідерланди) при напрузі що прискорює електронний промінь 20 кВ, в режимі високого вакууму застосовуючи зворотній детектор електронів. Отримані сплети візуально аналізували та класифікували за зовнішнім виглядом в залежності від режиму напилення. З аналізу зовнішнього вигляду сплетів по їхньому деформуванню оцінювали їх температурний стан і швидкість руху частинок перед зіткненням з основою,

що дозволило охарактеризувати особливості процесу формування морфології та структури покриття.

2.3 Методика дослідження коефіцієнта втрат напилюваного матеріалу та аналізу фігури металізації

Одним з основних показників економічної ефективності процесу згідно з яким проводять оптимізацію по нанесенню покриттів методом плазмового напилення є коефіцієнт використання матеріалу (КВМ). Даний коефіцієнт визначається через відношення маси напиленого покриття до маси напилюваного матеріалу поданого в плазмовий струмінь. КВМ можливо описати такими основними факторами втрат матеріалу які виникають внаслідок розбризкування, випаровування та відскоку напилюваного матеріалу. Втрати матеріалу пов'язані через перевищення розміру плями напилення деталі яка напилюється, що характерно при нанесенні покриттів на малорозмірні імплантати, можуть бути визначені як втратами із-за геометричного фактору (ГФ).

Дослідження впливу параметрів режиму МПН на КВМ проводили згідно з наступною методикою. Перед напиленням на аналітичних вагах ВЛР-200 (ГОСМЕТР, Росія) з точністю до 10^{-5} г визначали масу зразка без покриття. Після чого протягом 10 секунд проводили напилення покриття при нерухомому положенні мікроплазмотрона на плоскі титанові зразки розміром 30 мм × 30 мм × 1,3 мм. Масу нанесеного покриття ($m_{\text{покр}}$) розраховували як різницю мас зразка з покриттям після напилення та до напилення. Масу поданого дроту визначали перед кожним експериментом зважуванням його відрізка поданого механізмом МПД-04 за 10 секунд. КВМ визначали за допомогою формули

$$\text{КВМ}(\%) = \frac{m_{\text{покр}}}{m_{\text{др}}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

де $m_{\text{покр}}$ – маса покриття, (г); $m_{\text{др}}$ – маса поданого дроту, (г).

Оцінку втрат матеріалу пов'язаних з ГФ проводили за наступною методикою. Протягом 10 секунд при не рухомому положенні мікроплазмотрона на плоскі титанові зразки розміром $30 \text{ мм} \times 30 \text{ мм} \times 1,3 \text{ мм}$, отримували фігури металізації, які характеризували розподіл об'єму матеріалу покриття в плямі напилення. Для кожного режиму отримували не менше 5 фігур металізації та застосовували стандартну статистичну обробку результатів вимірювань, розраховуючи середнє значення експериментально виміряної ширини, та висоти плями напилення для подальшого її аналізу (рис. 2.4).

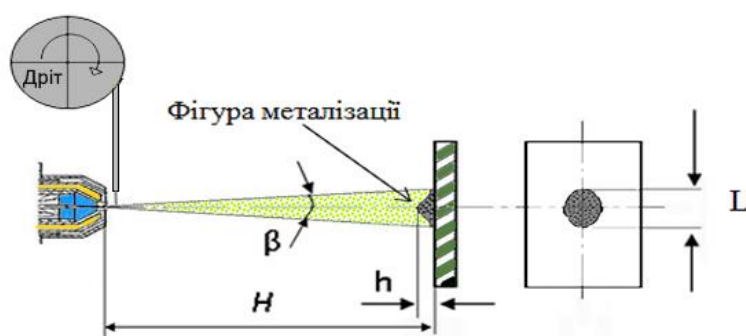


Рисунок 2.4 – Схема дослідження фігури металізації: L – ширина та h – висота плями напилення, H – дистанція напилення, β – кут розкриття струменя матеріалу

На рисунку 2.5 схематично показано як виникають втрати матеріалу пов'язані з ГФ, а також показані площі фігур металізації: загальна ($S_{\text{втрати+покриття}}$) і обмежена розміром деталі ($S_{\text{покриття}}$), на яку напилюють покриття.

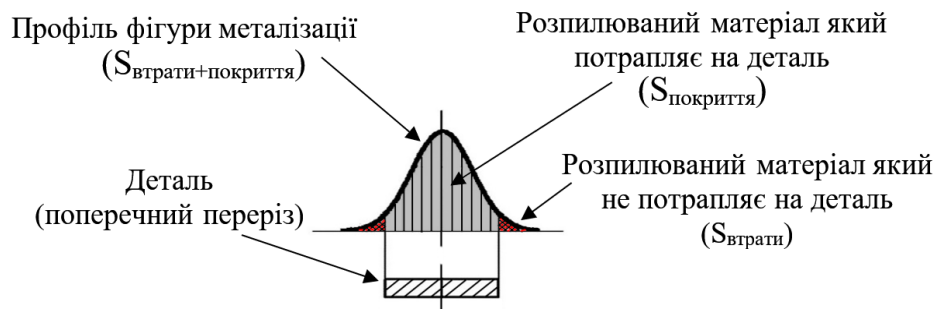


Рисунок 2.5 – Схема пояснення втрат розпилюваного матеріалу пов'язаних з ГФ

За допомогою цифрового фотоапарата C-460 ZOOM (Olympus, Японія) проводили макрофотографування профілів фігур металізації. Обробляючи отримані зображення визначали координати не менше 20 точок лінії, що утворювали профіль фігури металізації. За цими координатами із застосуванням програмного забезпечення MathCad (Parametric Technology Corporation, США) будували фігури металізації та визначали функцію нормального розподілу Гауса (формула 2.2) яка описувала їх і за нею розрахунковим шляхом встановлювали площі фігур металізації [140]

$$y = y_0 \cdot e^{-kx^2} \quad (2.2)$$

де y_0 – висота фігур металізації, (мм); k – коефіцієнт дисперсії; x – профіль фігури металізації.

З отриманих даних розмірів фігур металізації розраховували за допомогою формули 2.3 такий параметр як кут розкриття плазмового струменя

$$\beta = 0,5 \cdot \arctg\left(\frac{L}{2 \cdot H}\right) \quad (2.3)$$

де L – ширина плями напилення, (мм); H – дистанція напилення, (мм).

Розрахункові втрати матеріалу пов'язаних з ГФ визначали як

$$\text{ГФ (\%)} = (1 - S_{\text{покрття}} / S_{\text{(втрати+покрття)}}) 100. \quad (2.4)$$

Визначення рівномірності нанесення товщини покриття проводили відносно кроку напилення T , який характеризував хвилястість покриття утворену в результаті накладення одиничних валиків фігури металізації (рис. 2.6, а), щодо напилюваної поверхні в процесі лінійного переміщення плями напилюваного матеріалу (рис. 2.6, б) [141].

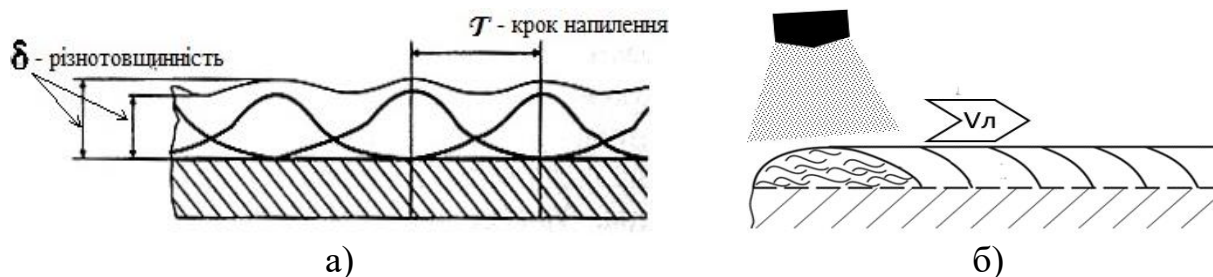


Рисунок 2.6 – Схема напilenня для забезпечення рівномірної товщини покриття [141]

Відомо [141], що у разі газотермічного напilenня найкраща рівномірність покриття досягається за умови кроку напilenня

$$T \leq 1,4 \cdot r. \quad (2.5)$$

Лінійну швидкість переміщення $V_{\text{л}}$ плями напилюваного матеріалу розраховували за допомогою формули (2.6)

$$V_{\text{л}} = \frac{G_{\text{д}} \cdot \text{КВМ}}{\delta \cdot S_{\text{пок}} \cdot r \cdot \sqrt{\pi}}, \quad (2.6)$$

де $G_{\text{д}}$ – розхід дроту, (г/хв); КВМ – коефіцієнт використання напилюваного матеріалу, (%); δ – товщина шару покриття (висота фігури металізації) при одиничному проході, (м); $S_{\text{пок}}$ – щільність (напилюваного матеріалу) шару покриття, (кг/м³); r – радіус розсіювання напилюваного матеріалу = $L/4$ (де L – ширина плями металізації), (м).

2.4 Методика дослідження властивостей покриттів

2.4.1 Дослідження морфології та структури покриттів

Дослідження покриттів проводили згідно з комплексною методикою яка включала стадію отримання покриттів товщиною (600 ± 200) мкм на плоских

поверхнях титанових зразків розміром 15 мм × 15 мм × 2 мм та їх поперечного відрізання. Відрізанні зразки з покриттям розміщували в циліндричній оправці, встановлюючи їх вертикально поперечним зрізом на рівній поверхні із наступним додаванням самотвердіючої пластмаси Протакрил М (Стома, Україна) для закріплення. Після затвердіння пластмаси із досліджуваними покриттями виконували механічну обробку шліфуванням, з використанням різної зернистості від P400 до P1200 вологостійкого шліфувального паперу на основі SiC (Klingspor, Німеччина). Остаточне полірування поперечного зрізу зразка з покриттям проводили на вовняному сукні із додаванням алмазної суспензії DiaDuo (Struers, США) з розміром алмазних включень до 3 мкм, для отримання шліфа зразка з нанесеним покриттям.

Дослідження структури та оцінку товщини покриття проводили за допомогою металографічного мікроскопа BX-51 (OLYMPUS, Японія). Морфологію поверхні покриття аналізували на основі отриманих зображень на СМЕ JSM-6390LV (JEOL, Японія). Зображення були отримані за напруги що прискорює промінь 20 кВ в режимі низького вакууму за допомогою зворотного детектора електронів.

Шорсткість поверхонь покриттів і їх профілі із розмірами впадин та виступів вимірювали за допомогою 3D конфокального лазерного скануючого мікроскопа Keyence VK-X1000 (Mechelen, Бельгія). Середнє арифметичне відхилення профілю шорсткості поверхні R_a розраховували за площею поверхні 10 x 10 мм² з роздільною здатністю 5 нм в напрямку осі z відповідно до ISO 25178-2:2021 [142].

Для якісного і кількісного аналізу вмісту пористості в покриттях застосовували оптичну методику (метод аналізу зображення) [143]. Отримані зображення полірованих перерізів покриттів вивчали на вміст пористості відповідно до ASTM E2109-01 (2014) [144]. Цифрове зображення полірованих перерізів покриттів обробляли в програмі Image-Pro Plus (Media Cybernetics, США), яка дозволяє вимірювати вміст пористості виділяючи включення, що

відрізняються за кольором та яскравістю за якими визначалося їх процентне співвідношення до площі шліфа з покриттям.

2.4.2 Дослідження модуля пружності покриттів

За умов пружного деформування для визначення фізико-механічних властивостей покриттів на підкладці використовують методи вимірювання шляхом випробувань на розтяг-стиск, а також на згинання [145]. Однак з урахуванням розподілу залишкових напружень в покриттях плазмового напилення, їхню крихкість та малопластичність найбільш доцільними є випробування на згинання [146, 147]. Методики, що застосовуються на сьогодні із застосуванням розрахунку фізико-механічних властивостей згинанням зразка основи разом з покриттям не дозволяють визначити модуль пружності покриття при згинанні у явній формі [148, 149]. Тому для цього було доопрацьовано існуючу методику для визначення модуля пружності покриттів без відокремлення їх від поверхні зразка основи.

Згинальну жорсткість B_x перерізу зразка з покриттям відносно головної осі x , яка проходить через зведений центр ваги зразка, визначали через жорсткість відносно паралельної осі x_1 , на якій лежить основа перерізу, за формулою [150]

$$B_x = B_{x1} - a_y^2 \cdot A, \quad (2.7)$$

де a_y – відстань між осями x та x_1 (див. рис. 2.7); A – жорсткість перерізу при розтягу-стиску.

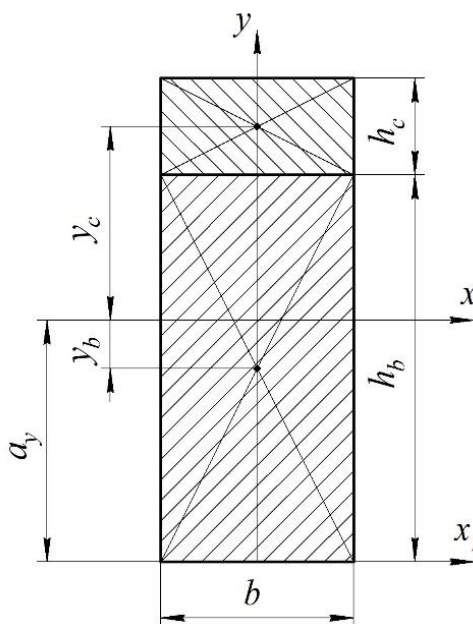


Рисунок 2.7 – Умовне зображення перерізу зразка з покриттям для випробувань на згинання: b – ширина основи; h_b – товщина основи; h_c – товщина покриття; y_b та y_c – відстані від центрів ваги перерізів зразка основи та покриття відповідно до зведеного центру ваги перерізу зразка

Згинальну жорсткість відносно осі x_1 визначимо за формулою

$$B_{x_1} = E_b \int_0^{h_b} b \cdot y^2 dy + E_c \int_{h_b}^{h_b+h_c} b \cdot y^2 dy = \frac{1}{3} b \cdot E_b \cdot h_b^3 + \frac{1}{3} b \cdot E_c \left[(h_b + h_c)^3 - h_b^3 \right], \quad (2.8)$$

а жорсткість перерізу при розтягу – за формулою [150]

$$A = E_b \cdot b \cdot h_b + E_c \cdot b \cdot h_c. \quad (2.9)$$

Оскільки вісь x є головною, a_y є координатою зведеного центру ваги перерізу відносно осі x_1 , яка визначається за формулою

$$a_y = \frac{S_{x1}^*}{A} = \frac{E_b \int_0^{h_b} b \cdot y dy + E_c \int_{h_b}^{h_b+h_c} b \cdot y dy}{E_b \cdot b \cdot h_b + E_c \cdot b \cdot h_c} = \frac{\frac{1}{2} b \cdot E_b \cdot h_b^2 + \frac{1}{2} b \cdot E_c \left[(h_b + h_c)^2 - h_b^2 \right]}{E_b \cdot b \cdot h_b + E_c \cdot b \cdot h_c}, \quad (2.10)$$

де S_{x1}^* – зведений статичний момент перерізу відносно осі x_1 , який можна знайти так само як і геометричний статичний момент площі S_{x1} надавши кожному елементу площі ваговий коефіцієнт у вигляді величини модуля пружності у відповідній точці перерізу.

Підставивши (2.9)-(2.11) у (2.8) після перетворень отримаємо формулу для визначення згинальної жорсткості

$$B_x = \frac{b \left(E_b^2 \cdot h_b^4 + 4E_b \cdot E_c \cdot h_b^3 \cdot h_c + 6E_b \cdot E_c \cdot h_b^2 \cdot h_c^2 + 4E_b \cdot E_c \cdot h_b \cdot h_c^3 + E_c^2 \cdot h_c^4 \right)}{12(E_b \cdot h_b + E_c \cdot h_c)}. \quad (2.11)$$

У випадку однорідного матеріалу ($E_b = E_c = E$) формула (2.11) набуде вигляду

$$B_x = E \frac{b \cdot (h_b + h_c)^3}{12} = E \frac{b \cdot h^3}{12}. \quad (2.12)$$

Враховуючи що осьовий момент інерції прямокутного перерізу визначається за формулою [151]

$$J_x = \frac{b \cdot h^3}{12}, \quad (2.13)$$

отримаємо формулу для визначення згинальної жорсткості перерізу з постійним модулем пружності з роботи [150]

$$B_x = E \cdot J_x, \quad (2.14)$$

чим підтверджується правильність отриманої вище формули (2.11) для згинальної жорсткості двошарового перерізу.

Шляхом перетворень формули (2.11) одержали рівняння

$$h_c^4 \cdot E_c^2 + 2h_c \left[E_b \cdot h_b \left(2h_b^2 + 3h_b \cdot h_c + 2h_c^2 \right) - \frac{6B_x}{b} \right] E_c + E_b^2 \cdot h_b^4 - 12 \frac{B_x}{b} E_b \cdot h_b = 0,$$

вирішуючи яке відносно модуля пружності покриття, отримали

$$E_c = \frac{1}{h_c^3} \left[\frac{6B_x}{b} - E_b \cdot h_b \left(2h_b^2 + 3h_b \cdot h_c + 2h_c^2 \right) \right] + \frac{1}{h_c^3} \sqrt{\left(E_b \cdot h_b \left(2h_b^2 + 3h_b \cdot h_c + 2h_c^2 \right) - \frac{6B_x}{b} \right)^2 - E_b^2 \cdot h_b^4 \cdot h_c^2 + 12 \frac{B_x}{b} E_b \cdot h_b \cdot h_c^2}. \quad (2.15)$$

З використанням формули (2.15) визначали модуль пружності окремого шару (покриття) через відомий модуль пружності іншого шару (основи), розміри поперечного перерізу шарів та згинальну жорсткість двошарового зразка, яку встановлювали експериментально.

Згинальну жорсткість двошарового зразка (основа-покриття) визначали експериментально при статичному згинанні на двох опорах (рис. 2.8) та обчисленні шуканого значення в діапазоні пропорційності отриманої діаграми згину. Відстань між опорами в усіх випадках дослідження становила $l = 35$ мм.

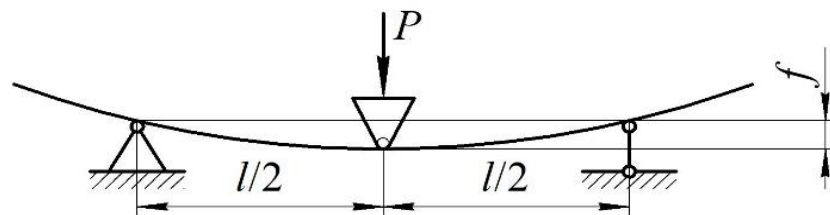


Рисунок 2.8 – Схема навантаження зразка при трьохточковому згинанні

Випробуванню піддавалися титанові зразки (основи) в кількості 18 штук із розмірами по довжині $L = (50 \pm 3)$ мм, ширині $b = (10,08 \pm 0,05)$ мм та товщині $h_b = (1,96 \pm 0,04)$ мм на яких були попередньо нанесені покриття.

Дослідження проводили на універсальній розривній машині 2054 Р-5 (НПК ТехМаш, Росія) з модернізованими засобами фіксації зусиль та деформацій, пристосованих для вимірювання малих пружних деформацій, оснащених оправкою для випробувань на трьохточкове згинання (рис. 2.9, а) блоку для запису діаграм згину зі збереженням даних у цифровому форматі (рис. 2.9, б).

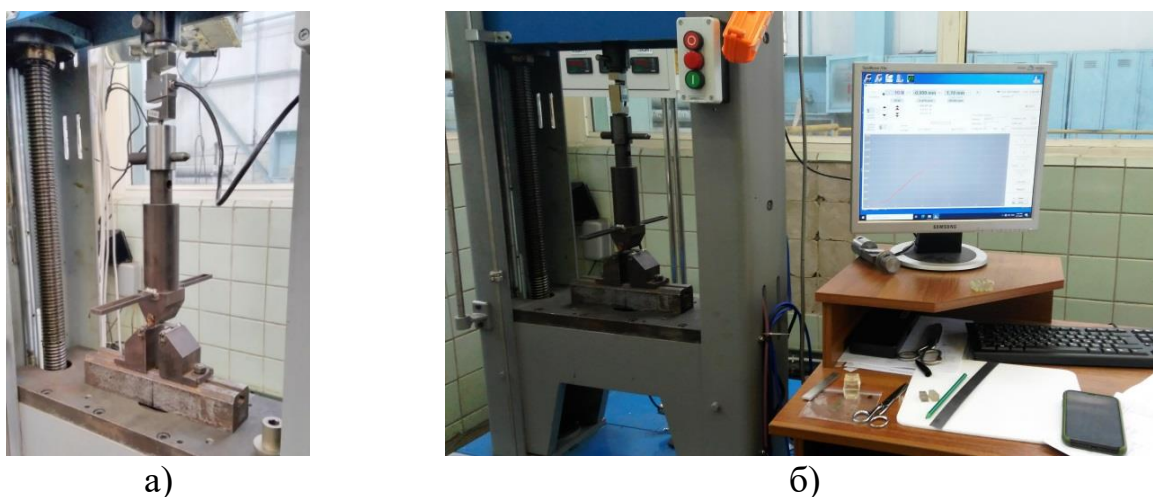


Рисунок 2.9 – Експериментальний комплекс 2054 Р-5: а) – оправка для випробувань на трьохточкове згинання; б) – блок управління

За діаграмою кривої згину в діапазоні пропорційності визначалися два значення навантаження (P_1 та P_2) і викликані ними прогини (f_1 та f_2). Модуль пружності зразка (основи) E_b при трьохточковому згинанні розраховували за формулою [152]

$$E_b = \frac{l^3(P_2 - P_1)}{4b \cdot h^3(f_2 - f_1)} = \frac{l^3(P_2 - P_1)}{4b \cdot (h_b + h_c)^3(f_2 - f_1)}, \quad (2.16)$$

де l – відстань між опорами.

Підставляючи (2.12) в (2.16), отримували згинальну жорсткість двошарового зразка (основа-покриття)

$$B_x = E_b \frac{b(h_b+h_c)^3}{12} = \frac{l^3(P_2-P_1)}{48(f_2-f_1)}. \quad (2.17)$$

Функціональний зв'язок між пористістю в покриттях та їх модулем пружності встановлювали шляхом побудови кривих лінійної регресії методом найменших квадратів.

2.4.3 Дослідження міцності зчеплення покриттів з основою

Міцність зчеплення покриття з основою є однією із найважливіших критеріїв яка визначає сферу застосування та експлуатаційні характеристики покриття, особливо в тому випадку якщо покритий виріб виступає в ролі конструкції, що несе основне навантаження. В дослідницькій практиці з визначення міцності зчеплення газотермічних покриттів з основою застосовують метод статичного одновісного розтягу згідно ASTM C633-13(2021) [156].

Методика дослідження полягає у вимірюванні прикладеного навантаження розтягу по нормалі до площі поверхні покриття, яке нанесене на торець циліндричного зразка основи, з відривом його через приклеєний до зовнішньої поверхні покриття аналогічний контрольний зразок без покриття (рис. 2.10).

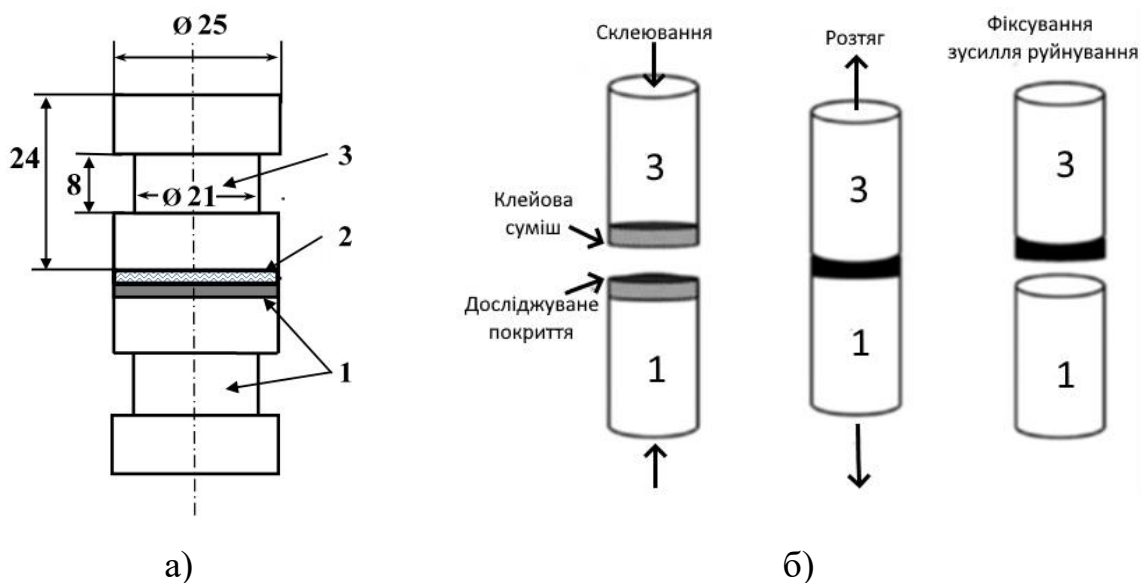


Рисунок 2.10 – Схематичне зображення склеювання зразків (а) та зображення методики (б) для визначення міцності зчеплення покриття з основою при відриву: 1 – зразок з досліджуваним покриттям на його торці; 2 - шар клею; 3 - контрольний зразок

Для цього на торцеву поверхню циліндричних зразків із титанового сплаву марки ВТ6 (рис. 2.10, а), які попередньо піддавались газоабразивній обробці та знежиренню, наносили покриття. Кількість досліджуваних зразків з покриттям була не менше 5 шт. Зразки із покриттям склеювали з контрольними зразками використовуючи клей марки ВК-9 (Хімпром, Україна) і фіксували нерухомо з зусиллям стискання 0,01 МПа при температурі 60 °С та витримували в таких умовах для повної полімеризації клею не менше 1 години.

Випробування на розтяг кожного комплекту склеєних збірок зразків проводили на універсальній механічній машині 2054 Р-5 (рис. 2.11, а) при однаковій швидкості навантаження 2 мм/хв. Для фіксування склеєних збірок зразків з покриттям в розривній машині використовували оснастку із шарнірним з'єднанням (рис. 2.11, б). Дана конструкція оснастки дозволяє забезпечити більш однорідний напружено-деформований стан матеріалів в зоні контакту покриття з основою прикладеного навантаження розтягу по нормалі до межі розділу покриття - основа.

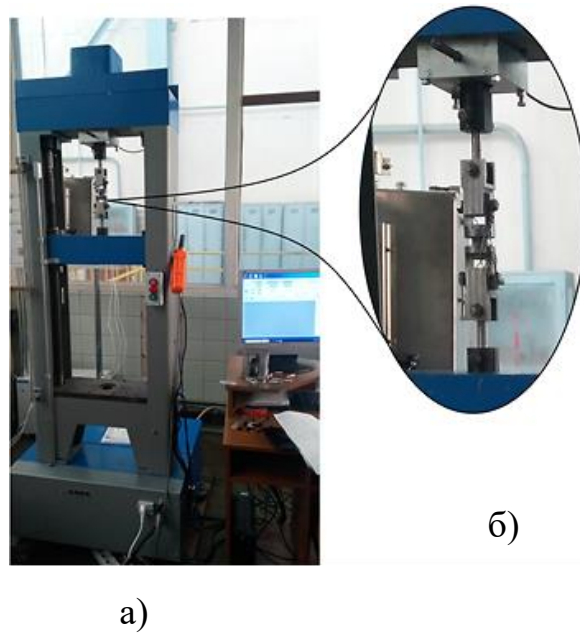


Рисунок 2.11 – Універсальний комплекс 2054 P-5 для механічних випробувань (а) із закріпленою оснасткою та склеєними досліджуваними зразками (б)

Після руйнування збірок склеєних зразків, фіксували показники навантаження розтягу та розраховували міцність зчеплення покриттів з основою $\sigma_{зч}$ через відношення прикладеної сили навантаження до одиниці площі поверхні зразка з покриттям згідно формули (2.18),

$$\sigma_{зч} = \frac{4 \cdot P}{\pi \cdot D^2} \quad (2.18)$$

де P – максимальне значення прикладеного навантаження розтягу, (Н); D – діаметр зразка, (м).

З отриманих результатів розрахунків згідно з формулою 2.19 визначали середнє значення показника міцності зчеплення покриття з основою на розрив за формулою 2.19

$$\overline{\sigma_{зч}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sigma_{i зч} \quad (2.19)$$

де n – кількість досліджених зразків; $\sigma_{i_{зч}}$ – значення міцності значення розраховані згідно з формулою (2.18).

Зони розриву склеєних зразків оцінювали візуально із встановленням характеру руйнування (покриття-основа, руйнування в об'ємі покриття) на основі яких робили остаточний висновок про міцність зчеплення покриття з основою.

2.4.4 Дослідження показників корозійної стійкості покриттів

Корозійну стійкість покриттів, отриманих на зразках з аустенітної нержавіючої сталі 316L розміром 20 мм × 15 мм × 2 мм досліджували із використанням комплексної методики. Електрохімічні властивості були встановлені за допомогою потенціодинамічного методу реєструванням анодної поляризаційної кривої відповідно до стандарту PN ISO 17475: 2010. Випробувальний стенд складався з потенціостата Atlas 0531 EU (Atlas-Sollich, Польща) та типової триелектродної системи з платиновим дротом Pt (допоміжний електрод), електродом хлориду срібла (Ag/AgCl - електрод порівняння) та випробуваного зразка (робочий анодний електрод). Дослідження потенціалу розімкнутого ланцюга (E_{OCP}) контролювали на протязі часу 1 години. Випробування на корозію починали від початкового потенціалу до виконання однієї з умов експерименту: коли потенціал досягав 2 В або при густині струму 1 мА/см² та коливаннях кривих від - 1 В до + 1 В із швидкістю сканування 1 мВ/с. На основі записаних кривих визначали параметри, що характеризували стійкість покриттів до корозії, які включали потенціал корозійної стійкості ($E_{кор}$), потенціал транспасивації або потенціал пробою (E_n), потенціал репасивації (E_p), поляризаційний опір (R_n), густина струму корозії (i_k), компоненти Тафеля анодного (b_a) та катодного (b_c) нахилу поляризаційної кривої. Вплив пористості покриттів на корозійну стійкість та коефіцієнти Тафеля розраховували з використанням рівняння (2.20) [153]

$$П = \left(\frac{R_o}{R_n} \right) \cdot 10 \frac{|\Delta E_i=0|}{b_a} \quad (2.20)$$

де $П$ – пористість (%); R_o – поляризаційний опір основи, ($316L = 27 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$); R_n – поляризаційний опір покриття, ($\text{кОм} \cdot \text{см}^2$); $\Delta E_i = 0$ – різниця корозійних потенціалів покриття - зразка основи, ($E_{кор} 316L = -285 \text{ мВ}$); b_a – коефіцієнт анодного нахилу поляризаційної кривої зразка основи, ($316L = 18 \text{ мВ}$).

Оцінку ефективності корозійного захисну поверхневого шару покриттів ($П_e$), розраховували за формулою (2.21) [154]:

$$П_e (\%) = \left(1 - \frac{i_{кп}}{i_{кo}} \right) \cdot 100 \quad (2.21)$$

де, $i_{кп}$ – густина струму корозії покриття, ($\text{мкА}/\text{см}^2$), $i_{кo}$ – густина струму корозії зразка основи, ($316L = 0,18 \text{ мкА}/\text{см}^2$).

Для моделювання умов що відтворюють організм людини, потенціодинамічні випробування проводили в розчині Рінгера ($\text{NaCl} - 8,6 \text{ г}/\text{см}^3$; $\text{КСl} - 0,3 \text{ г}/\text{см}^3$; ($\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) – $0,33 \text{ г}/\text{см}^3$) із нейтральним $\text{pH} = 7,4$, котрий подібний хімічному складу плазми в людській крові [155]. Температуру розчину Рінгера для досліджень встановлювали $37 \text{ }^\circ\text{C}$, яка відповідала температурі тіла людини.

2.5 Методика планування експериментів

Процес напилення покриття потребує відстежування та встановлення основних технологічних чинників впливу на його службові і якісні властивості такі як: різнотовщинність, щільність, однорідність і так далі. [157]. Поставлені задачі формування плазмових покриттів в сучасному плануванні експериментів вирішуються з використанням методу математичного планування [158]. Оптимальне планування експерименту передбачає одночасну зміну всіх

факторів, які впливають на процес, що дозволяє відразу встановити вагомість факторів і скоротити загальну кількість дослідів. Такий метод постановки дослідів називається методом багатофакторного математичного планування експерименту [159].

При плануванні експерименту під математичною моделлю розуміють рівняння, що зв'язує параметр оптимізації з факторами, а саме рівняння є функцією відгуку:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k).$$

Простішою моделлю є поліном першого ступеня

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \dots + b_kx_k. \quad (2.22)$$

Для отримання рівнянь регресії, що описують вплив різних параметрів МПН Zr-дроту на ключові характеристики процесу розпилення, формування та властивості покриттів була використана напіврепліка 2^{4-1} . Напіврепліка 2^{4-1} дозволяє встановити роздільний вплив чотирьох лінійних ефектів. Багатофакторний експеримент виконувався за допомогою матриці планування представлений в таблиці 2.6

Таблиця 2.6 – Матриця математичного планування, напіврепліка 2^{4-1}

| № дослідів | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | y |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | + | + | + | + | y_1 |
| 2 | + | + | - | - | y_2 |
| 3 | + | - | + | - | y_3 |
| 4 | + | - | - | + | y_4 |
| 5 | - | + | + | - | y_5 |
| 6 | - | + | - | + | y_6 |
| 7 | - | - | + | + | y_7 |
| 8 | - | - | - | - | y_8 |

В матриці планування використовують значення факторів з урахуванням їхнього значення: «+» – верхній рівень (максимальне значення); «-» – нижній рівень (мінімальне значення).

За результатами експерименту розраховувались вільні члени рівняння регресії b_0 (формула 2.23) та коефіцієнти регресії b_1, b_2, b_3, b_4 (формула 2.24) і записувалась регресійна залежність (формула 2.22).

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_n y_u \quad (2.23)$$

$$b_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{iu} y_u \quad (2.24)$$

де i – номер фактору; u – номер дослідів; n – число дослідів; x_{iu} – кодове значення i -го фактору в u -му досліді; y_u – значення параметра оптимізації в u -му досліді.

З урахуванням особливостей процесу розпилення матеріалів у вигляді дроту без прикладання електричного потенціалу необхідно розрахувати швидкість подачі дроту для його стабільного процесу диспергування. Швидкість подачі дроту встановлювали виходячи з того, що стабільний процес диспергування відбуватиметься за умови коли тиск створюваний мікроплазмовим струменем і маса розплаву металу у вигляді краплі утвореної на торці дроту, перевищуватиме силу поверхневого натягу розплаву металу. Тож стабільний процес диспергування дроту, введеного в мікроплазмовий струмінь, відбуватиметься за достатньої кількості теплоти ($G_{\text{п}}$), яку потрібно розрахувати. Водночас необхідна кількість теплоти струменя буде залежати від одиниці введеного об'єму розпилюваного матеріалу, його діаметра та теплофізичних властивостей, яку можна розраховувати за формулою 2.25 [161]

$$G_{\text{п}} = (C_p \cdot (T_{\text{п}} - T_0) + \lambda) \cdot \rho_{\text{др}} \cdot 0,01 \cdot \pi \cdot d_{\text{др}}^2 / 4 \quad (2.25)$$

де C_p – теплоємність розпилюваного матеріалу, (Дж/кг·К); $T_{\text{п}}$ – температура плавлення розпилюваного матеріалу, (К); T_0 – початкова температура дроту, (273 К); λ – теплота плавлення розпилюваного матеріалу, (Дж/кг); $\rho_{\text{др}}$ – щільність розпилюваного матеріалу, (кг/м³); $d_{\text{др}}$ – діаметр дроту, (м).

Розрахунок швидкості подачі дроту, при якій забезпечуватиметься його стабільне диспергування в мікроплазмовому струмені, проводився за формулою 2.26

$$V_{\text{др}} = \frac{\alpha \cdot F \cdot (T_{\text{с}} - T_{\text{др}})}{G_{\text{п}}} \quad (2.26)$$

де α – коефіцієнт теплопередачі; F – площа теплообміну дроту, (м²) $T_{\text{с}}$ – температура струменя, (К); $T_{\text{др}}$ – температура плавлення дроту, (К).

При мікроплазмовому напиленні зміна пористості покриття буде залежати від об'ємної частки рідкої фази та швидкості руху диспергованої частинки в момент її контакту з основою. У випадку з повністю розплавленими частинками, які матимуть достатню швидкість для деформації в дископодібну форму під час удару об напилювану поверхню, будуть утворюватися щільні структури з мінімальною пористістю. Оскільки об'ємна частка рідкої фази в частинках зростає з підвищенням температури мікроплазмового струменя, тож необхідно прагнути до його зменшення, внаслідок чого збільшиться кількість об'ємної пористості в покритті. Відомо, що температура мікроплазмового струменя визначається силою струму (I), напругою плазмової дуги, яка залежить від зміни відстані між анодом і катодом та витрати плазмоутворюючого газу ($Q_{\text{пл}}$). За такої умови зміна даних параметрів можлива тільки в певних межах. Також потрібно враховувати те, що витрата плазмоутворюючого газу впливає на характер витоку мікроплазмового струменя, який може бути як турбулентний, так і ламінарний, що у випадку ламінарного не задовольняє умовам стабільного процесу диспергування частинок із дроту і наданням їм достатньої швидкості для закріплення на

напилюваній поверхні. Тож на основі проведеного аналізу процесу формування пористих структур із дроту та попереднього накопиченого практичного досвіду по розпиленню дротів на установці МПН-004 [160, 161, 134] із можливістю управління процесом формування покриття досліджуваними технологічними праметрами МПН для розпилення Zr-дроту були обрані *сила струму* – I , А; *витрата плазмоутворюючого газу* – $Q_{пл}$, л/год; *дистанція напилення* – H , мм і *швидкість подачі дроту* – $V_{др}$, м/хв.

Висновки до розділу 2:

2.1. Для формування біосумісних покриттів методом мікроплазмового напилення, як матеріал був обраний дріт суцільного перетину із цирконієвого сплаву марки КТЦ-110, а для його розпилення обрано установку МПН-004. Постановка експериментів була проведена із застосуванням методу багатофакторного математичного планування. Незалежними факторами по дослідженню і встановленню взаємозв'язку між процесом формування покриття із цирконієвого дроту та основними параметрами режиму мікроплазмового напилення обрано силу струму (I , А), витрату плазмоутворюючого газу ($Q_{пл}$, л/год), дистанцію напилення (H , мм) та швидкість подачі дроту ($V_{др}$, м/хв).

2.2. Дослідження процесу формування та властивостей цирконієвих покриттів проводили як, із застосуванням стандартних методик металографічного, потенціодинамічного аналізу, відриву покриттів через прикладене до площі одновісного статичного навантаження розтягу, так і розроблених методик відповідно до спланованих досліджень, а саме: високошвидкісного відеофіксування для визначення швидкості руху диспергованих частинок в мікроплазмовому струмені та встановлення показників модуля пружності покриттів шляхом випробувань при статичному трьохточковому згинанні зразків у вигляді бруса прямокутного перерізу із покриттям.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ МІКРОПЛАЗМОВОГО СТРУМЕНЯ НА ДИСПЕРГУВАННЯ ЦИРКОНІЄВОГО ДРОТУ

3.1 Встановлення граничних значень параметрів режиму мікроплазмового напилення покриттів із забезпеченням стабільного процесу диспергування цирконієвого дроту

З аналізу експериментальних досліджень приведених в роботі [161] було встановлено, що стабільний процес розпилення титанового дроту мікроплазмовим струменем спостерігається при використанні дроту діаметром 0,3 мм. Оскільки відрив з торця дроту краплі розплаву плазмовим струменем визначається силою поверхневого натягу металу ($\sigma_{Zr} = 1,455 \text{ Дж/м}^2$; $\sigma_{Ti} = 1,558 \text{ Дж/м}^2$) і ці величини дуже близькі, тому для нанесення покриттів з Zr-сплаву марки КТЦ-110 також був використаний дріт діаметром 0,3 мм. Проведені розрахунки за формулами (2.25 та 2.26) для визначення стабільного процесу розпилення Zr-дроту діаметром 0,3 мм в умовах мікроплазмового струменя показали, що необхідно забезпечити кількість теплоти $G_{\Pi} \approx 3,2 \times 10^2 \text{ Дж}$ для плавлення 1 см довжини дроту, за умови його швидкості подачі 3,86 м/хв.

В результаті проведеного аналізу розрахованої швидкості подачі Zr-дроту, необхідної кількості теплоти мікроплазмового струменя, практичного досвіду в отриманні біосумісних покриттів на установці МПН-004 були визначені граничні значення параметрів режиму МПН (табл. 3.1), для дослідження їхнього впливу на процес формування біосумісних Zr-покриттів.

Таблиця 3.1 – 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 Н, мм | 120 | 40 |
| Швидкість подачі дроту $V_{др}$, м/хв | 4,8 | 2,9 |

Водночас було враховано що при силі струму нижче (16 А) та витраті плазмоутворюючого газу менше (160 л/год), кількості теплоти буде недостатньо для забезпечення процесу плавлення Zr-дроту діаметром 0,3 мм зі стабільним його диспергування [161]. Тому критерії граничних значень параметрів режиму підбиралися також з урахуванням можливості забезпечення процесу, як розпилення, так і формування покриття. На основі встановлених параметрів впливу МПН покриттів із Zr-дроту та їх граничних значень було сплановано матрицю по їхньому дослідженню, яка представлена в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Матриця для дослідження впливу параметрів режиму МПН біосумісного покриття із Zr-дроту

| № режиму | Сила струму I, А | Витрата плазмоутворюючого газу $Q_{пл}$, л/год | Дистанція напилення Н, мм | Швидкість подачі дроту $V_{др}$, 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 |

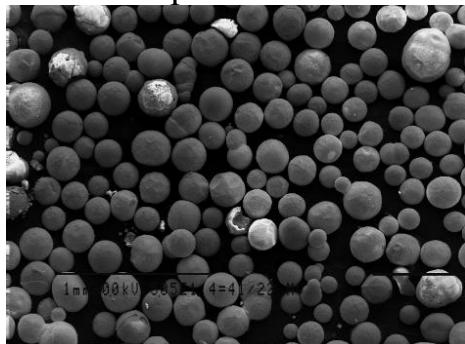
Примітка 1. Дистанція напилення, як параметр впливу на швидкість руху диспергованих частинок не враховувалась та була сталою 150 мм.

Примітка 2. При дослідженні коефіцієнта використання матеріалу та фігури металізації максимальне значення дистанції напилення становило (80 мм).

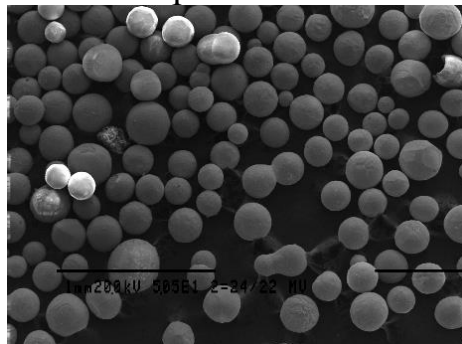
3.2 Дослідження впливу параметрів режиму мікроплазмового напилення на розмір та швидкість руху диспергованих частинок цирконієвого дроту

Дослідження геометричного розміру диспергованих частинок Zr-дроту в залежності від параметрів режиму МПН (табл. 3.2) було здійснено на основі зібраних продуктів розпилення (рис. 3.1).

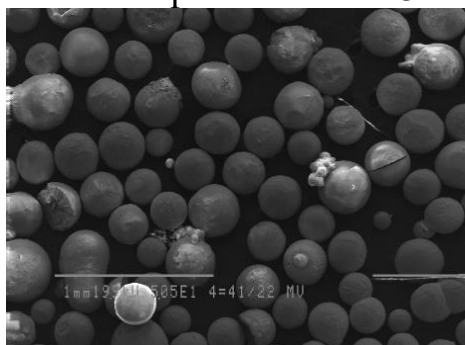
Режим розпилення №1


 $d_{\text{ср}} (128 \pm 3,6) \text{ мкм}$

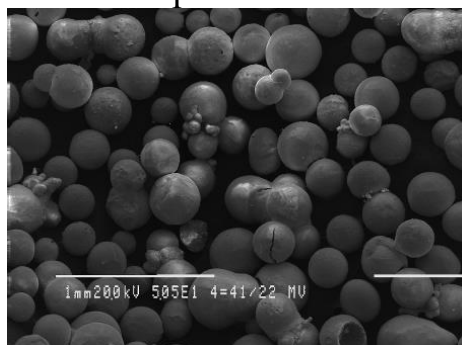
Режим розпилення №2


 $d_{\text{ср}} (168 \pm 5,8) \text{ мкм}$

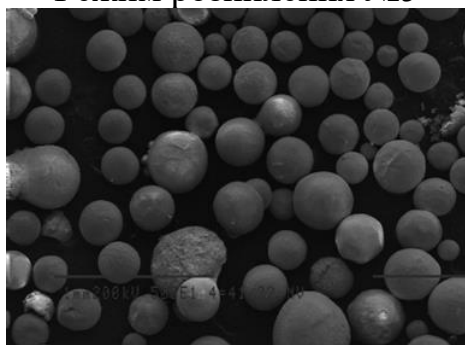
Режим розпилення №3


 $d_{\text{ср}} (192 \pm 8,4) \text{ мкм}$

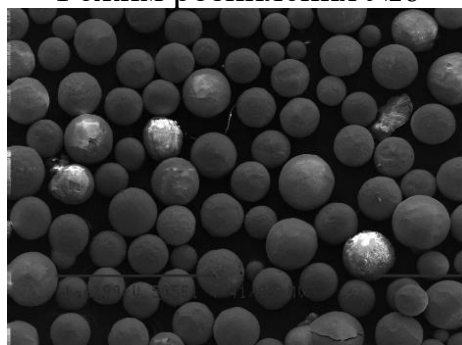
Режим розпилення №4


 $d_{\text{ср}} (170 \pm 6,8) \text{ мкм}$

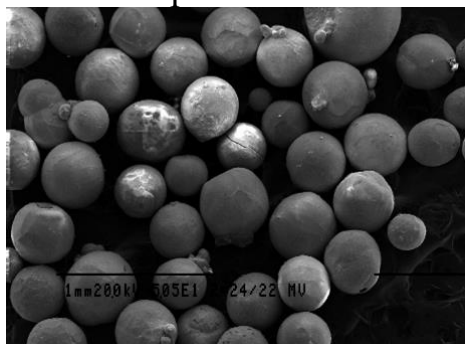
Режим розпилення №5


 $d_{\text{ср}} (195 \pm 9,4) \text{ мкм}$

Режим розпилення №6


 $d_{\text{ср}} (202 \pm 10) \text{ мкм}$

Режим розпилення №7


 $d_{\text{ср}} (268 \pm 18) \text{ мкм}$

Режим розпилення №8

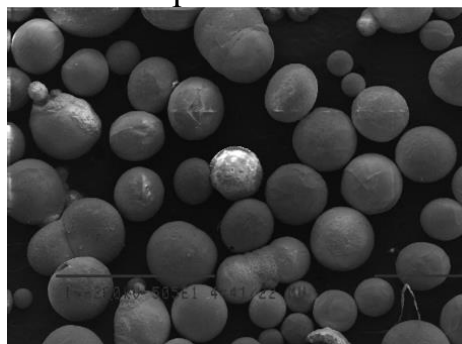

 $d_{\text{ср}} (310 \pm 31) \text{ мкм}$

Рисунок 3.1 – Зовнішній вигляд диспергованих частинок Zr-дроту та їх середній розмір при різних режимах МПН (згідно табл. 3.2) [162]

Аналіз зовнішнього вигляду диспергованих частинок Zr-дроту показав, що їх переважна кількість має гладку поверхню, а форма подібна сфері з різним розміром в діаметрі. Розрахунок середнього діаметра (d_q) диспергованих частинок Zr-дроту показав, що він знаходиться в діапазоні від $(128 \pm 3,6)$ мкм до (310 ± 31) мкм (рис. 3.1) та залежить від режиму мікроплазмового розпилення [162].

Встановлено, що на режимах розпилення №№ 2, 4, 6, 8 (рис. 3.1) спостерігались частинки як зі сферичною, так і галтельною формою. Геометрія таких частинок може бути обумовлена їхньою коагуляцією в потоці мікроплазмового струменя з відхиленням їх форм від сферичності на коротких дистанціях. Для підтвердження ймовірності взаємодії між диспергованими частинками в мікроплазмовому струмені було проведено розрахунок.

Відомо [164], що коагуляцію диспергованих частинок у високотемпературному струмені можна оцінити виходячи з їх умовної об'ємної концентрації – β' , яка характеризується співвідношенням об'єму розпилюваного матеріалу до об'єму газу що подається (формула 3.3)

$$\beta' = \frac{V_{др}}{V_r} \quad (3.3)$$

де $V_{др} = 3,39 \cdot 10^{-7}$ (м³/хв) – об'єм матеріалу, що розпилюється; $V_r = 0,0027$ (м³/хв) – об'єм витрати плазмоутворюючого газу.

Найбільше заповнення диспергованими частинками мікроплазмового струменя, в досліджуваних діапазонах параметрів режиму МПН (табл. 3.2), відбувається при максимальній подачі Zr-дроту та мінімальній витраті плазмоутворюючого газу. З розрахунку за формулою 3.3 умовна об'ємна концентрація β' диспергованого матеріалу в мікроплазмовому струмені становить $1,257 \cdot 10^{-4}$. Однак даний показник β' показує середній розподіл диспергованого матеріалу в об'ємі струменя [164]. Для врахування зміни розподілу теплофізичних властивостей потоку струменя плазми в осьовому

напрямку [165], який також впливає на траєкторію та прискорення руху розплавлених частинок відносно перерізу струменя та для його опису в першому наближенні було застосовано Гаусовий розподіл, котрий спостерігається при максимальному розосередженні частинок з яких формується покриття. В такому випадку максимальна концентрація диспергованих частинок β'_{max} в при осьовій зоні струменя буде встановлена із рівності 3.4 [164]

$$\beta'_{max} = \beta' \cdot 2,26. \quad (3.4)$$

Розрахунок максимальної умовної об'ємної концентрації (β'_{max}), які утворюються в процесі диспергування частинок Zr-дроту при МПН показав, що вона може досягати $2,84 \cdot 10^{-4}$. Водночас показник фактичної середньої об'ємної концентрації β'_c частинок в мікроплазмовому струмені згідно з формулою 3.5

$$\beta'_c < \frac{\beta' + \beta'_{max}}{2} \quad (3.5)$$

становить $2,048 \cdot 10^{-4}$ та має значення більше як β' .

З урахуванням попередніх розрахунків було проведено оцінку можливості зіткнення частинок та їх коагуляції в мікроплазмовому струмені зі співвідношенням середньої відстані між диспергованими частинками Zr-дроту до їх максимальних спостережуваних геометричних розмірів ($d_q - 370$ мкм) згідно з рівністю 3.6 [164], результати яких представлені на рис. 3.2

$$\frac{l}{d_q} = \frac{1}{\sqrt[3]{1,91\beta' - d_q}} \quad (3.6)$$

де d_q – максимальний геометричний розмір диспергованих частинок;

l – відстань між частинками.

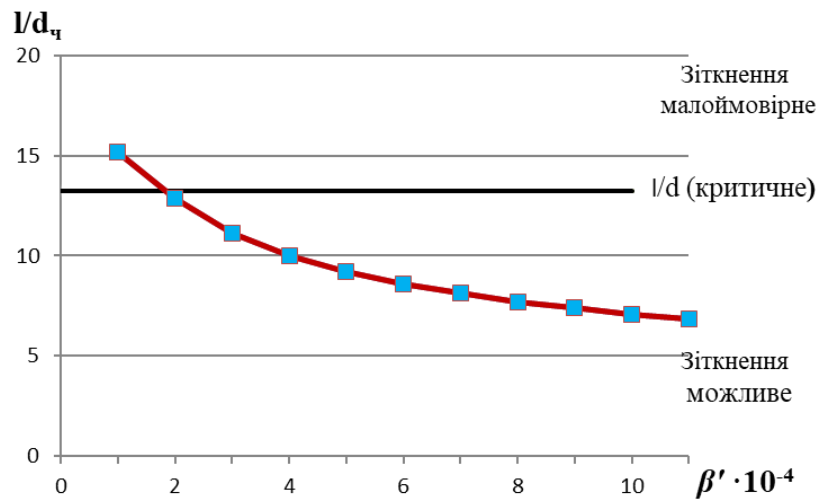


Рисунок 3.2 – Графік залежності міжчастинкової відстані від концентрації диспергованих частинок діаметром 370 мкм

З аналізу рис. 3.2 зроблено висновок, що при умовній концентрації $2,84 \cdot 10^{-4}$ диспергованих частинок Zr-дроту під час руху в об'ємі мікроплазмового струменя їхнє зіткнення можливе підтвердженням якого є коагуляція частинок на режимах №№ 2, 4, 6, 8 (рис. 3.1).

З попередніх даних середнього розміру диспергованих частинок Zr-дроту було встановлено їхню залежність від основних технологічних параметрів МПН, яка показана у вигляді регресійної залежності 3.7

$$d_{\text{ч}}(\text{Zr}) = 590,81 - 7,93 \cdot I - 0,77 \cdot Q_{\text{пл}} - 0,21 \cdot H - 12,76 \cdot V_{\text{др}} \quad (3.7)$$

За даною залежністю 3.7 було проаналізовано вагомість впливу досліджуваних основних параметрів процесу МПН на середній розмір диспергованих частинок Zr-дроту, який представлено у вигляді графіка трендів (рис. 3.3).

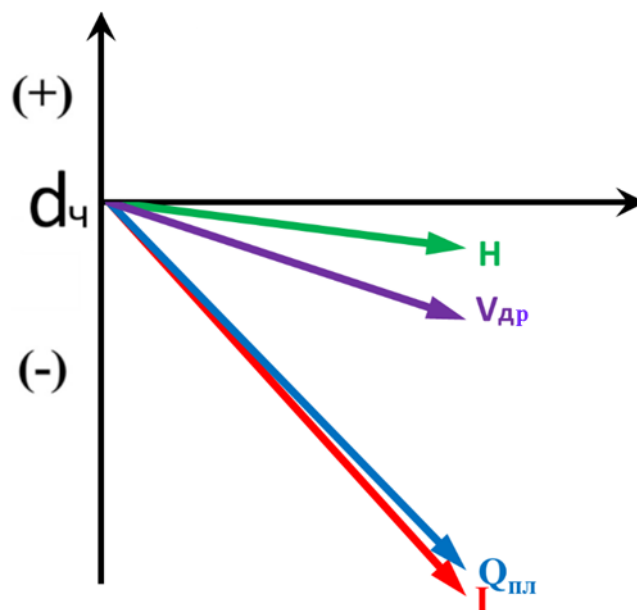


Рисунок 3.3 – Вплив параметрів режиму МПН на середній розмір $d_{\text{ч}}$ (мкм) диспергованих частинок Zr-дроту

Проведений аналіз графіка трендів (рис. 3.3) показав, що найбільший вплив на розмір диспергованих частинок Zr-дроту мають такі параметри режиму як: сила струму (I , А) та витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{\text{пл}}$, л/год). Дані параметри режиму мають характер впливу не прямої дії, тобто при збільшенні їх граничних значень розмір диспергованих частинок зменшується. Так мінімальний середній розмір часток $d_{\text{ч}} = (128 \pm 3,6)$ мкм (рис. 3.1) було отримано на режимі МПН №1, який характеризується поєднанням цих робочих параметрів із максимальними значеннями. При максимальному значенні сили струму зростає температура мікроплазмового струменя яка знижує поверхневий натяг розплаву металу. Зі свого боку витрата плазмоутворюючого газу збільшує швидкість витоку струменя та підвищує динамічний тиск на краплю з наступним інтенсивним зриванням її з торця Zr-дроту. У випадку максимальної подачі Zr-дроту відбувається швидше занурення його торця відносно осі струменя з більш інтенсивними потоками їх руху та показниками температури. Це в сукупності призводить до формування диспергованих частинок із Zr-дроту мінімального розміру, яким сприяє також довга дистанція напилення. При руху Zr-частинок наближених до області осі струменя із найвищою його

температурою, з'являється можлива поява процесу випаровування розплаву, що призведе також до зменшення їхнього розміру.

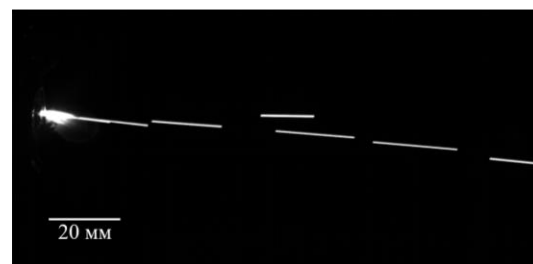
В іншому випадку комбінація мінімального значення сили струму, витрати плазмоутворюючого газу та швидкості подачі дроту призводить до формування диспергованих часток Zr-дроту з максимальним або близьким до максимального розміру $d_q = (310 \pm 31)$ мкм (режим №8, рис. 3.1). Це пов'язано зі зниженням температури мікроплазмового струменя і швидкості його витoku із меншим динамічним тиском на краплю металу, що формується на торці Zr-дроту, через меншу силу струму та витрату плазмоутворюючого газу. Своєю чергою мінімальна швидкість подачі розпилюваного дроту забезпечує більш поступове занурення та прогрівання його торця внаслідок нерівномірних властивостей мікроплазмового струменя в напрямку від осі, до периферії із характерним зменшенням його швидкості витoku і температури. В той час, як на короткій дистанції наплення завдяки довшому часу руху Zr-частинок через найменшу їх швидкість відбувається процес коагуляції, що призведе до збільшення розмірів частинок.

Дослідження швидкості руху диспергованих частинок Zr-дроту. Враховуючи швидкоплинність процесу диспергування на режимах з максимальним витокom плазмоутворюючого газу та при мінімальній дистанції наплення технологічні можливості цифрової камери не забезпечували фіксацію повної довжини треків частинок в кадрі, що призводило до зростання статистичної похибки в подальших розрахунках. Тому експеримент було проведений без урахування досліджуваного параметру такого, як дистанція наплення. Через це, матриця планування експерименту з дослідження швидкості руху диспергованих Zr-частинок в мікроплазмовому струмені була 2^3 (табл. 3.2, примітка 1).

В результаті проведеного експерименту були отримані зображення диспергованих Zr-частинок що світяться у вигляді треків різної довжини (рис. 3.4) відповідно для кожного режиму МПН (табл. 3.2).



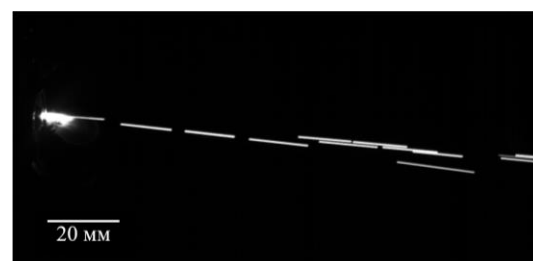
Режим розпилення №1



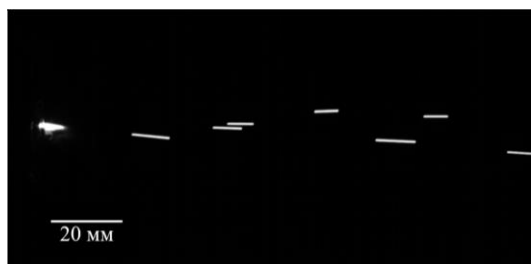
Режим розпилення №2



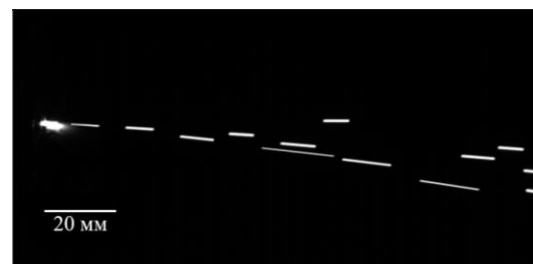
Режим розпилення №3



Режим розпилення №4



Режим розпилення №5



Режим розпилення №6



Режим розпилення №7



Режим розпилення №8

Рисунок 3.4 – Треки диспергованих частинок Zr-дроту при різних режимах МПН (згідно табл. 3.2) та часу експозиції 1 мс [163]

З обробки масиву даних їх зображенням треків різної довжини диспергованих частинок було встановлено їх розподіл швидкості руху в об'ємі мікроплазмового струменя, який представлено у вигляді гістограм (рис. 3.5).



Режим розпилення №1



Режим розпилення №2



Режим розпилення №3



Режим розпилення №4



Режим розпилення №5



Режим розпилення №6



Режим розпилення №7



Режим розпилення №8

Рисунок 3.5 – Розподіл долі диспергованих частинок (%) від їх швидкості v_c (м/с) в мікроплазмовому струмені при різних режимах МПН (згідно табл. 3.2)

В результаті аналізу гістограм, які зображені на рисунку 3.5 встановлено, що середня швидкість руху диспергованих частинок Zr-дроту в мікроплазмовому струмені знаходиться в межах від $(8,0 \pm 2,5)$ м/с до $(28,7 \pm 4,0)$ м/с [163].

Отримані експериментальні дані значень швидкості диспергованих частинок Zr-дроту було порівняно з їх теоретичним розрахунком з використанням формули 3.8, яка приведена в джерелі [105]

$$V_{\text{ч}} = V_{\text{г}} \sqrt{\frac{3 \cdot \rho_{\text{г}} \cdot C_d}{2 \cdot \rho_{\text{ч}} \cdot d_{\text{ч}}}} \cdot x \quad (3.8)$$

де $V_{\text{г}}$ – швидкість газу, м/с; $\rho_{\text{г}}$ – щільність плазми, °С; $\rho_{\text{ч}}$ – щільність розпилюваного матеріалу, частинки, кг/м³; $d_{\text{ч}}$ – діаметр частинки (м); C_d – коефіцієнт опору частинки; x – шлях пройдений частинкою м.

Теоретичний розрахунок швидкості руху диспергованих частинок ($V_{\text{ч}}$) згідно з формулою 3.8 показав, що для середніх розмірів частинок в діапазоні від 128 мкм до 310 мкм їхня розрахована швидкість руху змінюються в діапазоні від 28 м/с до 9 м/с відповідно, що практично збігаються з отриманими експериментальними даними. Розбіжність в експериментальних і теоретичних значеннях швидкості руху диспергованих частинок пояснюються зміною властивостей плазмового струменя в радіальному напрямку, через що початок процесу перенесення розплаву металу з торця дроту і його рух у вигляді диспергованих частинок в струмені можливий в різних областях мікроплазмового струменя, що не було враховано в теоретичному розрахунку [166].

Представлені в джерелі [167] дані про зміну швидкості руху диспергованих частинок у плазмовому струмені від їх діаметра свідчать про те, що при потужності плазмотрона 2 кВт швидкість диспергованих частинок діаметром від 100 мкм до 300 мкм знаходиться в діапазоні від 30 м/с до 8 м/с.

Приведені в літературні значення швидкості диспергованих частинок схожі з отриманими нами, що вказує на адекватність розробленої експериментально-теоретичної моделі, для виміру швидкості руху диспергованих частинок Zr-дроту в мікроплазмовому струмені.

Провівши аналіз отриманих даних досліджень із встановленими середніми показниками швидкості руху диспергованих частинок Zr-дроту було зроблено висновок, що вони обернено пропорційні їхнім середнім геометричним розмірам частинок i , які своєю чергою залежать від параметрів режиму розпилення МПН [168]. Співвідношення залежності середньої швидкості руху та розміру диспергованих частинок від режиму розпилення МПН представлено у вигляді гістограм на рисунку 3.6.

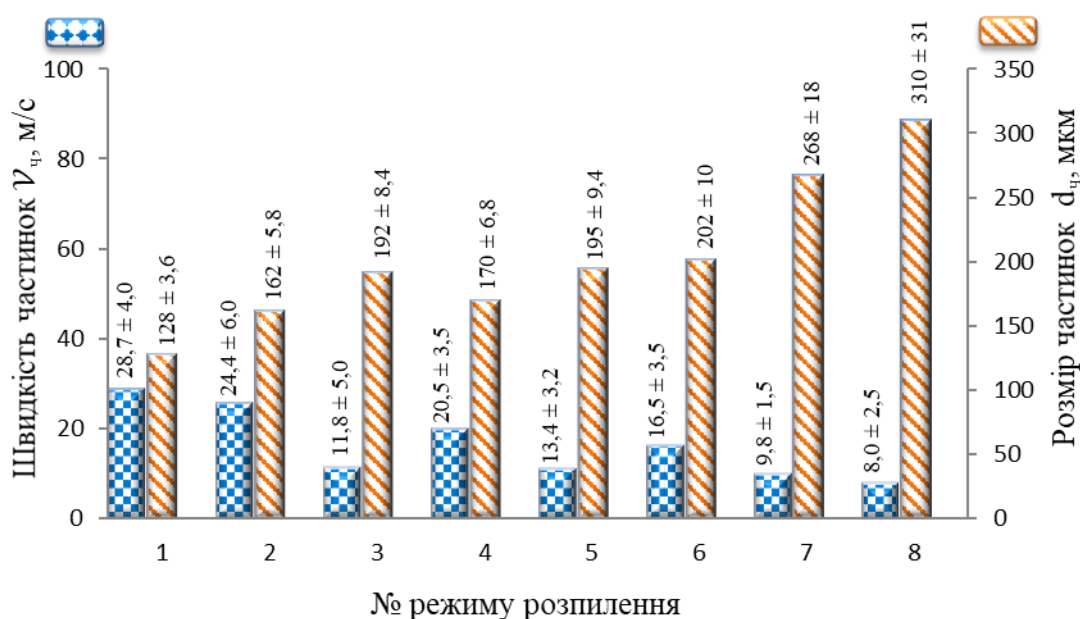


Рисунок 3.6 – Середній розмір d_p (мкм) та швидкість руху V_p (м/с) диспергованих частинок Zr-дроту при різних режимах МПН (згідно з табл. 3.2)

[163]

Встановлений взаємозв'язок впливу параметрів режиму МПН на швидкість руху диспергованих частинок Zr-дроту, в умовах середовища

мікроплазмового струменю, представлено у вигляді регресійної залежності 3.9, а їх вплив відображено графічно на рисунку 3.7.

$$V_{\text{ч}}(\text{Zr}) = 0,94 \cdot I + 0,10 \cdot Q_{\text{пл}} + 2,36 V_{\text{др}} - 32,79. \quad (3.9)$$

Представлений графік трендів (рис. 3.7) відображає вплив кожного технологічного параметру процесу МПН на швидкість руху диспергованих частинок Zr-дроту та вказує на їх пряму дію.

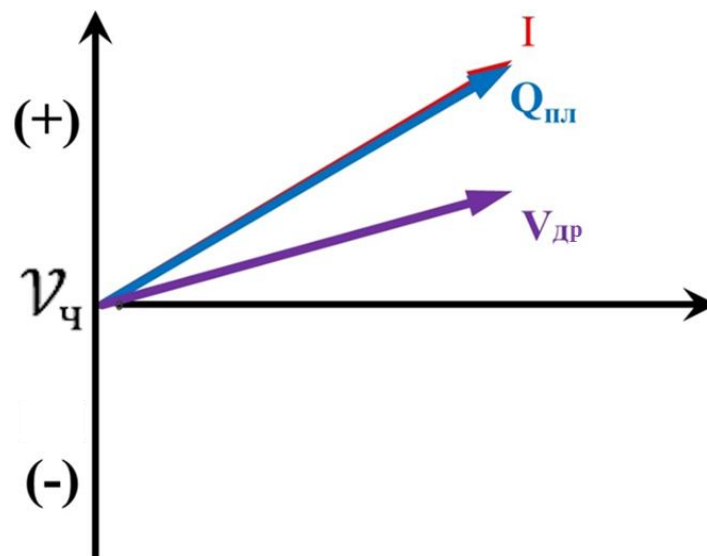


Рисунок 3.7 – Вплив параметрів режиму МПН на середню швидкість руху $V_{\text{ч}}$ (м/с) диспергованих частинок Zr-дроту

У разі малої швидкості подачі дроту формування крапель та прискорення диспергованих частинок відбуватиметься в периферійній області потоку мікроплазмового струменя, який характеризується мінімальною швидкістю витоку та низькою в'язкістю. В такій області частинки розганятимуться до меншої швидкості, що спостерігається на режимах №№ 3, 5, 8 (рис. 3.6).

При зменшенні сили струму знижується температура мікроплазмового струменя. В свою чергу зменшення витрати плазмоутворюючого газу призводить відповідно до зниження швидкості його витоку та до меншого динамічного тиску на краплю металу із її формуванням більшого розміру ($310 \pm$

31) мкм і зниженою її швидкістю руху в мікроплазмовому струмені до $(8,0 \pm 2,5)$ м/с (р-м №8, рис. 3.6) [163]. В іншому випадку при збільшенні сили струму підвищується температура мікроплазмового струменя, яка впливає на перегрівання та зниження поверхневого натягу розплаву металу у вигляді крапель. Водночас поєднуючи максимальну швидкість витоку струменя, яка провокує до зривання з торця дроту крапель завдяки підвищеному динамічному тиску, дозволяє формувати частинки меншого розміру $(128 \pm 3,6)$ мкм та розганяти їх в струмені до швидкості руху $(28,7 \pm 4,0)$ м/с, що спостерігається на режимі №1 (рис. 3.6) [163].

Із проведеного дослідження встановлено, що найбільш вагомими факторами майже з рівноцінним впливом, в даному діапазоні досліджуваних технологічних параметрів є сила струму та витрати плазмоутворюючого газу (рис. 3.7), від яких залежать умови початку процесу диспергування частинок Zr-дроту і їх прискорення в мікроплазмовому струмені.

3.3 Дослідження впливу параметрів режиму мікроплазмового напилення на стан диспергованих частинок цирконієвого дроту в момент зіткнення їх з основою (сплет-тест)

При розпиленні дроту покриття формується з дискретних частинок, які взаємодіють з основою в процесі удару деформуються, розтікаються та затвердіють на її поверхні. Відомо [105], що існує безліч можливих варіантів взаємодії частинок напилюваного матеріалу з поверхнею основи, що обумовлює перебіг формування майбутньої структури покриття та морфології поверхні.

Для аналізу можливих варіантів взаємодії частинок розплаву з основою використовували схему наведену в роботах [105] де представлено ряд можливих варіантів взаємодії частинок дисперсної фази з основою (рис 3.8 а), а їх перетини виділені відносно структур (рис 3.8, б) відображають характер їх формування, на який впливали різні швидкості та стан частинок.

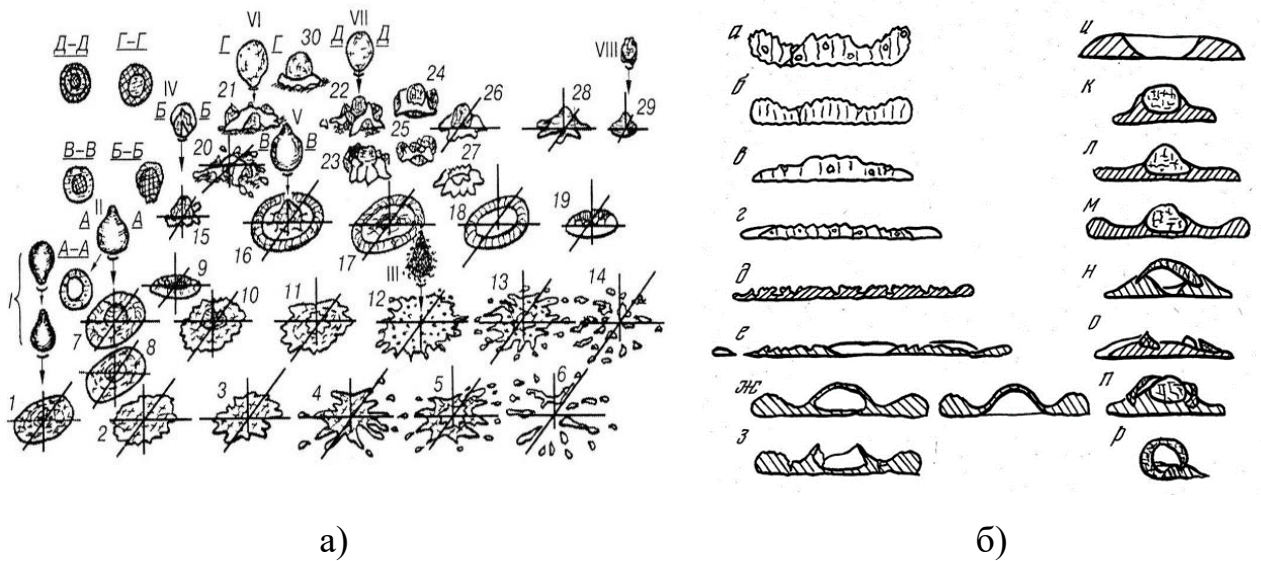
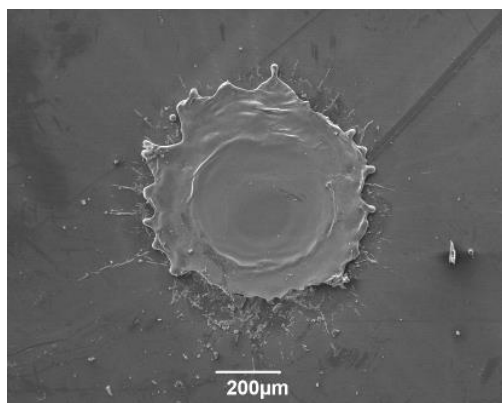


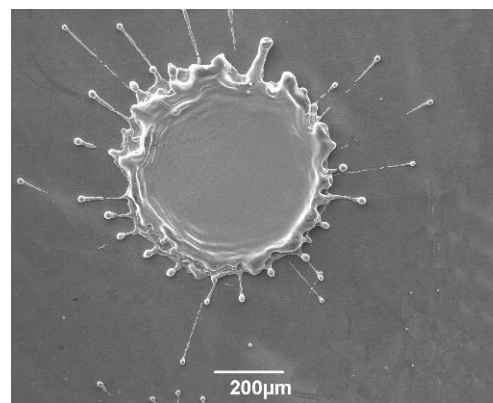
Рисунок 3.8 – Можливі результати актів індивідуальної взаємодії частинок дисперсної фази з основою отриманих в умовах плазмового напилення (а) та перетин і структури виділені відносно їх різного типу (б) [105]

Отримані сплети розпиленних частинок Zr-дроту в залежності від параметрів режиму МПН (табл. 3.2) показані на рисунку 3.9. В результаті аналізу зовнішнього вигляду отриманих сплетів, які представлені на рис. 3.9 в процесі розпилення Zr-дроту встановлено, що сплети частинок отримані на режимах №№ 1, 2, 4, 6 (табл. 3.2) відповідають першому типу, які є повністю розплавлені з невеликою кількістю матеріалу на периферії та мають форму диска №№ 1, 3 (рис. 3.8, а) повторюючи структури з, д, е (рис. 3.8, б).

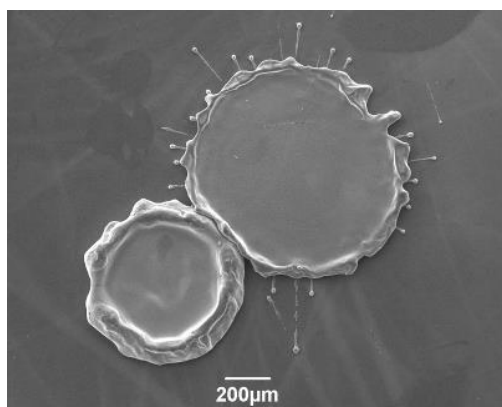
Сплети такого типу формують більш щільне покриття з невеликою пористістю та більш гладкий мікрорельєф поверхні. Деформований стан сплетів характерних для режимів №№ 2, 4, 6 (рис. 3.9) був виражений більш товщими розмірами крапель металу, які розтіклися по краям сплета, ніж отримані на режимі № 1. Це свідчить про те, що частинки які деформувались мали меншу швидкість руху в межах від $(16,5 \pm 3,5)$ м/с до $(24,4 \pm 6,0)$ м/с (рис. 3.6) та були сформовані із більш в'язкого розплаву перебуваючи в момент зіткнення з основою при достатньо високій температурі.



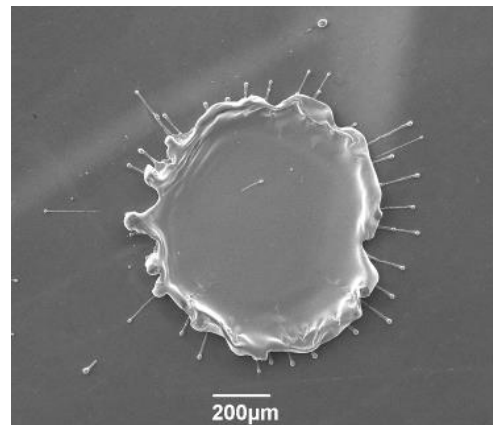
Режим напилення №1



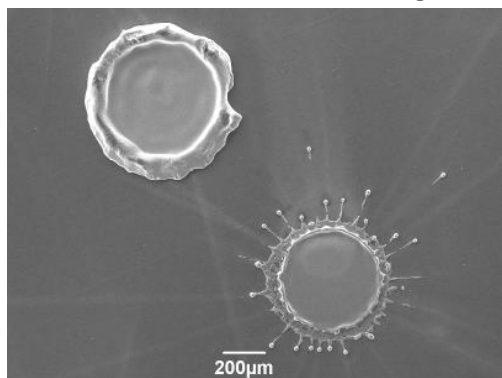
Режим напилення №2



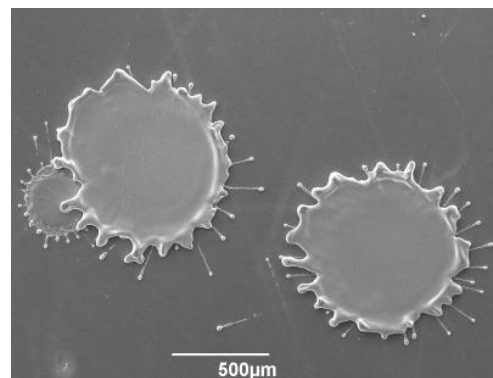
Режим напилення №3



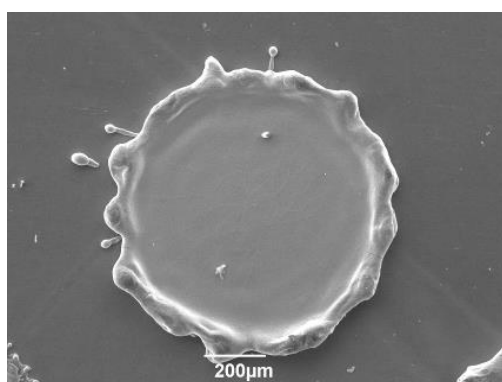
Режим напилення №4



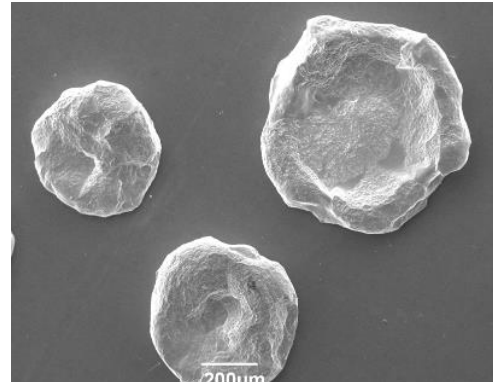
Режим напилення №5



Режим напилення №6



Режим напилення №7



Режим напилення №8

Рисунок 3.9 – Сплети деформованих частинок Zr-дроту розпиленних методом МПН (згідно з табл. 3.2) [162]

Висока температура частинок в момент удару характерна для режимів №№ 2, 4, 6 (рис. 3.9) пояснюється невеликим часом польоту частинок при мінімальній дистанції напилення, що зменшує ймовірність до переохолодження їхнього поверхневого шару розплаву. Для режиму № 1 було виявлено значно тонші сплети в порівнянні з попередніми режимами. В даному режимі № 1 частинки зазнавали найбільшого деформування ув'язку з максимальною їх швидкістю руху ($28,7 \pm 4$) м/с (рис. 3.6), яким сприяла довга дистанція розпилення та більш інтенсивний витік мікроплазмового струменя, що пов'язано з максимальною витратою плазмоутворюючого газу. Також режим № 1 характеризувався найбільш перегрітими частинками, що засвідчували більш дрібніші краплі розплаву металу розкидані навколо сформованого сплета, ніж в отриманих попередніх сплетах на режимах №№ 2, 4, 6.

Цирконієві сплети, які належать режимам №№ 3, 5, 7 (рис. 3.9), відповідають частинкам зображеним під №№ 2, 8 (рис. 3.8, а), і (а, б, рис. 3.8, б) які почали процес затвердіння перед їх взаємодією з основою. В тому випадку, як на режимах №№ 3, 5, 7 (рис. 3.9) сплети мали більшу товщину, ніж сплети отримані на режимах №№ 1, 2, 4, 6 (рис. 3.9). Поясненням таких відмінностей є те, що на режимах №№ 3, 5, 7 є більша дистанції напилення. Максимальна дистанція напилення призводить до збільшення часу перебування напилюваних частинок поза зоною дії мікроплазмового струменя та зменшенню швидкості їх руху до ($9,8 \pm 1,5$) м/с (рис. 3.8) при підльоті до основи. Результатом таких умов є частки напилюваного матеріалу, які вже встигли охолонути та мають меншу схильні до деформування, що надалі призводить до формування покриттів з більш пористою структурою [162].

Аналіз сформованих сплетів при розпиленні цирконієвого дроту на режимі № 8 (рис. 3.9) вказує на те, що серед них переважна кількість є великих і практично затверділих частинок № 23 (рис. 3.8, а) із їх перетином типу з (рис. 3.8, б) та тих, які знаходяться в момент контакту з основою в пластичному стані про що свідчать їх деформації. Водночас, сплети сформовані із таких частинок

мали найбільшу товщину. Максимальна товщина сплетів пояснюється мінімальною температурою та швидкістю витоку мікроплазмового струменя, що з одного боку призводить до збільшення розміру напилюваних частинок (310 ± 31) мкм (р-м №8, рис. 3.1), а з іншого до зменшення їх швидкості до ($8 \pm 2,5$) м/с (рис. 3.6) в результаті чого знижується їх деформування при взаємодії з основою. Характерні сплети, які утворювалися на режимі № 8 (табл. 3.2) завдяки своїй товщині, через значно менші деформації при взаємодії з поверхнею зразка основи, найбільш відповідають передумові до формування покриттів з максимальним вмістом пор та їх розміру.

3.4 Дослідження впливу параметрів режиму мікроплазмового напилення на фігуру металізації та коефіцієнт використання матеріалу напилюваного цирконієвого дроту

Дослідження впливу параметрів режиму на коефіцієнт використання матеріалу (КВМ) та втрати розпилюваного матеріалу пов'язані із геометричним фактором (ГФ) були проведені згідно з описаною методикою в підрозділі 2.3. У зв'язку з однаковим часовим проміжком напилення, який був прийнятий для кожного досліджуваного режиму при розпиленні Zr-дроту на довгій дистанції напилення не відбувалося повноцінного формування за короткий час фігури металізації. В іншому випадку на короткій дистанції напилення від температурного впливу мікроплазмового струменя фігура металізації плавилася та втрачала свою початкову геометрію. Тому для даного дослідження дистанція напилення була зменшена до 80 мм (табл. 3.2, Примітка 2).

Результати експериментальних значень КВМ отриманих із застосуванням формули 2.1 та їх теоретично-розрахункові значення, із встановленим взаємозв'язком між параметрами МПН, представлені у вигляді гістограм на (рис. 3.10). Аналіз експериментальних середніх показників КВМ від параметрів режиму МПН показав, що він змінюється від 85 % до 95 %. В даному діапазоні

досліджуваних параметрів режиму максимальне значення КВМ становило 95% та було отримано на режимі №8 (табл. 3.4) [169].

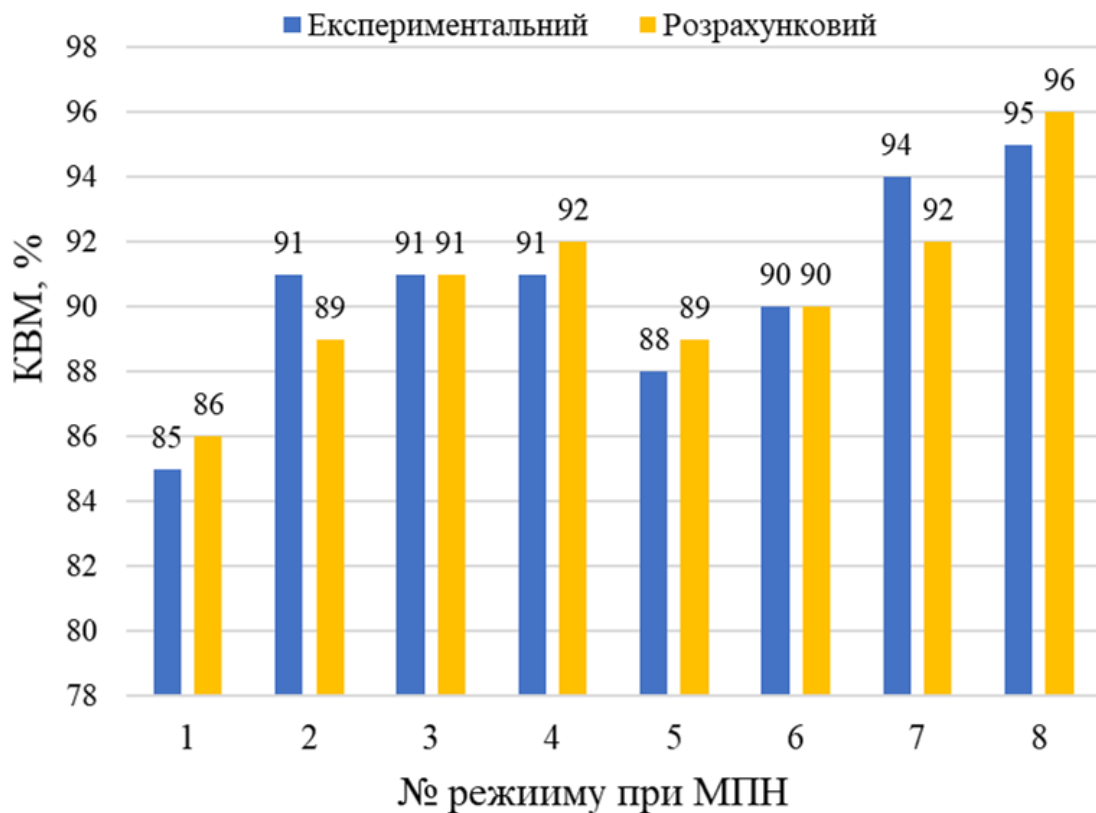


Рисунок 3.10 – КВМ (%) при різних режимах МПН (згідно табл. 3.2)

В результаті математичної обробки отриманих експериментальних даних, було розраховано коефіцієнти рівняння регресії для прогнозування зміни КВМ від значень параметрів режиму МПН [170]:

$$\text{КВМ}(\text{Zr}) = 112,1 - 0,19 \cdot I - 0,06 \cdot Q_{\text{пл}} - 0,06 \cdot H - 0,73 \cdot V_{\text{др}}. \quad (3.10)$$

Порівняння експериментальних та теоретичних результатів, отриманих при використанні рівняння 3.10, показує їх гарний збіг (рис. 3.10), що свідчить про адекватність використаної моделі. Коефіцієнт детермінації для рівняння 3.10 склав 0,95 і вказував на те, що вплив параметрів наплення на КВМ описується лінійною моделлю з хорошою збіжністю, що підтверджує правильний вибір діапазону досліджуваних параметрів режиму МПН.

Отримане рівняння регресії 3.10 дозволяє оцінити вагомість впливу кожного параметра режиму МПН на КВМ, який було відображено у вигляді графіків трендів (рис. 3.11).

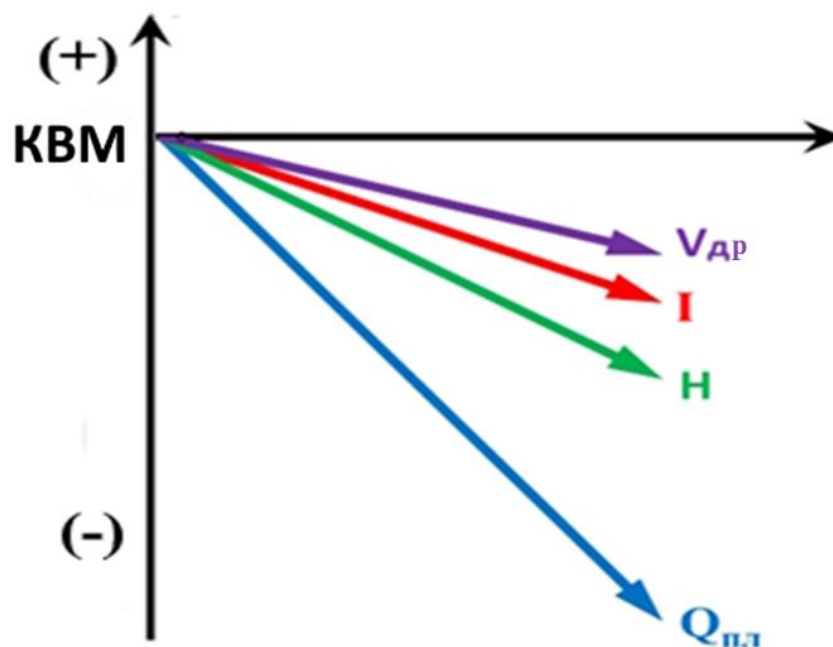


Рисунок 3.11 – Вплив параметрів режиму МПН на величину КВМ (%) при напиленні Zr-дроту

В результаті аналізу впливу параметрів режиму МПН на величину КВМ (рис. 3.11) встановлено, що найбільш вагомим параметром є витрата плазмоутворюючого газу. Даний параметр при розпиленні МПН Zr-дроту є основним який надає прискорення розпиленним частинкам та підтримує їх швидкості руху. При збільшенні витрати плазмоутворюючого газу відбувається зростання швидкості витoku плазмового струменя і як результат підвищення швидкості руху диспергованих частинок, режими №№ 1, 2, 5, 6 (рис. 3.6). В результаті чого з'являються додаткові втрати на розбризування при зіткненні з напилюваною поверхнею частинок із найбільшими швидкостями руху, режими №№ 1, 2, 5, 6 (рис. 3.10).

Зростання дистанції напилення призводить до збільшення часу руху частинок та перебування їх поза зоною нагріву мікроплазмового струменя. Це

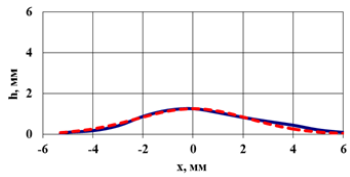
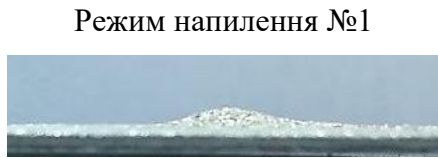
призводить до переохолодження зовнішньої поверхні частинок та її окислення із проявом втрат у вигляді відскоку, режими №№ 3, 5, 7 (рис. 3.10).

У випадку збільшення силу струму зростає температура мікроплазмового струменя, що призводить до інтенсивного плавлення матеріалу у вигляді дроту, який подається в мікроплазмовий струмінь, із перегріванням диспергованих частинок. При контакті з основою перегрітих частинок із меншою в'язкістю розплаву будуть виникати втрати пов'язані з розбризуванням, що відображено на сплетах режиму нанесення №№ 1, 2, 3, 4 (рис. 3.9). Крім того, при високій температурі поверхонь частинок можливе зростання втрат через випаровування.

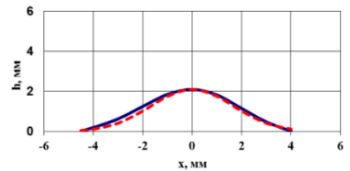
Швидкість подачі дроту впливає на обсяг диспергованих частинок в мікроплазмовому струмені, зміна якого в більшу сторону призводить до інтенсивнішого заповнення його частинками із зниженням загальної температури мікроплазмового струменя. Таким чином, теплової енергії мікроплазмового струменя стає недостатньо для підтримки в рідкому стані диспергованих частинок і вони починають тверднути, особливо на довгих дистанціях напилення. Це призводить до зростання втрат напилюваного матеріалу через відскок при ударі об поверхню яка напилюється режим № 7 (рис. 3.10). В іншому випадку при характерному поєднанні мінімальних значень параметрів режиму МПН, як на режимі №8 (табл. 3.2), забезпечується процес поступового плавлення розпилюваного дроту завдяки мінімальній швидкості його подачі. Водночас, зменшення витрати плазмоутворюючого газу з 240 л/год до 160 л/год призводить до зниження швидкості руху частинок ($8 \pm 2,5$) м/с, особливо на коротких дистанціях напилення до 40 мм, що призводить до меншого ефекту розбризування розплаву напилюваного матеріалу та збільшення показника КВМ.

Відпрацювання МПН Zr-дроту згідно режимів табл. 3.2 дозволили сформувати фігури металізації, профілі яких у вигляді мікрознімків представлені на рисунку (3.12, а). Побудовані експериментальні профілі фігур

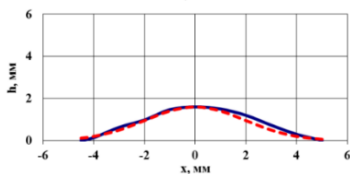
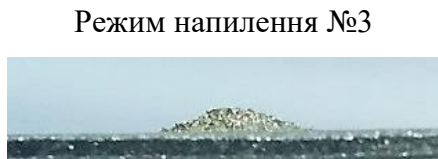
металізації для різних режимів наплення та розрахункові функції Гауса до них показані на рисунку (3.12, в; с).



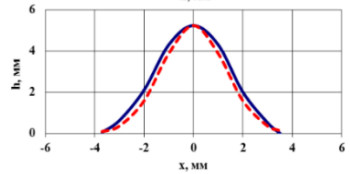
$$y = 1,25 \times e^{-0,1x^2}$$



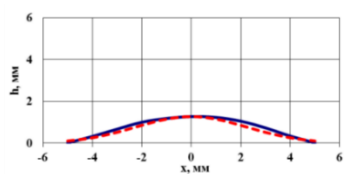
$$y = 2,1 \times e^{-0,18x^2}$$



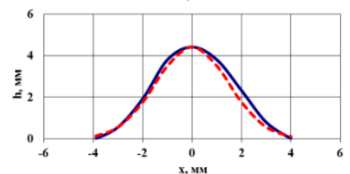
$$y = 1,6 \times e^{-0,13x^2}$$



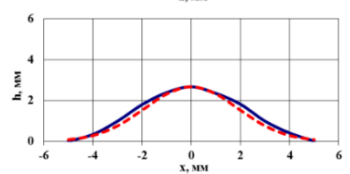
$$y = 5,23 \times e^{-0,3x^2}$$



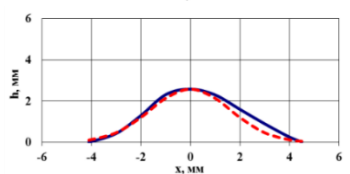
$$y = 1,27 \times e^{-0,1x^2}$$



$$y = 4,41 \times e^{-0,23x^2}$$



$$y = 2,67 \times e^{-0,14x^2}$$



$$y = 2,58 \times e^{-0,19x^2}$$

а)

б)

в)

Рисунок 3.12 – Профілі фігур металізації із Zr-дроту отримані на режимах МПН згідно з табл. 3.2 (а); криві що описують їх профіль по плямі наплення: — експериментальний, - - графік нормального розподілу Гауса (б) та його функція (в)

Коефіцієнт кореляції отриманих профілів у вигляді функцій Гауса (рис. 3.12, с) був в межах від 0,9776 до 0,9973, а значення коефіцієнта k (див. формула 2.2) змінювались в діапазоні від 0,1 до 0,3 [170]. В результаті дослідження було встановлено, що за даних умов напилення середня висота фігури металізації знаходиться в діапазоні від $(1,25 \pm 0,4)$ мм до $(5,23 \pm 1,2)$ мм (табл. 3.3), а середнє значення радіуса розсіювання (r) в діапазоні від 1,8 мм до 2,8 мм.

Таблиця 3.3 – Параметри фігур металізації при різних режимах МПН Zr-дроту.

| № режиму розпилення згідно табл. 3.2 | Параметри фігур металізації | | Кут розкриття струменя β , ° |
|--|-----------------------------|-----------------|---------------------------------------|
| | Висота h , мм | Ширина L , мм | |
| 1 | $1,25 \pm 0,4$ | $11,3 \pm 2,7$ | 4,01 |
| 2 | $2,10 \pm 0,6$ | $8,5 \pm 1,7$ | 6,07 |
| 3 | $1,60 \pm 0,3$ | $9,5 \pm 1,1$ | 3,44 |
| 4 | $5,23 \pm 1,2$ | $7,2 \pm 1,3$ | 5,15 |
| 5 | $1,27 \pm 0,1$ | $10,0 \pm 2,0$ | 3,55 |
| 6 | $4,41 \pm 1,0$ | $7,8 \pm 1,5$ | 5,61 |
| 7 | $2,67 \pm 0,8$ | $10,0 \pm 1,8$ | 3,55 |
| 8 | $2,58 \pm 0,2$ | $8,6 \pm 1,3$ | 6,18 |

З огляду на встановлені для мікроплазмового напилення значення r , максимальний крок напилення T з умови рівномірності покриттів (формула 2.5) повинен знаходитися в діапазоні від 2,5 мм до 3,9 мм, а лінійна швидкість переміщення мікроплазмотрона від 2,6 м/хв до 6,5 м/хв (формула 2.6). Отриманий розрахунковим шляхом кут розкриття мікроплазмового струменя - β був в діапазоні від $3,44^\circ$ до $6,18^\circ$ (табл. 3.3). Значення кута розкриття мікроплазмового струменя значно нижчі від наведених в літературних джерелах для струменів при традиційному плазмовому напиленні [171]. Це пояснюється конструкційними особливостями мікроплазмотрона МП-04, в якому реалізовано обдув супутнім потоком захисного газу, котрий надає

ефект обтискання мікроплазмовому струменю при напиленні та зменшити пляму напилення.

Проведені для кожного дослідження розрахунки втрат напилюваного матеріалу пов'язаних з ГФ в залежності від розміру напилюваного зразка (формула 2.5) показані у вигляді гістограм (рис. 3.13).

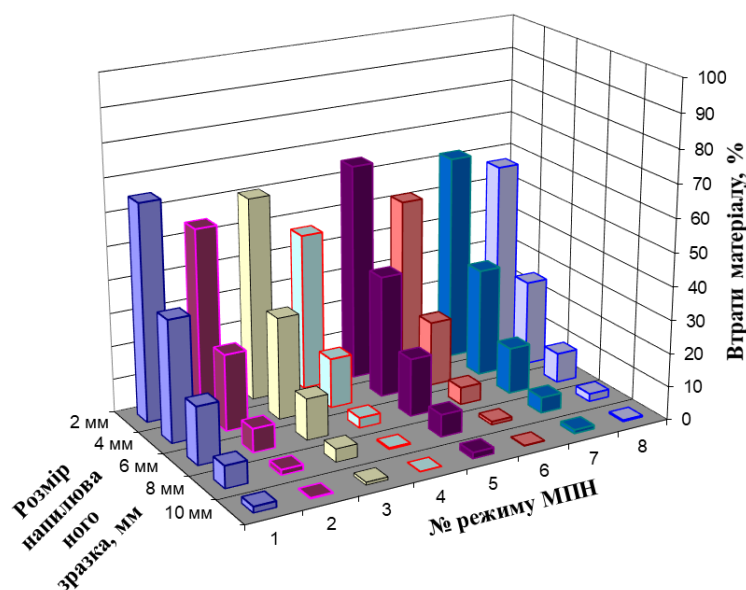


Рисунок 3.13 – Залежність розрахункових втрат напилюваного матеріалу із-за ГФ (%) від розміру напилюваного зразка (мм) для різних режимів МПН (згідно табл. 3.2) [170]

З аналізу результатів, представлених на рисунку.3.13 слідує, що пов'язані з ГФ розрахункові втрати напилюваного Zr-дроту знаходяться в діапазоні від 47% до 65% при середньому розмірі напилюваного зразка до 2 мм [169]. Мінімальні розрахункові втрати пов'язані з ГФ досягаються на режимі №4 (табл. 3.2) і становлять 47%, при МПН Zr-дроту на зразок розміром 2 мм та менше ніж 1% при напиленні на зразок розміром понад 8 мм.

Висновки до розділу 3:

3.1 Встановлено діапазони основних параметрів режиму: сила струму (I) від 16 А до 26 А, витрата плазмоутворюючого газу (Qпл) від 160 л/год до

240 л/год, дистанція напилення (Н) 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 мікроплазмового напилення покриттів з дроту діаметром 0,3 мм із цирконієвого сплаву марки КТЦ-110.

3.2 З використанням математичного планування експерименту для дослідження процесу диспергування цирконієвого дроту в умовах мікроплазмового струменя отримано рівняння регресії, які дозволяють прогнозувати зміну розміру диспергованих частинок від значень параметрів режиму таких як: сила струму (I, А), витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{пл}$, л/год), дистанція напилення (Н, мм) та швидкість подачі дроту ($V_{др}$, м/хв)

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

Основними параметрами впливу на зміну середнього розміру від ($128 \pm 3,6$) мкм до (310 ± 31) мкм диспергованих частинок цирконієвого дроту є сила струму (I, А) та витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{пл}$, л/год). У випадку використання режиму №8 із його параметрами (I = 16 А; $Q_{пл}$ = 160 л/год; H = 40 мм; $V_{др}$ = 2,9 м/хв) забезпечуються формування частинок найбільшого розміру (310 ± 31) мкм.

3.3 Візуалізація треків диспергованих частинок цирконієвого дроту із застосуванням відеокамери дозволила встановити середню швидкість їх руху, яка змінюється в діапазоні значень від ($8,0 \pm 2,5$) м/с до ($28,7 \pm 4,0$) м/с. Отримано регресійну залежність для прогнозування швидкості руху диспергованих частинок цирконієвого дроту в залежності від параметрів режиму мікроплазмового напилення

$$V_{ч}(Zr) = 1,015 \cdot I + 0,10 \cdot Q_{пл} + 2,45 V_{др} - 34,94.$$

Основними технологічними параметрами, які мають рівноцінний вплив на швидкість руху частинок є сила струму (I, А) та витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{пл}$, л/год). Встановлено, що найменша швидкість руху частинок становила ($8,0 \pm 2,5$) м/с та була отримана на режимі який забезпечує їхнє формування найбільшого геометричного розміру (310 ± 31) мкм.

3.4 Проведений аналіз сплетів показав, що їхній стан при зіткненні з основою може бути від повністю розплавлених до частково затверділих, а їх деформування залежить від швидкості руху частинок в струмені. Отримані сплети сформовані із частинок найбільшого розміру і які рухалися із найменшою швидкістю, були частково затверділими та мали характерні ознаки тих частинок, що формують покриття з максимально пористою структурою та найбільш вираженим мікрорельєфом поверхні.

3.5 Встановлено, що максимальний коефіцієнт використання напилюваного матеріалу із цирконієвого дроту досягає 95% та забезпечується завдяки меншому розбризкуванню частинок шляхом зменшення витрати плазмоутворюючого газу, який вносить найбільший вплив. Отримано рівняння лінійної регресії яке дозволяє прогнозувати зміну даного коефіцієнта від параметрів режиму розпилення

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

3.6 Показано, що геометричні розміри плям напилення із цирконієвого дроту у всіх напрямках відносно площини напилюваного виробу є однаковими, а сформовані фігури металізації мають середню висоту від $(1,25 \pm 0,4)$ мм до $(5,23 \pm 1,2)$ мм, при середньому радіусі розсіювання напилюваного матеріалу від 1,8 мм до 2,8 мм. Водночас отримані профілі фігур металізації, описується розподілом Гауса з високою точністю, коефіцієнт кореляції становить від 0,9973 до 0,9776. Розрахунковим шляхом з профілів фігур металізації встановлено, що рівномірна товщина покриттів буде забезпечена при діапазонах кроку напилення від 2,5 мм до 3,9 мм та лінійній швидкості пересування мікроплазмотрона від 2,6 м/хв до 6,5 м/хв.

3.7 Розраховані мінімальні втрати напилюваного матеріалу із цирконієвого дроту пов'язані з геометричним фактором становлять 47% при напиленні зразків шириною 2 мм та зменшуються до 1% при напиленні зразків шириною понад 8 мм, за умови роботи мікроплазмотрона на параметрах режиму ($I = 26$ А, $Q_{пл} = 160$ л/год, $H = 40$ мм, $V_{др} = 4,8$ м/хв).

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІОСУМІСНИХ ПОКРИТТІВ ІЗ ЦИРКОНІЄВОГО ДРОТУ

4.1 Дослідження морфології поверхні та структури цирконієвих покриттів

Отримані структури Zr-покриттів представлені у вигляді поперечних перерізів зображених на рисунку (4.1, а), а результати аналізу СЕМ їх морфології поверхонь на рис. 4.1, б). Із проведеного дослідження поверхонь Zr-покриттів було виявлено, що їх морфологія характеризувалася неоднорідністю з безліччю поверхневих розгалужень у вигляді впадин і виступів. На поверхнях Zr-покриттів спостерігалися як розплавлені деформовані, так і затверділі сферичні частинки діаметром до 370 мкм.

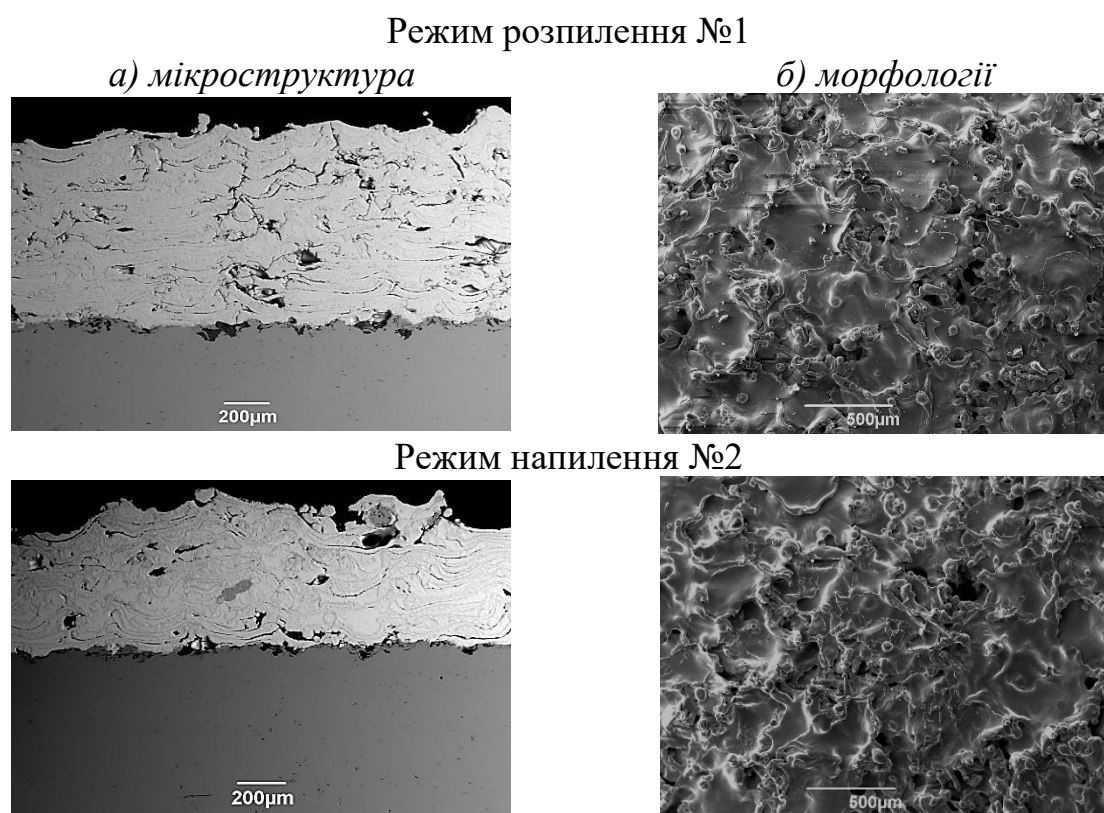
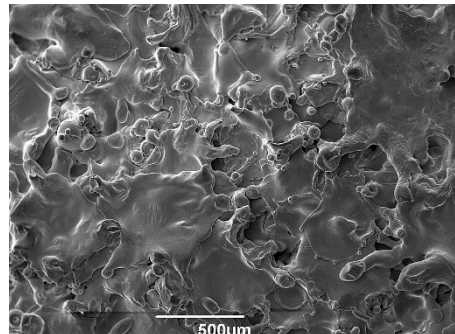
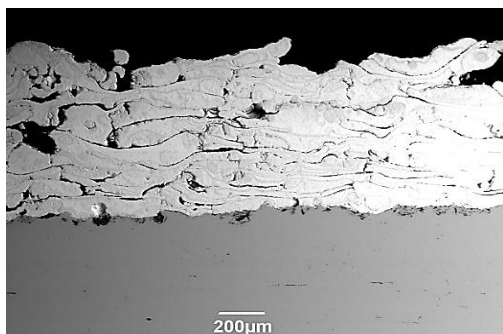


Рисунок 4.1 – Мікроструктура (а) Zr-покриттів та морфологія (б) їх поверхонь, отримані при різних режимах МПН (згідно з табл. 3.2)

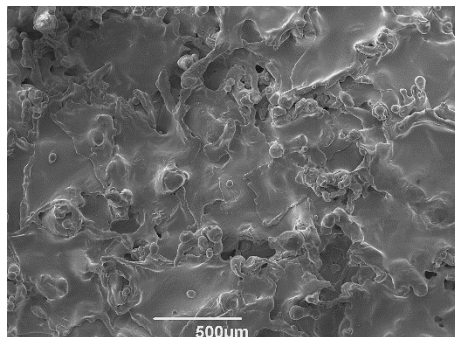
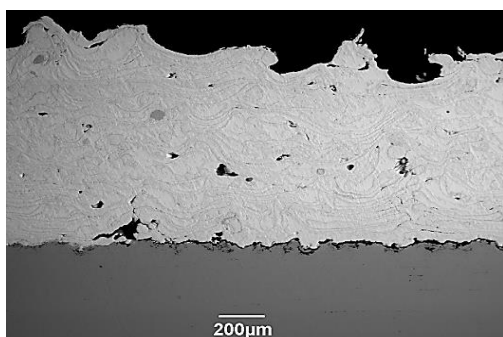
а) мікроструктура

б) морфології

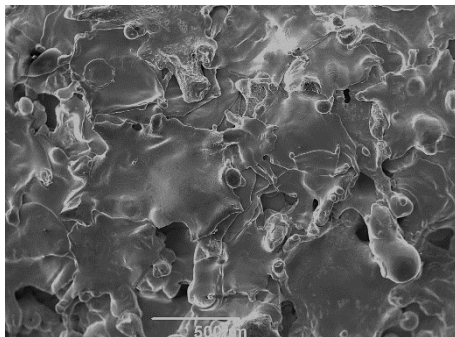
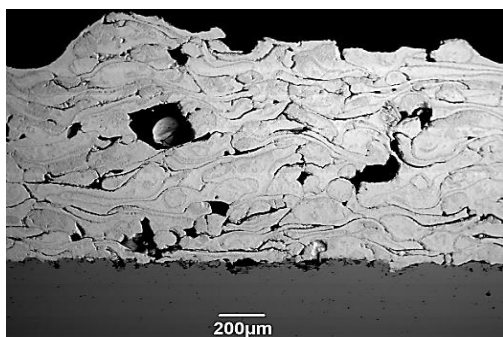
Режим наплення №3



Режим наплення №4



Режим наплення №5



Режим наплення №6

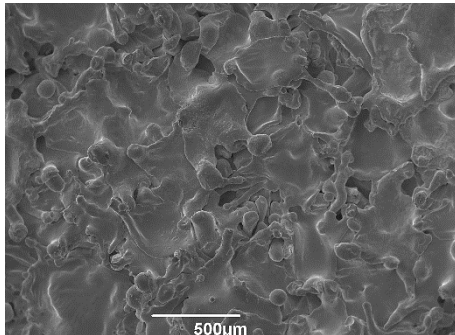
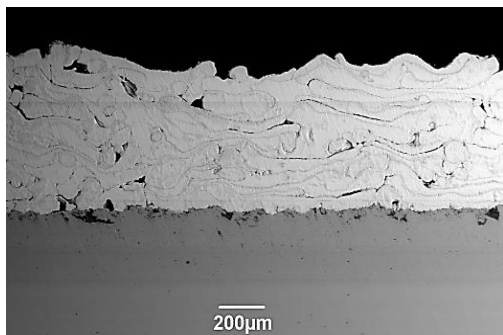
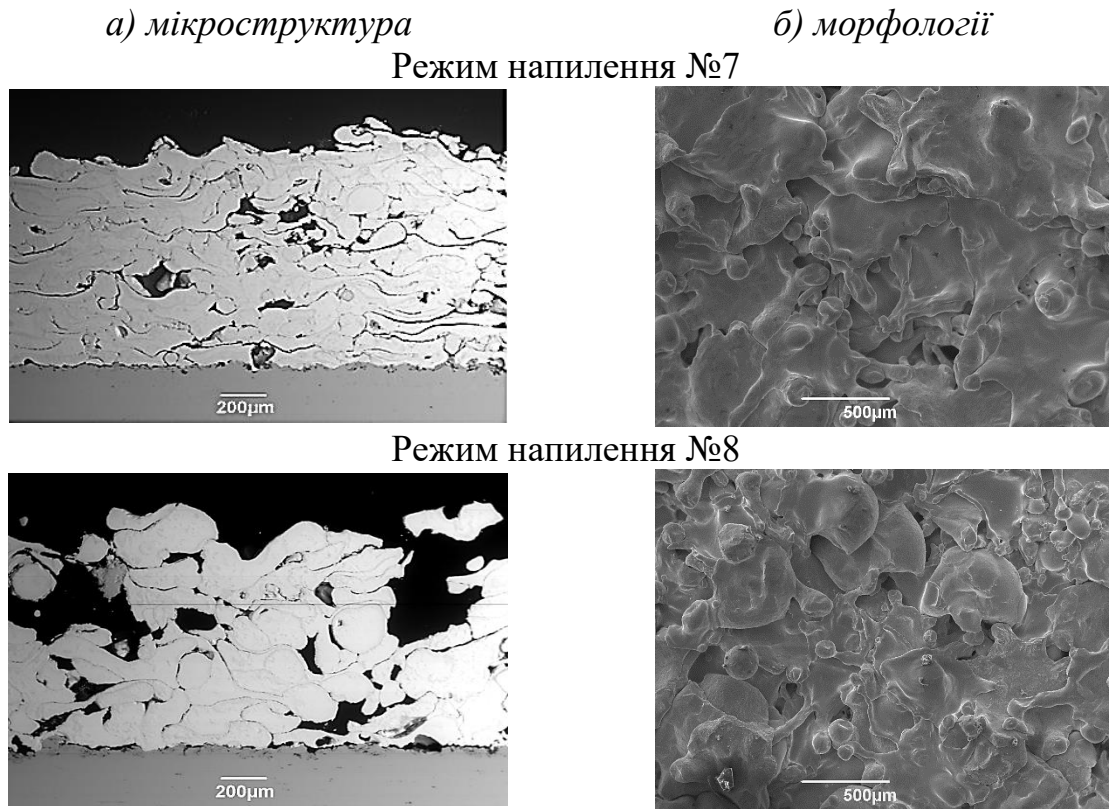


Рисунок 4.1, аркуш 119



Із отриманих зображень (рис. 4.1, а) та застосовуючи методику описану в підрозділі 2.4.1, був визначений вміст об'ємної пористості в структурі Zr-покриттів, який знаходився в межах значень від $(2,8 \pm 0,1) \%$ до $(20,3 \pm 2,0) \%$ (рис. 4.2) [172].

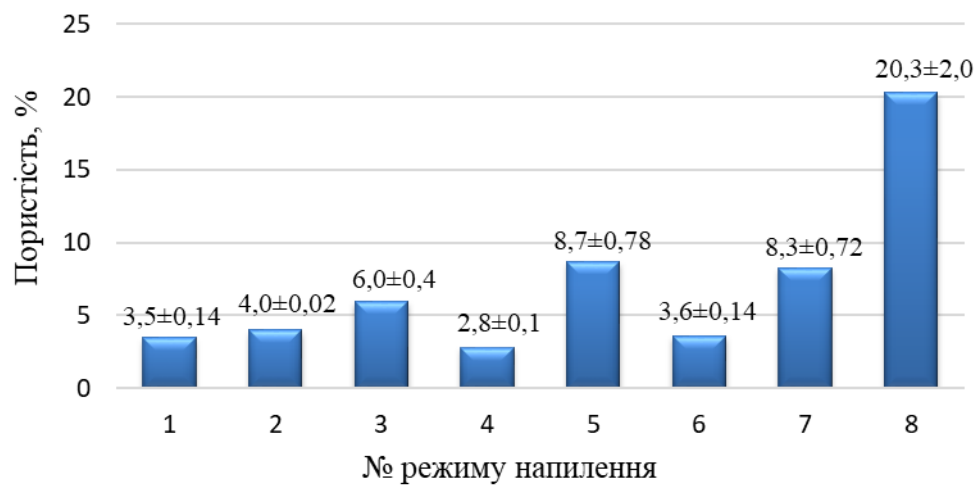


Рисунок 4.2 – Значення об'ємної пористості П (%) в Zr-покриттях від режиму МПН (згідно з табл. 3.2) [172]

Було встановлено, що на розмір пор та їх вміст в об'ємі структури Zr-покриттів і мікрорельєф поверхневих шарів впливають деформації та стан диспергованих частинок, які формують покриття, а ті в свою чергу залежали від параметрів режиму МПН. Ув'язку з цим, на основі проведеного дослідження сплет-тесту (підрозділ 3.3) подальший аналіз процесу формування Zr-покриттів було проведено із їхнім розподілом на три групи, які були пов'язані відносно отриманих результатів досліджень Zr-сплетів [162].

Перша група. Дисперговані Zr-частинки з розміром від $(128 \pm 3,6)$ мкм до (202 ± 10) мкм (див. р-ми №№ 1, 2, 4, 6, рис. 3.6) та ті, які були повністю розплавлені (див. р-ми №№ 1, 2, 4, 6; рис. 3.9) і рухалися із швидкістю від $(16,5 \pm 3,5)$ м/с до $(28,7 \pm 4,0)$ м/с (див. р-ми №№ 1, 2, 4, 6; рис. 3.6), через що ступінь їх деформації був максимально дископодібним, що дозволило сформувати структуру із характерною ламелярною будовою (р-ми №№ 1, 2, 4, 6; рис. 4.1, а). В такій структурі середній розмір пор спостерігався від 60 мкм до 100 мкм, а їх вміст не перевищував $(4 \pm 0,02)$ % (рис 4.2). Низька пористість отриманої структури пояснюється збільшенням ступеня перегріву розплаву матеріалу, який призводив до меншої його в'язкості із більшим розбризуванням, кращим затіканням в порожнини між ламелями та заповненню їх. Дана тенденція також спостерігається на поверхнях Zr-покриттів, мікрорельєф яких мав зміну значень шорсткості Ra в діапазонах від $(12 \pm 0,97)$ мкм до $(14 \pm 1,13)$ мкм. Стан повністю розплавлених Zr-частинок мінімального і середнього розміру, які мали високу швидкість руху (р-ми №№ 1, 2, 4, 6; рис. 3.6), призвів до формування більш гладкого мікрорельєфу (р-ми №№ 1, 2, 4, 6; рис. 4.1, б) завдяки розтіканню перенесеного розплаву металу по поверхні Zr-покриттів.

Серед розглянутої першої групи частинок (р-м №1; рис. 3.9) із відмінністю їх в значно більшій кількості рідкої фази в сплеті, що забезпечила надалі найбільш гладкий мікрорельєф поверхні Zr-покриття із шорсткістю Ra $(12 \pm 0,97)$ мкм (р-м №1; рис. 4.1, б). Вивчення морфології поверхні на даному режимі №1 показало значну кількість тріщин. Це свідчило про те, що Zr-

частинки які деформувались об поверхневий шар Zr-покриття мали достатньо високі температури, а швидкі процеси теплообміну та кристалізації призвели до появи значних напружень в її структурі із утворенням тріщин на поверхні Zr-покриття.

Друга група. У випадку формування Zr-покриттів частинками серед яких разом із розплавленими були присутні ті, що почали тверднути (р-ми №№ 3, 5, 7; рис. 3.9) спричиняло до формування структури із характерними ламелями більшої товщини ніж у першій групі, завдяки їхньому меншому деформуванню. Відповідне деформування Zr-частинок отримували через недостатні їх температури при досить низькій швидкості руху від $(13,4 \pm 3,2)$ м/с до $(9,8 \pm 1,5)$ м/с (р-ми №№ 3, 5, 7; рис. 3.6). При значній їх кількості це призводило до утворення зернистої і зернисто-дископодібної структури із більшим відсотком об'ємної пористості від $(6 \pm 0,40)$ % до $(8,7 \pm 0,78)$ % в Zr-покриттях (р-ми №№ 3, 5, 7; рис. 4.2) та розміру пор до (200 ± 50) мкм (р-ми №№ 3, 5, 7; рис. 4.1, а).

Тоді як сформована морфологія поверхонь Zr-покриттів (р-ми №№ 3, 5; рис. 4.1, б) із розпилених Zr-частинок середнього розміру від $(192 \pm 8,4)$ мкм до $(195 \pm 9,4)$ мкм і тих, що рухалися з достатньо низькою швидкістю $(11,8 \pm 5,0)$ м/с та $(13,4 \pm 3,2)$ м/с (р-ми №№ 3, 5; рис. 3.6) і стан яких був, як з рідкою, так і початковою фазою затвердіння закріплюючись утворювали мікрорельєф шорсткістю Ra від $(30,2 \pm 3,87)$ мкм до $(34,8 \pm 3,23)$ мкм. Аналіз морфології поверхні Zr-покриття сформованої на режимі № 7 (рис. 4.1, б), характеризувався як більш виражений серед даної групи Ra $(45,2 \pm 3,83)$ мкм. Це очевидно було пов'язано із значно більшим середнім розміром диспергованих Zr-частинок (268 ± 18) мкм (р-м № 7; рис. 3.1), що призвело до зростання кількості розплаву перенесеного матеріалу, а своєю чергою невисока швидкість руху Zr-частинок $(9,8 \pm 1,5)$ м/с (р-м № 7; рис. 3.6) до меншого їх деформування, розбризкування та розтікання розплаву по поверхні Zr-покриття.

Третя група. Zr-покриття, які були утворені із практично затверділих частинок (р-м №8; рис. 3.9) середнього розміру (310 ± 31) мкм (р-м №8; рис. 3.1), але тих, що знаходились в пластичному стані та рухались з найменшою швидкістю ($8 \pm 2,5$) м/с (р-м №8; рис. 3.6), забезпечували утворення структури, яка спостерігалась на режимі №8 (рис. 4.1, а). Така структура мала найбільший відсоток вмісту об'ємних пор ($20,3 \pm 2,0$) %, а діапазон розміру пор змінювався від (100 ± 20) мкм до (300 ± 100) мкм (р-м №8; рис. 4.1, а) [173]. Морфологія поверхні таких Zr-покриттів, яка була утворена з найбільш об'ємних сферичних частинок розміром (310 ± 31) мкм (р-м №8; рис. 3.1) та котрі частково деформуючись через найменшу швидкість руху приймаючи неправильну форму, при незначній кількості рідкої фази призводили до формування поверхні з найбільш вираженим мікрорельєфом шорсткістю до Ra ($52 \pm 3,1$) мкм (рис 4.3). Подібний показник шорсткості поверхні біосумісного титанового покриття, який сприяє остеointegraційним процесам було отримано в роботі [134].

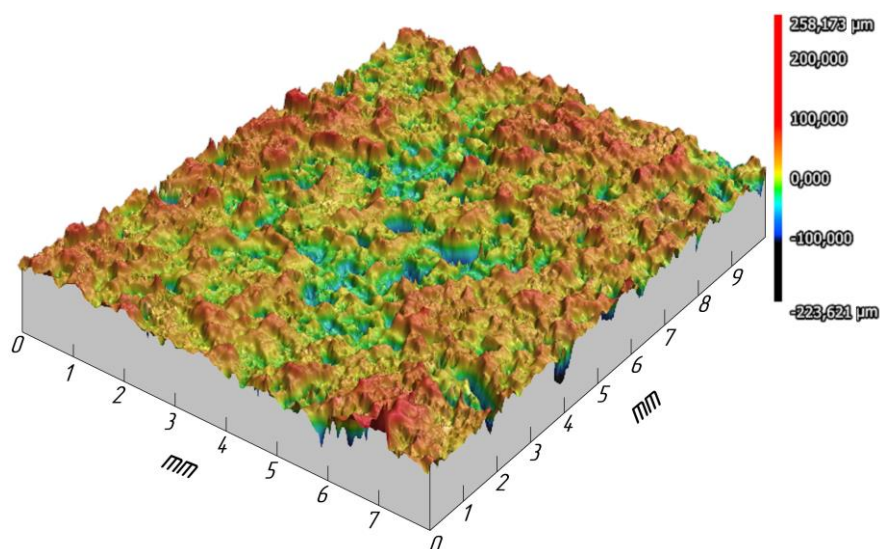


Рисунок 4.3 – 3D топографія мікрорельєфу поверхні Zr-покриття отриманого МПН на режимі №8 (згідно з табл. 3.2)

В процесі вивчення морфології поверхонь Zr-покриттів сформованих на режимі МПН №8 (табл. 3.2) було виявлено присутність не тільки відкритих

макропор до 300 мкм, а й також мікропор розміром до 10 мкм, які розташовувались на вершинах утворених із деформованих частинок (рис. 4.4).

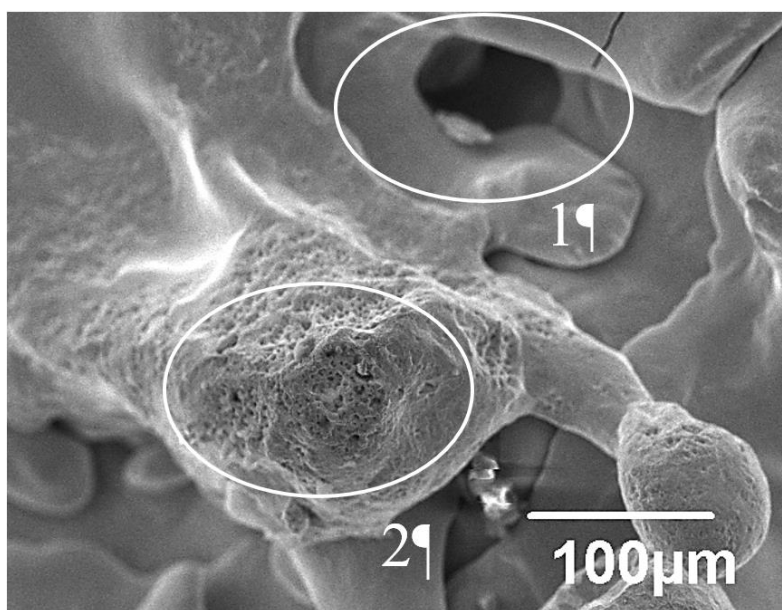


Рисунок 4.4 – Морфологія поверхні із макро - 1, мікро - 2 порами Zr-покриття, сформованого МПН на режимі №8 (згідно з табл. 3.2)

Такі результати виявленої пористості згідно із проведеного літературного аналізу (підрозділ 1.2) забезпечать підвищення біосумісності поверхні покриття, завдяки наявності місць для закріплення кісткового матриксу і прискорення процесу остеоінтеграції.

В результаті обробки отриманих даних об'ємної пористості Zr-покриттів розраховано рівняння регресії (4.1) яке дозволяє спрогнозувати її вміст, від зміни значень параметрів режиму МПН (згідно з табл. 3.2) [162]

$$\%P_{Zr} = 42,66 - 0,62 \cdot I - 0,06 \cdot Q_{пл} - 0,01 \cdot H - 2,77 \cdot V_{др}. \quad (4.1)$$

Отримані розрахунковим шляхом коефіцієнти рівності 4.1, які відповідають інтенсивності впливу основних досліджуваних параметрів режиму МПН на зміну значень об'ємної пористості в Zr-покритті, дозволили графічно пояснити механізм даного впливу у вигляді графіка трендів (рис. 4.5).

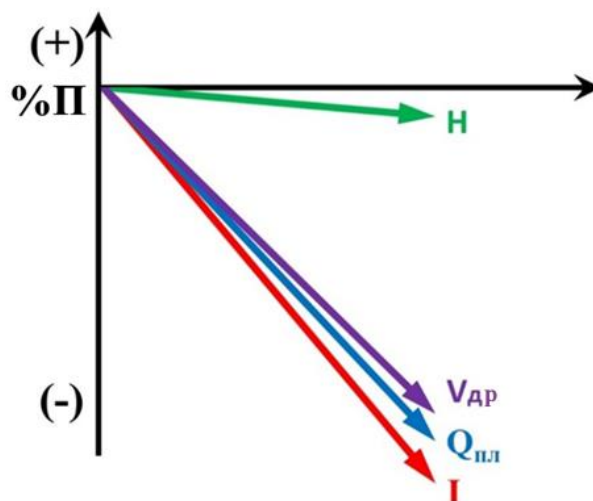


Рисунок 4.5 – Вплив параметрів режиму МПН на (%) об'ємної пористості в Zr-покриттях

Аналіз трендів (рис. 4.5) із відображеними параметрами режиму МПН показав, що вони демонструють обернений вплив на показник об'ємної пористості в Zr-покриттях, а найбільш вагомими параметри режиму – сила струму (I , А), витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{пл}$, л/год) та швидкість подачі дроту ($V_{др}$, м/хв). При даних досліджуваних діапазонах параметрів МПН дистанція напilenня (H , мм) чинить найменший вплив на формування об'ємної пористості в Zr-покриттях.

Тож у випадку досягнення максимальної пористості потрібно прагнути до зменшення сили струму, що призводить до менш інтенсивного плавлення дроту та поступового прогрівання торця Zr-дроту з можливістю формування розплаву диспергованої краплі Zr-дроту більшого розміру (310 ± 31) мкм режим №8 (рис. 3.1). Водночас зменшення витрати плазмоутворюючого газу знижує динамічний тиск на рідку краплю та спричиняє до мінімального розгону розпиленої Zr-частинки із швидкістю руху ($8,0 \pm 2,5$) м/с (режим № 8; рис. 3.6). Це призводить до меншого деформування розпиленої 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 збільшеним вмістом об'ємної пористості (режим № 8; рис. 4.2) та розміру пор (режим № 8; рис. 4.1). При меншій швидкості подачі дроту забезпечується

найменша глибина його введення в мікроплазмовий струмінь. Через що утворення крапель розплаву буде відбуватися поступово в області струменя із меншою температурою та його напірного динамічного тиску, що сприятиме до формування Zr-частинок більшого розміру.

За результатами отриманих комплексних характеристик МПН Zr-покриттів, які формуються на режимі № 8 (табл. 3.2) встановлено, що вони найбільш відповідають тим критерії яких були визначені до біосумісних покриттів в результаті проведеного літературного огляду (розділ 1).

4.2 Дослідження впливу об'ємної пористості цирконієвих покриттів на їх модуль пружності

Подібність модулів пружності деталей ендопротеза та кісткової тканини зменшують ймовірність виникнення екрануючих напружень при динамічних навантаженнях, що дозволяє уникнути відшарування кісткової тканини від поверхні деталей ендопротеза та забезпечити їм надійне, довготривале фіксування в кістці із збереженням її щільності [174].

Визначення модуля пружності Zr-покриттів було проведено на зразках покриттів, які мали три значення об'ємної пористості ($2,8 \pm 0,1$) %, ($8,7 \pm 0,78$) % та ($20,3 \pm 2,0$) % (рис. 4.2) та були сформовані МПН із застосуванням параметрів режиму представлених в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 Параметри режимів МПН Zr-покриттів для дослідження їхнього модуля пружності

| Об'ємна пористість, % | Сила струму I, А | Витрата плазмоутворюючого газу $Q_{пл}$, л/год | Дистанція напилення Н, мм | Швидкість подачі дроту $V_{др}$, м/хв |
|-----------------------|------------------|---|---------------------------|--|
| $2,8 \pm 0,1$ | 26 | 240 | 120 | 4,8 |
| $8,7 \pm 0,78$ | 16 | 240 | 120 | 2,9 |
| $20,3 \pm 2,0$ | 16 | 160 | 40 | 2,9 |

Сформовані на титанових зразках МПН із Zr-дроту покриття товщиною $h_c = (0,36 \pm 0,04)$ мм із різною об'ємною пористістю показані на рис. 4.6.



Пористість $(2,8 \pm 0,1)$ % Пористість $(8,7 \pm 0,78)$ % Пористість $(20,3 \pm 2,0)$ %

Рисунок 4.6 – Зразки із МПН Zr-покриттям різної об'ємної пористості для випробувань на статичне трьохточкове згинання

В результаті розрахунку за формулою 2.16 за трьома дослідженими зразками основи без покриття було отримано їх середнє значення модуля пружності, яке становило $E_b = 109970$ МПа [175].

При визначенні модуля пружності Zr-покриттів із різним відсотком об'ємної пористості в покриттях їх розміщували на опорах так, щоб у трьох зразках шар покриття знаходився у зоні розтягу, а у трьох інших зразках – у зоні стиску (рис. 4.7). Умови випробування на стискання та згинання були обрані через те, що вони імітували навантаження підчас функціонування імплантату.



Пористість $(2,8 \pm 0,1)$ %

Пористість $(20,3 \pm 2,0)$ %

Рисунок 4.7 – Зразки з Zr-покриттям після випробувань на статичне трьохточкове згинання: 1; 3 – в зоні стиску та 2; 4 – в зоні розтягу

В результаті механічних досліджень за отриманими діаграмами згину зразків з покриттям (див. додаток А), встановленими зусиллями та їх прогинами і розрахованою згинальною жорсткістю (B_x) (формула 2.17), були визначені значення модуля пружності Zr-покриттів (E_c) за формулою (2.15) [176], які представлені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Результати розрахунків модуля пружності Zr-покриттів E_c (МПа) із різним вмістом об'ємної пористості Π (%)

| № зразка | Розміри основ | | Товщина шару покриття h_c , мм | Зусилля | | Прогини | | Згинальна жорсткість зразка (B_x), Н·мм ² | Модуль пружності покриття (E_c), МПа |
|--|-----------------|--------------------|----------------------------------|-----------|-----------|------------|------------|--|--|
| | ширина b , мм | товщина h_b , мм | | P_1 , Н | P_2 , Н | f_1 , мм | f_2 , мм | | |
| Zr-покриття пористістю ($2,8 \pm 0,1$) % в зоні стиску | | | | | | | | | |
| 1-Цс | 10,09 | 1,99 | 0,36 | 140 | 340 | 0,15 | 0,35 | 886357 | 32868 |
| 2-Цс | 10,11 | 1,99 | 0,34 | 175 | 375 | 0,19 | 0,39 | 886370 | 35050 |
| 3-Цс | 10,07 | 1,95 | 0,36 | 140 | 340 | 0,16 | 0,37 | 853527 | 36947 |
| Zr-покриття пористістю ($2,8 \pm 0,1$) % в зоні розтягу | | | | | | | | | |
| 4-Цр | 10,09 | 1,97 | 0,34 | 190 | 390 | 0,25 | 0,48 | 768181 | 13566 |
| 5-Цр | 10,08 | 1,95 | 0,32 | 200 | 400 | 0,28 | 0,52 | 743499 | 14295 |
| 6-Цр | 10,07 | 1,95 | 0,36 | 150 | 350 | 0,2 | 0,44 | 743395 | 12378 |
| Zr-покриття пористістю ($8,7 \pm 0,78$) % в зоні стиску | | | | | | | | | |
| 7-Цс | 10,03 | 2,00 | 0,34 | 190 | 390 | 0,24 | 0,45 | 853533 | 26152 |
| 8-Цс | 10,09 | 1,99 | 0,36 | 145 | 345 | 0,17 | 0,38 | 853533 | 25738 |
| 9-Цс | 10,08 | 2,00 | 0,35 | 165 | 365 | 0,19 | 0,40 | 853526 | 24234 |
| Zr-покриття пористістю ($8,7 \pm 0,78$) % в зоні розтягу | | | | | | | | | |
| 10-Цр | 10,08 | 1,96 | 0,35 | 145 | 345 | 0,19 | 0,43 | 743398 | 10258 |
| 11-Цр | 10,08 | 1,94 | 0,33 | 155 | 355 | 0,21 | 0,46 | 720164 | 10765 |
| 12-Цр | 10,12 | 1,95 | 0,37 | 120 | 320 | 0,18 | 0,42 | 743393 | 11177 |
| Zr-покриття пористістю ($20,3 \pm 2,0$) % в зоні стиску | | | | | | | | | |
| 13-Цс | 10,04 | 1,97 | 0,36 | 115 | 315 | 0,14 | 0,37 | 768177 | 13382 |
| 14-Цс | 10,11 | 2,00 | 0,35 | 185 | 385 | 0,20 | 0,42 | 794662 | 11053 |
| 15-Цс | 10,04 | 2,00 | 0,36 | 135 | 335 | 0,17 | 0,40 | 794669 | 11776 |
| Zr-покриття пористістю ($20,3 \pm 2,0$) % в зоні розтягу | | | | | | | | | |
| 16-Цр | 10,09 | 1,95 | 0,35 | 170 | 370 | 0,24 | 0,49 | 720160 | 7426 |
| 17-Цр | 10,11 | 1,95 | 0,37 | 100 | 300 | 0,13 | 0,38 | 720166 | 6610 |
| 18-Цр | 10,10 | 1,98 | 0,35 | 280 | 480 | 0,37 | 0,61 | 743394 | 5198 |

Розрахований середній показник значення модуля пружності досліджених Zr-покриттів від об'ємної пористості представлений в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Середнє значення модуля пружності Zr-покриттів в зоні розтягу E_c^T (ГПа) і стиску E_c^P (ГПа) в залежності від об'ємної пористості Π (%)

| Пористість (Π), % | Модуль пружності покриття в зоні | | E_c^T / E_c^P , % |
|----------------------------|----------------------------------|-------------------------|---------------------|
| | розтягу (E_c^T), ГПа | стиску (E_c^P), ГПа | |
| $2,8 \pm 0,1$ | $13,4 \pm 0,7$ | $34,9 \pm 1,4$ | 38,4 |
| $8,7 \pm 0,78$ | $10,7 \pm 0,3$ | $25,4 \pm 0,8$ | 42,3 |
| $20,3 \pm 2,0$ | $6,4 \pm 0,8$ | $12,1 \pm 0,9$ | 53,1 |

З аналізу таблиці 4.3 встановлено, що зі збільшенням об'ємної пористості різниця між модулем пружності покриття в зоні розтягу та стиску зменшується. Так при об'ємній пористості ($2,8 \pm 0,1$) % модуль пружності Zr-покриттів в зоні розтягу становить лише 38,4 % від відповідної характеристики цих покриттів з максимальним показником об'ємної пористості ($20,3 \pm 2,0$) % де співвідношення досягає 53,1 %. Якщо порівняти розраховані показники середнього модуля пружності Zr-покриттів в зоні розтягу та стиску (табл. 4.3), то в зоні стиску даний показник знижується майже втричі зі збільшенням відсотка об'ємної пористості від ($2,8 \pm 0,1$) % до ($20,3 \pm 2,0$) % та становить від ($34,9 \pm 1,4$) ГПа до ($12,1 \pm 0,9$) ГПа відповідно.

Отриманий мінімальний показник модуля пружності ($12,1 \pm 0,9$) МПа на стиск Zr-покриттів методом МПН досить схожі до тих, що приводяться в літературі для плазмових покриттів з об'ємною пористістю ($15,4 \pm 0,8$) % із чистого титанового порошку, у яких модуль пружності на стиск становив 11,6 ГПа [94]. Це вказує на те, що сформовані плазмовим методом покриття з пористою структурою дозволяють знижувати значення модуля пружності порівняно з суцільним матеріалом майже в 10 раз.

Порівнюючи значення модуля пружності біосумісних покриттів з об'ємною пористістю 25,0 %, отриманих МПН із комерційного чистого титанового дроту, їх значення модуля пружності в зоні стиску знижуються лише до 19,5 ГПа, а в зоні розтягу до 12,8 ГПа [177], що значно вище показників для модуля пружності покриттів з об'ємною пористістю ($20,3 \pm 2,0$) % отриманих МПН із Zr-дроту. З цього можна зробити висновок, що в залежності

від розтягу, чи стиску сформовані методом МПН Zr-покриття з максимальним вмістом об'ємної пористості ($20,3 \pm 2,0$) %, у яких їх значення модуля пружності змінюється від ($6,4 \pm 0,8$) ГПа до ($12,1 \pm 0,9$) ГПа, забезпечують більшу подібність показнику модуля пружності кістки (рис. 4.8), який може змінюватися в кортикальній кістковій тканини в діапазоні від 5 ГПа до 23 ГПа [62], ніж аналогічні покриття з титанового дроту.

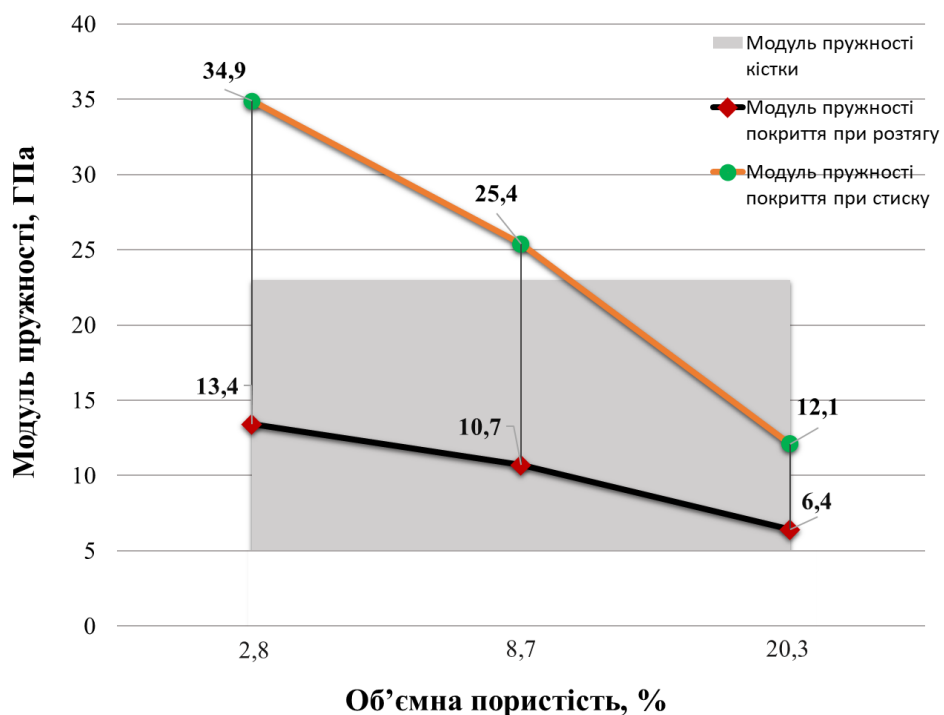


Рисунок 4.8 – Залежність величини модуля пружності Zr-покриттів в зоні розтягу E_c^T (ГПа) і стиску E_c^P (ГПа) від об'ємної пористості та її відповідність модулю пружності кістки

Із встановленого функціонального зв'язку між пористістю та модулем пружності методом найменших квадратів, через побудову кривих лінійної регресії (рис. 4.9), були отримані регресійні залежності у вигляді формул (4.2, 4.3) із розрахованими відповідними коефіцієнтами для них [178].

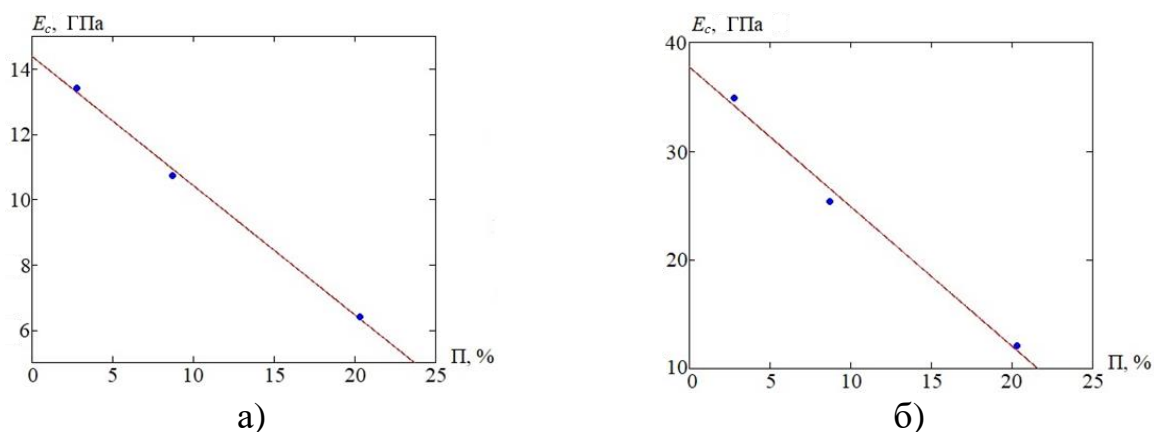


Рисунок 4.9 – Графіки залежності модуля пружності E_c (ГПа) Zr-покриття від об'ємної пористості P (%): в зоні розтягу (а) та стиску (б) [175]

Для покриття в зоні розтягу

$$E_c (Zr) = 14390 - 396 \cdot P \quad (4.2)$$

та в зоні стиску

$$E_c (Zr) = 37730 - 1284 \cdot P \quad (4.3)$$

де P – об'ємна пористість в структурі покриття.

Отримане апроксимоване максимальне відхилення розрахункового значення модуля пружності від експериментального для формули (4.2) становить менше 2%, а для формули (4.3) – 4,7%, що вказує на достатній відсоток достовірності отриманих формул.

4.3 Дослідження міцності зчеплення цирконієвих покриттів з основою

Однією із вимог до біосумісних покриттів є наявність пористості, але її значна кількість може негативно впливати на механічні властивості системи покриття-імплантат [108]. Тож виходячи з цього в рамках даного розділу було проведено механічні випробування по встановленню міцності зчеплення Zr-покриттів з основою. Досліджувані Zr-покриття отримували із забезпеченням максимальної шорсткості та об'ємної пористості поверхневих шарів згідно з

параметрів режиму МПН №8 (табл. 3.2). Попередньо на основу наносили підшар Zr-покриття з мінімальною пористістю, який формувався згідно з представлених параметрів режиму МПН в таблиці 4.4, для збільшення площі контакту частинкам, що напилюються, і зменшення ймовірності просочення клейової суміші до основи зразка.

Таблиця 4.4 – Параметри режимів МПН Zr-покриттів для встановлення міцності зчеплення з основою

| Послідовність Zr-шарів | Сила струму I, А | Витрата плазмоутворюючого газу $Q_{пл}$, л\год | Дистанція напилення Н, мм | Швидкість подачі дроту $V_{др}$, м/хв | Товщина покриття, мкм |
|------------------------|------------------|---|---------------------------|--|-----------------------|
| 1-підшар | 26 | 160 | 40 | 4,8 | 80 ± 10 |
| 2-зовнішній шар | 16 | 160 | 40 | 2,9 | 300 ± 10 |

Отримані зразки із напиленими Zr-покриттями для встановлення міцності зчеплення з основою показані на рис. 4.10.



Рисунок 4.10 – Зовнішній вигляд напилених Zr-покриттів на поверхнях циліндричних зразків із титанового сплаву марки ВТ6

Параметри зафіксованого навантаження після руйнування та розрахункові результати досліджень міцності зчеплення покриттів з основою згідно з формулами (2.18 та 2.19) приведені в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Показники навантаження та міцність зчеплення Zr-покриттів з поверхнею зразка із титанового сплаву марки ВТ6

| № зразка | Розмір поверхні зразка D, мм | Площа поверхні контакту, мм ² | Зусилля навантаження P, Н | Міцність зчеплення $\sigma_{зч}$, МПа | Середня міцність зчеплення, $\overline{\sigma_{зч}}$, МПа |
|----------|------------------------------|--|---------------------------|--|--|
| 1 | 24,8 | 1932,21 | 12940 | 27 | 28 ± 3 |
| 2 | 24,8 | 1932,21 | 15100 | 31 | |
| 3 | 24,8 | 1932,21 | 10540 | 22 | |
| 4 | 24,8 | 1932,21 | 15380 | 32 | |
| 5 | 24,8 | 1932,21 | 13540 | 28 | |

Отриманий результат розрахунку середньої міцності зчеплення Zr-покриттів (режим МПН згідно з табл. 4.4) з поверхнею основи із титанового сплаву марки ВТ6, становить (28 ± 3) МПа. Проведена оцінка характеру зон руйнування покриттів – контр зразки (рис. 4.11) показала, що руйнування відбувається між шарами покриття.



Рисунок 4.11 – Зображення зразків із Zr-покриттям після випробування

Виявлена кількість покриття, яке лишилося на поверхні основи після його руйнування, становила понад 95%. Таким чином отримане значення міцності зчеплення (табл. 4.5) характеризувало міцність покриттів між його

шарами [179]. Це вказує на те, що показник середньої міцності зчеплення МПН Zr-покриттів з поверхнею основи із титанового сплаву марки ВТ6 перевищує (28 ± 3) МПа. Оскільки на сьогодні значення показника відповідності міцності зчеплення біосумісних Zr-покриттів із пористою структурою з поверхнею основи не приводиться, то їх порівняння було виконано згідно із встановленою вимогою в ISO 13179-1:2021 для пористих титанових покриттів отриманих плазмовим напиленням на поверхні із титанового сплаву марки ВТ6. Відповідно до вимоги міжнародного стандарту якості ISO 13179-1:2021 середнє значення міцності зчеплення біосумісного покриття на відрив має становити понад 22 МПа.

Таким чином отримане середнє значення міцності зчеплення (28 ± 3) МПа Zr-покриттів сформованих через підшар із застосуванням параметрів режимів МПН (табл. 4.4) на поверхнях зразків із титанового сплаву марки ВТ6 [180] вказує на відповідність вимог згідно з ISO 13179-1:2021, що дозволяє використовувати згідно з механічними показниками Zr-покриття на поверхнях імплантатів.

4.4 Дослідження корозійної стійкості та цитотоксичності *in vitro* цирконієвих покриттів

Оцінка ефективності до корозійної стійкості Zr-покриттів в середовищі розчину Рінгера була проведена з використанням методики описаної в підрозділі 2.4.4. Досліджувані покриття із Zr-дроту отримували застосовуючи параметри режиму МПН представлені в таблиці 4.6 та формуючи їх товщиною (320 ± 29) мкм.

Таблиця 4.6 – Параметри режиму МПН біосумісних покриттів із Zr-дроту для дослідження їхньої корозійної поведінки

| Сила струму I, А | Витрата плазмоутворюючого газу $Q_{пл}$, л\год, | Дистанція напилення H, мм | Швидкість подачі дроту $V_{др}$, г/хв |
|---------------------|---|------------------------------|---|
| 18 | 180 | 70 | 4,8 |

Результати проведеного дослідження корозійної стійкості Zr-покриття представлені у вигляді діаграми потенціалу розімкнутого ланцюга (E_{OCP}) (рис. 4.12).

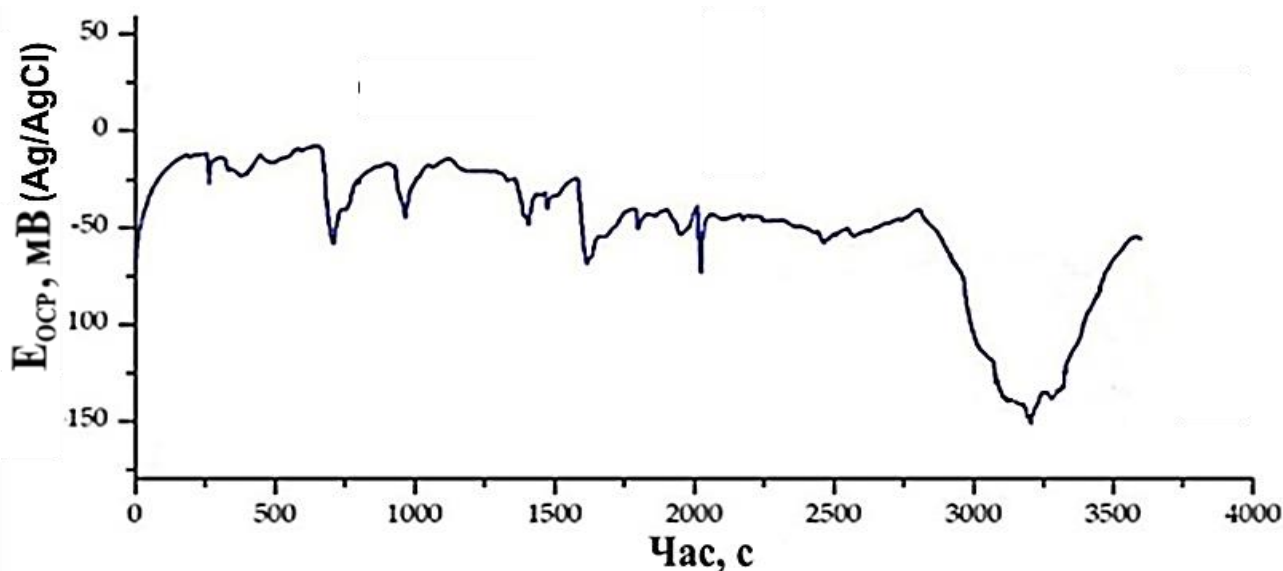


Рисунок 4.12 – Діаграма E_{OCP} , (мВ) Zr-покриття в розчині Рінгера із часом витримки 1 година

В результаті спостереження та аналізу записаної діаграми (рис. 4.12) відстежували збільшення потенціалу E_{OCP} із зміною на чергове його зменшення до середнього значення, що передбачало процес локальних змін поверхні Zr-покриття. Перебіг процесів із збільшенням E_{OCP} з поступовою стабілізацією свідчить про збільшення компактності пасиваційного шару або продуктів корозії на зразках з часом, а у випадку зменшення значення E_{OCP} це вказувало на можливе розчинення поверхневого шару покриття. Зареєстровані коливання потенціалу E_{OCP} Zr-покриття можуть бути пов'язані з нестабільністю сформованого шару ZrO_2 . Із літературних джерел відомо, що покриття ZrO_2 , як правило є неоднорідними та потребують додавання інших оксидних компонентів, наприклад Y_2O_3 для їх стабілізації [181]. Водночас тонкий шар пасиваційної плівки ZrO_2 , сформованої на поверхні Zr-покриття, є ефективнішим ніж TiO_2 сформований на поверхні титанового покриття,

підтвердження цього є отримані результати значення E_{OCP} [182]. Більш додатній потенціал E_{OCP} -50 мВ_{Ag/AgCl} (середнє апроксимоване значення $\sim +149$ мВ) для Zr-покриття в 6,5 рази менший від отриманого показника для покриття сформованого МПН із чистого титану у вигляді дроту, що свідчить про менший рівень виходу іонів металу з Zr-покриття в електроліт [182].

Результати випробувань пітингової корозії Zr-покриття представлені у вигляді потенціодинамічних кривих (рис. 4.13), а їх аналіз в таблиці 4.7.

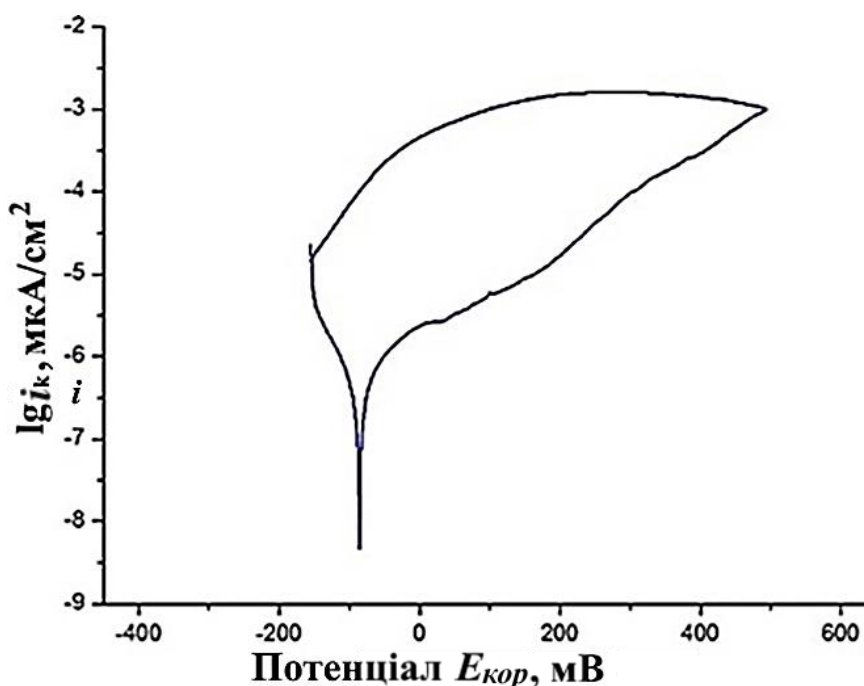


Рисунок 4.13 – Поларизаційна крива залежності анодної густини струму корозії i_k , (мкА/см²) від потенціалу корозії E_{kop} , (мВ) Zr-покриття отриманого методом МПН

Таблиця 4.7 – Середні значення результатів випробувань біосумісного Zr-покриття на пітинг корозію та їх стандартні відхилення

| Потенціали | | Коефіцієнти | | Поларизаційний опір R_n , кОм·см ² | Густина струму корозії i_k , мкА/см ² | Наскрізна пористість покриття П % |
|------------------------|-------------------|-------------|------------|---|--|-----------------------------------|
| корозії E_{kop} , мВ | пробою E_n , мВ | Тафеля | | | | |
| | | b_a , мВ | b_c , мВ | | | |
| -85 | 392 | 18 | 15 | 46 | 0,076 | 8 |

На основі отриманих результатів пітингової корозії було встановлено, що компоненти Тафеля (b_a і b_c) були подібними, що вказує на електронну кінетику перенесення заряду. Крім того, були зафіксовані петлі гістерезису з існуванням потенціалу пробою та активністю до пасиваційного переходу при густині струму майже - 300 мкА/см² [182].

Отримані результати дослідження на пітинг корозію Zr-покриття із показником густини струму корозії $i_k(\text{Zr}) = 0,076$ мкА/см² (табл. 4.7), що двічі менше від показника для титанового покриття [182]. Менший показник густини струму корозії Zr-покриття (табл. 4.7) вказує на значно нижчу швидкість протікання процесу корозії та кращу ефективність захисту поверхневого шару оксидної плівки ZrO₂ [183]. Підтверження цього є представлені в джерелі [184] дані захисту поверхонь магнієвих сплавів від корозії в середовищі людського організму де оксидна плівка ZrO₂ була ефективнішою ніж TiO₂. Водночас вищу ефективність Zr-покриття відносно корозійної стійкості від аналогічного покриття із титанового дроту підтверджували також і інші показники, серед яких значення потенціалу пробою E_n з різницею майже у двічі (Zr) = +392 мВ, (табл. 4.7) та в чотири рази менший показник корозійного потенціалу $E_{кор}$ (Zr) = -85 мВ (табл. 4.7) ніж для титанового покриття [183].

Розрахунок захисної ефективності поверхневого шару (Π_c) Zr-покриття до корозійної стійкості із використанням формули (2.21) показав значення в 58%, а водночас для аналогічного титанового покриття даний показник ефективності поверхневого шару становив лише 8% [183].

З отриманих результатів корозійної поведінки та їх аналізу було встановлено, що біосумісні Zr-покриття отримані методом МПН дозволять значно ефективніше протистояти корозії в біологічних розчинах, які імітують організм людини, в порівнянні з чистим титаном для медичного призначення та з якого отримують методом МПН біосумісні покриття [185].

Проведені випробування біосумісних покриттів сформованих МПН із Zr-дроту на цитотоксичність *in vitro* згідно з ДСТУ EN ISO 10993-5:2015 показали

задовільні результати, які відповідали вимогам даного стандарту, що засвідчено в протоколі висновку (додаток Б) виданого державним підприємством "Науковий токсикологічний центр ім. акад. Л. І. Медведя МОЗ України".

Висновки до розділу 4:

4.1 Встановлено кореляцію у вигляді регресійної залежності між об'ємною пористістю покриттів та досліджуваними параметрами режимів мікроплазмового напилення із можливістю її прогнозування в діапазоні від $(2,8 \pm 0,1) \%$ до $(20,3 \pm 2,0) \%$, шляхом зміни значень параметрів режиму при розпиленні цирконієвого дроту

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

Найбільш вагомими параметрами режиму мікроплазмового напилення, які впливають на вміст об'ємної пористості в цирконієвих покриттях, є сила струму (I , А), витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{пл}$, л/год) та швидкість подачі дроту ($V_{др}$, м/хв).

4.2 Визначено, що на режимі №8 ($I = 16$ А; $Q_{пл} = 160$ л/год; $H = 40$ мм; $V_{др} = 2,9$ м/хв) забезпечується формування цирконієвого покриття з найбільшим вмістом об'ємної пористості до $(20,3 \pm 2,0) \%$, а його поверхня має найбільш розвинений мікрорельєф із шорсткістю Ra ($52 \pm 3,1$) мкм. Крім того на поверхні пористого цирконієвого покриття виявлено присутність, як макропор розміром до 300 мкм, так і мікропор розміром до 10 мкм.

4.3 Розроблено методику визначення модуля пружності окремих шарів при згинанні двошарового бруса прямокутного перерізу та отримано математичні формули для визначення у явному вигляді модуля пружності окремого шару (покриття), через відомий модуль пружності іншого шару (основи). Встановлено, що середнє значення модуля пружності цирконієвих покриттів змінюється при найменшому вмісту об'ємної пористості $(2,8 \pm 0,1) \%$ від $(13,4 \pm 0,7)$ ГПа в зоні розтягу до $(34,9 \pm 1,4)$ ГПа в зоні стиску покриття, а

при максимальному показнику об'ємної пористості ($20,3 \pm 2,0$) % від ($6,4 \pm 0,8$) ГПа в зоні розтягу до ($12,1 \pm 0,9$) ГПа в зоні стиску покриття відповідно.

4.4 В результаті поведених механічних досліджень міцності зчеплення цирконієвих покриттів товщиною (300 ± 10) мкм із пористою структурою з розміром пор до 300 мкм та їх вмісту ($20,3 \pm 2,0$) % в об'ємі покриття, які сформовані мікроплазмовим методом через цирконієвий підшар покриття товщиною (80 ± 10) мкм на поверхнях зразків із титановою сплавом марки ВТ6 визначено, що руйнування відбуваються між шарами покриття, а отримане середнє значення міцності зчеплення покриття з основою становить (28 ± 3) МПа, що задовольняє вимогам згідно з ISO 13179-1:2021 (понад 22 МПа).

4.5 Отримані показники корозійної стійкості цирконієвих покриттів в розчині Рінгера показали середній показник зсуву потенціалу розімкнутого ланцюга майже +149 мВ, що передбачає утворення пасивуючого шару і є захисним бар'єром від корозії. Розрахований коефіцієнт ефективності захисту поверхневого шару цирконієвого покриття становив 58%, що на 50% вище від аналогічного показника для титанового покриття. Встановлено, що цирконієві покриття мають кращу захисну ефективність від корозії з різницею майже у двічі більшого значенням потенціалу руйнування $E_n = +392$ мВ та нижчого значення густини струму корозії $i_k = 0,076$ мкА/см², та в 4 рази меншого параметру корозійного потенціалу $E_{кор} = -85$ мВ, ніж аналогічні титанові покриття.

4.6 Отримані висновки цитотоксичних досліджень *in vitro* біосумісних покриттів, які формуються методом мікроплазмового напилення із цирконієвого дроту, вказують на їхню безпечність і можуть бути допущені до клінічних досліджень.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ПРИНЦИПІВ ТЕХНОЛОГІЇ МІКРОПЛАЗМОВОГО НАПИЛЕННЯ БІОСУМІСНИХ ЦИРКОНІЄВИХ ПОКРИТТІВ ТА ПРИКЛАДИ ЇХ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

5.1 Наукові та технологічні рекомендації для мікроплазмового напилення біосумісних цирконієвих покриттів

Отримані результати проведених досліджень показали, що формування Zr-покриттів із пористою структурою методом МПН можливе на поверхнях деталей імплантатів для ендопротезування. Проте необхідно враховувати що в залежності від призначення, розміру та форми імплантату потрібно встановлювати відповідні характеристики покриття у вигляді його товщини, розміру пор та їх об'ємного вмісту в структурі покриття. На основі літературних даних та отриманих експериментальних результатів Zr-покриттів розроблені науково-технологічні рекомендації для МПН Zr-дроту із отриманням біосумісних покриттів на поверхнях металевих імплантатів різного типу і призначення.

Так для деталей ендопротезу кульшового суглоба розмір пор може знаходитися в межах від 100 мкм до 300 мкм при товщині окремих ділянок покриття (600 ± 100) мкм. Тоді як для малорозмірних імплантатів типу стоматологічних, розмір пор рекомендовано знижувати до діапазону значень від 60 мкм до 150 мкм при товщині покриття (300 ± 50) мкм.

В процесі нанесення біосумісних Zr-покриттів на установці МПН-004 необхідно використовувати дріт діаметром 0,3 мм із цирконієвого сплаву марки КТЦ-110. Для формування мікроплазмового струменя та його захисту із стабілізуванням шляхом супутнього обдуву застосовувати газ аргон сорт перший або вищий згідно ГОСТу 10157-79. Нанесення Zr-покриттів на поверхню деталей ендопротезів необхідно проводити двома шарами згідно з

представленими технологічними рекомендаціями у вигляді режимів МПН Zr-дроту (див. табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Основні технологічні параметри режимів МПН біосумісних покриттів із Zr-дроту

| Шар Zr-покриття | Сила струму I, А | Витрата плазмоутворюючого газу $Q_{пл}$, л/год | Дистанція напилення Н, мм | Швидкість подачі дроту $V_{др}$, м/хв |
|-----------------|------------------|---|---------------------------|--|
| Перший | 26 | 160 | 40 | 4,8 |
| Другий | 16 | 160 | 40 | 2,9 |

Перший шар (підшар) найбільш щільний рекомендованою наносити із об'ємною пористістю до $(2,8 \pm 0,1)$ % для забезпечення високої міцності зчеплення покриття з поверхнею ендопротеза, а також який буде виконувати захисну функцію від корозії поверхні деталі ендопротеза. *Другий шар* є основним для сприяння біосумісності і його об'ємна пористість повинна становити орієнтовно $(20,3 \pm 2)$ %. Для цього шару характерне формування розвиненої мережі відкритих пор розміром від 100 мкм до 300 мкм із найбільш шорстким мікрорельєфом поверхні $Ra > 50$ мкм. Це створюватиме основу для вrostання кісткової тканини та функціонування систем її життєзабезпечення, через циркуляцію фізіологічних рідин по сформованим судинам. Високий показник об'ємної пористості покриття сприятиме зниженню ефекту екранування напружень між кісткою та імплантатом, що підвищуватиме його надійність фіксування при знаходженні в кістці.

Біосумісні Zr-покриття наносяться послідовним зворотно-поступальним рухом мікроплазмотрона. Перший шар наноситься товщиною від 60 мкм до 100 мкм застосовуючи лінійну швидкість пересування мікроплазмотрона 2,6 м/хв та крок напилення 2,5 мм, при яких забезпечиться формування рівномірної товщини Zr-покриття. Наступний другий шар Zr-покриття рекомендовано наносити товщиною від 300 мкм до 500 мкм при лінійній швидкості пересування мікроплазмотрона 4,4 м/хв та кроку напилення 2,5 мм.

Сформовані Zr-покриття повинні відповідати міжнародному стандарту ISO 13179-1:2021 по міцності зчеплення з поверхнею основи яка вимірюється згідно із ASTM C633-13 (2021), а значення міцності зчеплення повинно становити понад 22 МПа.

У випадку нанесення біосумісних Zr-покриттів на вироби для імплантування малих розмірів типу дентальні імплантати, міжхребцеві кейджі та інші, рекомендовано застосовувати режим МПН який забезпечить збереження геометрії поверхні виробу (рис. 5.1) та мінімізує втрати розпилюваного матеріалу із дроту.

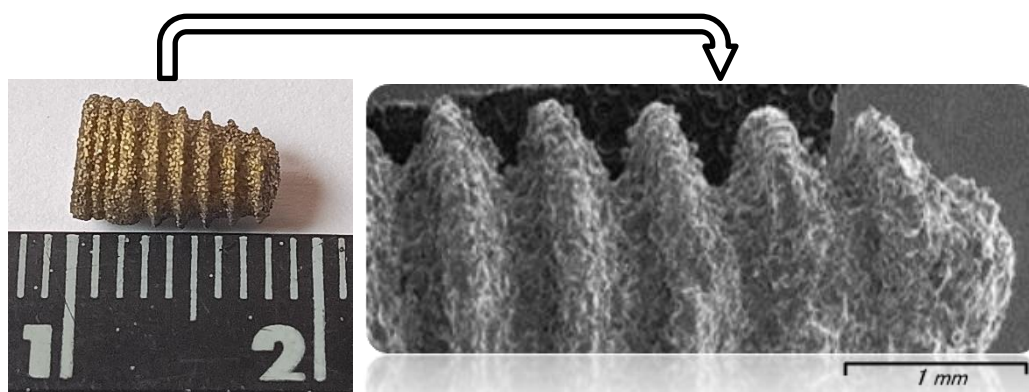


Рисунок 5.1 – Дентальний імплантат з біосумісним Zr-покриттям і вигляд його поверхні

Для таких імплантатів рекомендовано МПН Zr-покриттів проводити при параметрах режиму сила струму ($I = 26 \text{ A}$), витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{\text{пл}} = 160 \text{ л/год}$), дистанція напилення ($H = 80 \text{ мм}$) і швидкість подачі дроту ($V_{\text{др}} = 4,8 \text{ м/хв}$). В даному випадку лінійна швидкість переміщення мікроплазмотрона задається $2,6 \text{ м/хв}$, а крок напилення $2,5 \text{ мм}$.

Розроблений послідовний комплекс операцій і прийомів з порядком їх виконання для отримання МПН біосумісних Zr-покриттів на поверхні деталей ендопротезів кульшового суглоба із титанового сплаву марки VT6, представлений у вигляді технологічної схеми на рисунку 5.2. Технологічна схема включає підготовку деталей ендопротезів із накладанням масок, які

ізолюють поверхні не підлягаючі газоабразивній обробці та напилення біосумісних Zr-покриттів. Для цього можуть бути застосовані стійкі до механічного зносу еластичні матеріали такі, як гума або силікон (у випадку напилення необхідно використовувати термостійкі матеріали > 150 °C). Також допускається використання металевих накладок (із біосумісних матеріалів), які повторюють форму деталей з ущільненнями по периметру прилягання з поверхнею деталі ендопротеза для запобігання пошкодження абразивом, чи краплями розплаву металу в процесі нанесення Zr-покриттів.

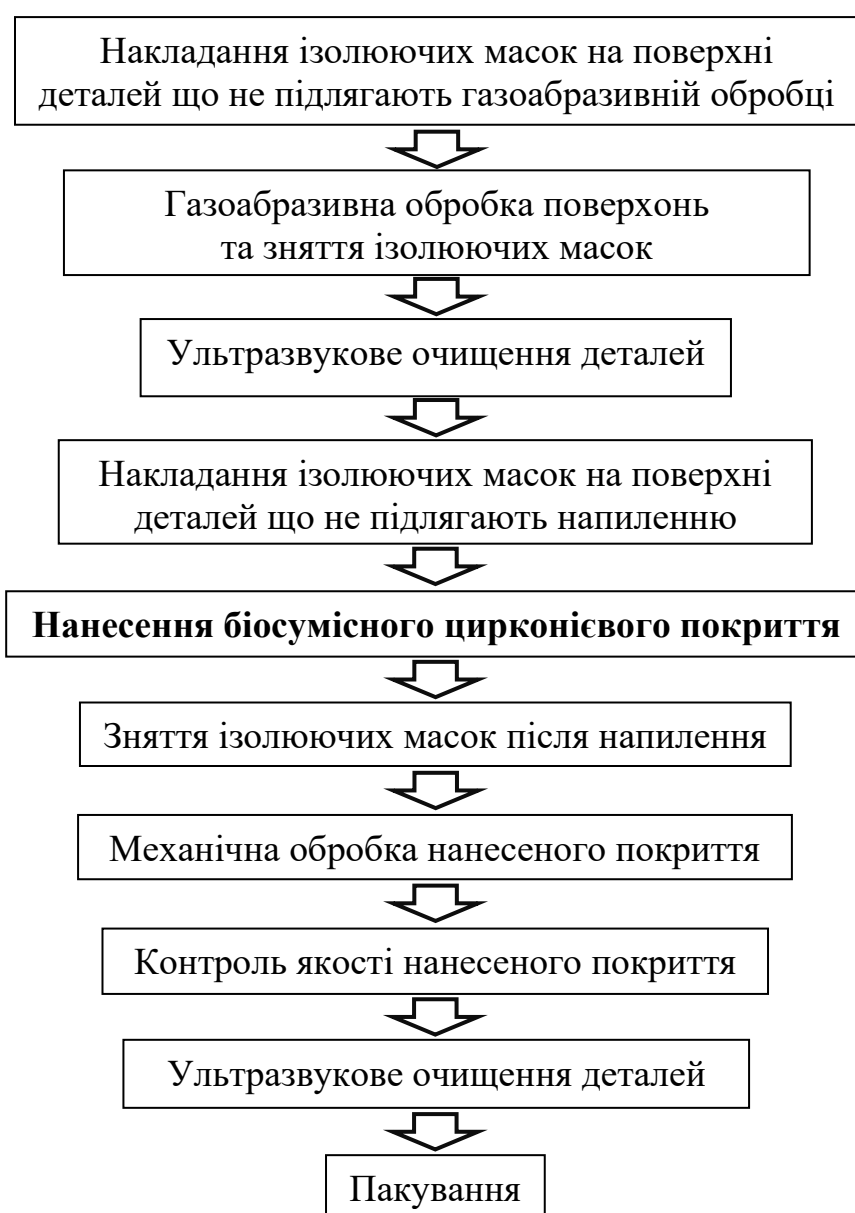


Рисунок 5.2 – Технологічна схема напилення біосумісних Zr-покриттів методом МПН

Для активації поверхонь на які будуть напилюватися МПН Zr-покриття, застосовувати газоабразивну обробку з урахуванням проміжку часу між процесами підготовки поверхонь та послідуєчим процесом нанесення покриттів, який не повинен перевищувати 2 годин, оскільки активність підготовленої поверхні швидко знижується через хімічну адсорбцію атмосферних газів. В проміжок значного часового інтервалу між технологічними операціями напилення деталі ендопротезів з активованими поверхнями необхідно тримати в герметичній тарі із середовищем інертних газів [141].

З огляду на умови роботи деталей ендопротезів (прямий контакт з біологічними тканинами та рідинами живого організму) при активації поверхні як абразив слід використовувати електрокорунд нормальний марки 25AF-30 по ГОСТу 28818 – 90 або аналогічний по хімічному складу компонентів із фракцією зерна до 0,8 мм. Обробку поверхонь ендопротезів проводити в камерах виготовлених із нержавіючих сталей та обладнаних пило витяжними системами. Не допускається використання в газоабразивних пістолетах сопел виготовлених із матеріалів, які піддаються активній корозії під дією біологічних рідин живого організму, ув'язку із можливістю перенесення частинками абразиву матеріалів з яких вони виготовлені при терті об його стінки в процесі обробки. Рекомендовані значення технологічних параметрів режиму газоабразивної обробки представлені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Параметри режиму та їх значення при газоабразивній обробці поверхонь титанових ендопротезів перед нанесенням покриттів

| | |
|---|------------------|
| Тиск стисненого повітря, МПа | від 0,5 до 0,6 |
| Відстань від зрізу сопла до оброблюваної поверхні, мм | від 80 до 100 |
| Кут атаки оброблюваної поверхні, градуси | 90 ± 10 |
| Лінійна швидкість переміщення пістолета, мм/хв | від 250 до 600 |
| Час обробки, хв | від 0,10 до 0,12 |

Після газоабразивної обробки можливе застрягання часток абразиву в оброблюваній поверхні (рис. 5.3) та поява в контактній зоні покриття - основа сторонніх забруднень, що потребують проведення наступної операції очищення перед нанесення покриття. Найбільш ефективним рішенням тут є застосування установок ультразвукового очищення оскільки ручне, або очищення струменем, не забезпечить повною мірою очищення важкодоступних ділянок таких як, глухі отвори.

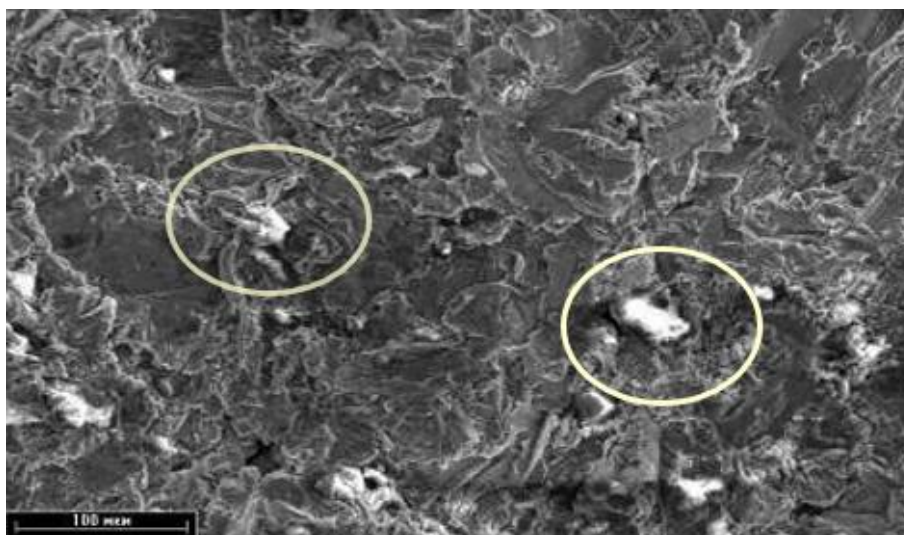


Рисунок 5.3 – Частинки корунду в поверхню після газоабразивної обробки

Ультразвукове очищення поверхонь деталей ендопротезів застосовувати після газоабразивної обробки та після пройденої операції контролю якості. В залежності від об'єму та розміру деталей для цього можливо використовувати серійні ультразвукові установки як Ultrasonic cleaner PS – 40 (JEKEN, Китай) (рис. 5.4) або їх аналоги, з часом їхньої обробки не менше 10-15 хвилин. Як очисник поверхонь деталей ендопротезів рекомендовано застосувати спиртові рідини такі, як ізопропіловий спирт (ГОСТ 9805-76) та інші.



Рисунок 5.4 – Ультразвукове очищення деталей ендопротезів у ванні
Ultrasonic cleaner PS - 40

Процес мікроплазмового нанесення біосумісного покриття із Zr-дроту на поверхню деталі ендопротеза кульового суглобу показаний на рисунку 5.5.

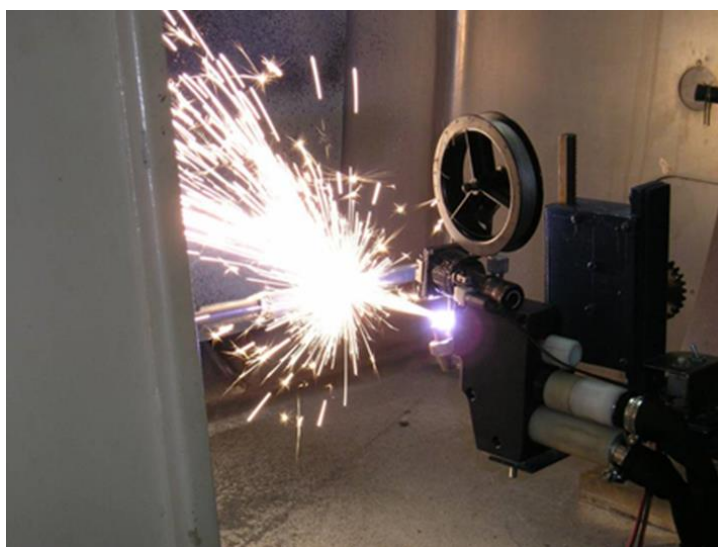


Рисунок 5.5 – Нанесення установкою МПН-004 біосумісного покриття із
Zr-дроту

Механічна обробка нанесених Zr-покриттів повинна проводитися із застосуванням металевих щіток середньої жорсткості. Обробку Zr-покриттів виконувати до повного видалення частково закріплених диспергованих частинок Zr-дроту з їх поверхні. Для уникнення пошкодження поверхонь деталі ендопротеза без Zr-покриття в процесі механічної обробки застосовувати

захисні маски. Механічну обробку поверхонь деталей ендопротеза можливо проводити забезпечуючи обертання, як самої деталі, так і металевих щіток.

Контроль якості отриманого МПН біосумісного Zr-покриття необхідно проводити за зовнішнім виглядом шляхом його огляду під збільшувальними лупами з метою виявлення дефектів у вигляді відколів, відшарувань, ділянок з недостатньою запиленістю поверхні та рівномірністю покриття. Міцність зчеплення покриттів з основою визначати згідно з ASTM C633 – 13, а контроль отриманих результатів проводити відповідно до показників вказаних в ISO 13179-1:2021.

Оцінку пористості, розміру пор, морфології поверхні Zr-покриттів проводити на зразках свідках по методиках описаних в розділі 2. У разі не відповідності по одному з критеріїв якості покриттів та їх властивостей деталь проходить повторну обробку до забезпечення відповідних вимог.

5.2 Область практичного застосування біосумісних цирконієвих покриттів отриманих методом мікроплазмового напилення

Заміна титанових покриттів, які використовуються на поверхнях деталей ендопротезів кульшового суглобу на Zr-покриття дозволить мінімізувати подразнення навколишніх м'яких тканин та знизить ризик виникнення алергічних реакцій завдяки вищій корозійній стійкості цирконію в біологічних рідинах. В такому випадку застосування пористих Zr-покриттів буде активізувати процес проростання кісткової тканини у відкритий пористий простір, а завдяки значному відсотку об'ємної пористості в структурі покриття, позитивно впливатиме на зменшення ефекту екранування напружень (*Stress shielding*). Розвинений пористий мікрорельєф поверхні Zr-покриттів із її нерівностями, сприятиме закріпленню білкових включень та більш активному їх росту завдяки прояву поверхні остеокондуктивних властивостей. Своєю чергою сформована нова кісткова тканина на ранніх стадіях забезпечить вторинну фіксацію та пришвидшить процес остеоінтегрування в цілому із

більш надійним закріпленням металевого ендопротеза шляхом вrostання кісткової тканини в пористу структуру Zr-покриттів.

Встановлені вищі показники корозійної стійкості Zr-покриттів, сприятимуть до підвищення загальної біосумісності у випадку їх використання на поверхнях деталей ендопротезів для ортопедичного призначення, виготовлених із аустенітних нержавіючих сталей марок SUS 316L, 08X17H13M2, титанових сплавів марки VT6 шляхом блокування вивільнення шкідливих іонів важких металів із їх поверхонь і збільшення терміну безвідмовного, довготривалого функціонування деталей ендопротезів без негативного впливу на організм людини. На рисунку 5.6 представлено асортимент деталей ендопротезів на які нанесені методом МПН розроблені Zr-покриття із біосумісними властивостями.

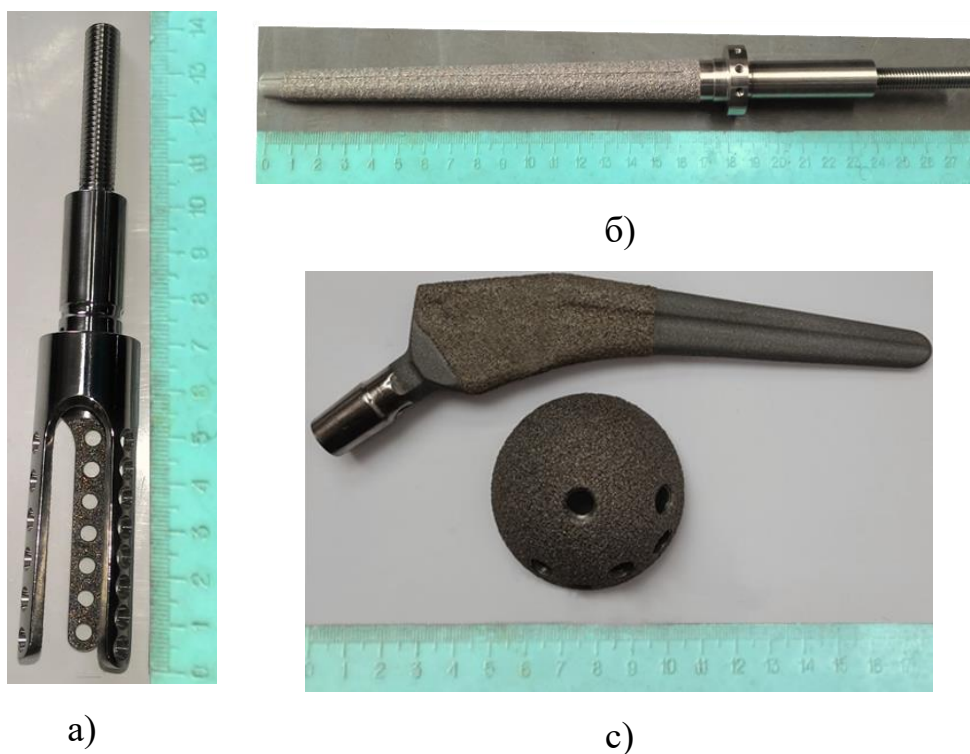


Рисунок 5.6 – Біосумісні Zr-покриття на екзопротезах (а) – верхньої, (б) - нижньої кінцівки та (с) – деталях ендопротеза кульшового суглобу

Також формувати на поверхнях деталей титанових ендопротезів розроблені біосумісні Zr-покриття по витратах на напилюваний матеріал є економічно доцільніші, ніж виготовляти деталі ендопротезів цілком із цирконію. Водночас титанові деталі для ендопротезування із МПН Zr-покриттям не поступаються по біосумісності деталям ендопротезів виготовлених цілком із цирконію, оскільки вона визначається властивостями матеріалу що контактує з живими тканинами організму [71].

Біосумісні Zr-покриття отримані МПН пройшли дослідження на цитотоксичність *in vitro*, результати якого представлені в акті виданого державним підприємством "Науковий токсикологічний центр ім. акад. Л. І. Медведя МОЗ України" (додаток Б), що підтверджує безпечність даних покриттів з можливістю їхнього подальшого випробування в клінічних умовах.

Розроблені Zr-покриття із даним комплексом біосумісних характеристик можуть бути використані як самостійні покриття, сформовані на поверхнях імплантатів (рис. 5.7, а), так і як ті, що виконують функцію підшару для біоактивного гідроксилапатитового покриття (рис. 5.7, б).

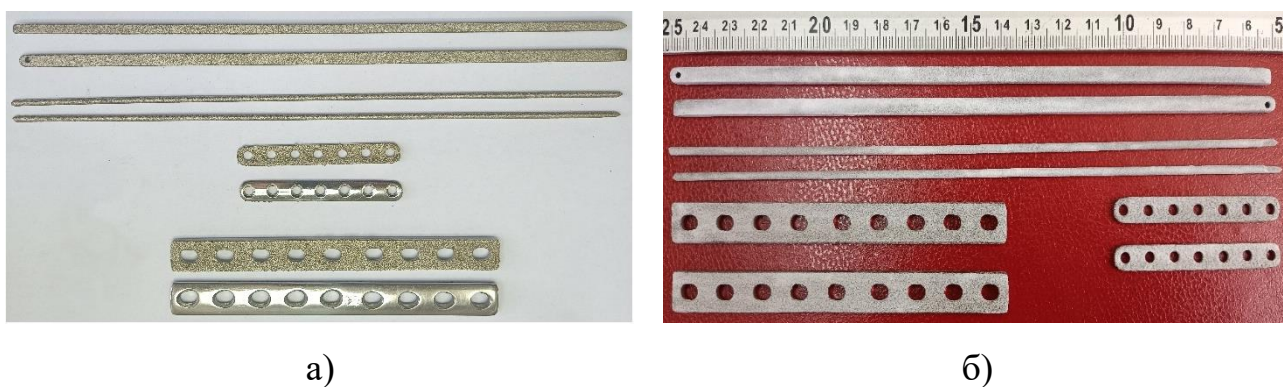


Рисунок 5.7 – Біосумісне Zr-покриття на деталях остеосинтезу як самостійне покриття (а) та як функціональний підшар (б) для гідроксилапатитового покриття

Цирконієві покриття не тільки збільшують площу для вrostання кісткової тканини, а й також забезпечують підвищення показника міцності зчеплення гідроксилапатитовому покриттю сформованому на їх поверхнях.

Застосування комбінованих покриттів із Zr та гідроксилапатиту на поверхнях імплантатів значно сприятимуть пришвидшенню процесу остеointегрування та зменшенню періоду відновлення кісткової тканини після оперативного втручання.

Двошарові біосумісні покриття із Zr та гідроксилапатиту, сформовані методом МПН на поверхнях деталей для остеосинтезу (рис. 5.7, б), були надані до розгляду кафедрі хірургії та хвороб дрібних домашніх тварин Білоцерківського національного аграрного університету. Представлені покриття розцінені як перспективні для використання у ветеринарній медицині і прийняті до практичного застосування у науковій роботі та навчальному курсі кафедри хірургії та хвороб дрібних домашніх тварин (додаток Д).

Результати науково-технічної роботи по розробці біосумісних Zr-покриттів, які формуються МПН на поверхні деталей металевих ендопротезів, були позитивно оцінені лікарями-ортопедами Інституту травматології та ортопедії НАМН України (додаток Д). Цирконієві покриття отримані МПН рекомендовані лікарями-ортопедами до застосування на деталях ендопротезів, в співавторстві з якими оформлено патенти на корисну модель ревізійної ацетабулярної системи і стегнового компонента ендопротеза кульшового суглобу безцементного фіксування із поліпшеними біосумісними властивостями завдяки нанесеному Zr-покриттю (додаток Г).

Висновки до розділу 5:

5.1. Розроблено технологічну схему та рекомендації щодо мікроплазмового нанесення біосумісних покриттів, які отримуються розпиленням дроту із цирконієвого сплаву марки КТЦ-110, на деталі ендопротезів великого розміру. Представлені рекомендовані параметри

режимів мікроплазмового нанесення першого шару покриття при силі струму ($I = 26$ А), витраті плазмоутворюючого газу ($Q_{\text{пл}} = 160$ л/год), дистанції напилення ($H = 40$ мм) і швидкості подачі дроту ($V_{\text{др}} = 4,8$ м/хв) та другого шару зовнішнього, при силі струму ($I = 16$ А), витраті плазмоутворюючого газу ($Q_{\text{пл}} = 160$ л/год), дистанції напилення ($H = 40$ мм) і швидкості подачі дроту ($V_{\text{др}} = 2,9$ м/хв).

5.2. Для зменшенню втрат розпилюваного матеріалу та збереження геометрії поверхні виробу при нанесенні цирконієвих покриттів на малорозмірні імпланти мікроплазмовим напиленням рекомендовано застосовувати параметри режиму сила струму ($I = 26$ А), витрата плазмоутворюючого газу ($Q_{\text{пл}} = 160$ л/год), дистанція напилення ($H = 40$ мм) та швидкість подачі дроту ($V_{\text{др}} = 4,8$ м/хв).

5.3. Розроблені біосумісні покриття із цирконієвого дроту, отримані в результаті виконання науково-технічної роботи, рекомендовані лікарями-ортопедами Інституту травматології та ортопедії НАМН України до застосування при виготовленні деталей ревізійної ацетабулярної системи та стегнового компонента ендопротеза кульшового суглоба безцементного фіксування для підвищення їх біосумісності та ресурсу експлуатування.

.

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 VT6, 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 стегнового компонента ендопротеза кульшового суглоба безцементного фіксування для підвищення їх біосумісності та ресурсу експлуатування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Swiss National Hip & Knee Joint Registry Report 2021, Annual Report of the SIRIS Registry Hip & Knee, 2012 – 2020. https://www.swiss-medtech.ch/sites/default/files/2021-12/211130_SIRIS-Report%202021_online.pdf
доступ на: 20 червня 2023
2. Evans J.T., Evans, J. P., Walker, R. W. et al. How long does a hip replacement last? A systematic review and meta-analysis of case series and national registry reports with more than 15 years of follow-up. *Evans The Lancet* 2019. Vol. 393, No. 10172. P. 647-654. [https://doi.org/10.1016/s0140-6736\(18\)31665-9](https://doi.org/10.1016/s0140-6736(18)31665-9)
3. Kunčická L., Kocich R., Lowe T. C. Advances in Metals and Alloys for Joint Replacement. *Progress in Materials Science*. 2017. Vol. 88. P. 232-280. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.002>
4. Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. М: *Техносфера*. 2007. 304 с.
5. Загородний Н. В. Эндопротезирование тазобедренного сустава. Основы и практика. М: *ГЭОТАР-Медиа*. 2012. 699 с.
6. Ravnholt G. Corrosion current and pH rise around titanium coupled to dental alloys. *Scandinavian Journal of Dental Research*. 1988. Vol. 96, No 5. P. 466-472. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0722.1988.tb01585.x>
7. Kurodaa D. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering: A*. 1998. Vol. 243, No. 1-2. P. 244-249. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(97\)00808-3](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(97)00808-3)
8. Yildirim M., Gustav M. Keramische Abutments Ein aktueller Uberblick. *Implantologie*. 2003. Vol. 11, No 2. P. 139-156.
9. Ratner B. D., Hoffman A., Schoen F., Lemons J. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. *Elsevier Science & Technology Books*, 2012. 1573 p.
10. Casabán Julián L., Igual Muñoz A. Influence of microstructure of HC Co-CrMo biomedical alloys on the corrosion and wear behaviour in simulated body

fluids. *Tribology International*.2011. Vol. 44, No 3. P. 318-329.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.10.033>

11. Ефименко С. П., Лещинская Е. М., Пановко В. М. и др. Проблемы применения хромоникелевых сталей в быту и в медицине. *Перспективные материалы*. 1999. №2. С. 44-48.

12. Lu H., Shi, X., Costa, M., Huang, C. Carcinogenic effect of nickel compounds. *Molecular and Cellular Biochemistry*. 2005. Vol. 279, No. 1-2. P. 45-67.
<https://doi.org/10.1007/s11010-005-8215-2>

13. Talha M, Behera C. K, Sinha O. P. A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*. 2013. Vol. 33, No 7. P. 3563-3575.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.06.002>

14. Gregorutti R. W., Grau J. E., Sives F., Elsner C. I. Mechanical, electrochemical and magnetic behaviour of duplex stainless steel for biomedical applications. *Materials Science and Technology*. 2015. Vol. 31, No. 15. P. 1818-1824. <https://doi.org/10.1179/1743284715y.0000000017>

15. Harris B. Corrosion of stainless steel surgical implants. *Journal of Medical Engineering and Technology*. 1979. Vol. 3, No 3. P. 117-122.
<https://doi.org/10.3109/03091907909162089>

16. Kociubczyk A. I., Mendez C., Gregorutti R., Ares A. Electrochemical tests in stainless steel surgical implants. *Procedia Materials Science*. 2015. Vol. 9. P. 335 - 340. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.05.002>

17. Smethurst E., Waterhouse R. B. A Physical examination of orthopaedic implants and adjacent tissue. *Acta Orthopaedica Scandinavica*. 1978. Vol. 49, No. 1. P. 8-18. <https://doi.org/10.3109/17453677809005717>

18. Carlson B. C., Bryan A. J., Carrillo-Villamizar N. T., Sierra R. J. The utility of metal ion trends in predicting revision in metal-on-metal total hip arthroplasty. *Journal of Arthroplasty*. 2017. Vol. 32, No 9. P. 214-219.
<https://doi.org/10.1016/j.arth.2017.02.031>

19. Chalmers B. P., Perry K. I., Taunton M. J., Mabry T. M., Abdel M. P. Diagnosis of adverse local to reactions following metal-on-metal hip arthroplasty. *Current Reviews in Musculoskeletal Medicine*. 2016. No 9. P. 67-74. <https://doi.org/10.1007/s12178-016-9321-3>
20. Devlin J. J., Pomerleau A. C., Brent J., Morgan B. W., Deitchman S., Schwartz M. Clinical features, testing, and management of patients with suspected prosthetic hip-associated cobalt toxicity: a systematic review of cases. *Journal of Medical Toxicology*. 2013. Vol. 9. P. 405-415. <https://doi.org/10.1007/s13181-013-0320-0>
21. Crutsen J. R. W., Koper M. C., Jelsma J., Heymans M., Heyligers I. C., Grimm B., Mathijssen N. M. C., Schotanus M. G. M. Prosthetic hip-associated cobalt toxicity: a systematic review of case series and case reports. *EFORT Open Reviews*. 2022. Vol. 7, No. 3. P. 188-199. <https://doi.org/10.1530/eor-21-0098>
22. Charette R. S., Neuwirth A. L., Nelson C. L. Arthroprosthetic cobaltism associated with cardiomyopathy. *Arthroplast Today*. 2017. Vol. 3, No 4. P. 225-228. <https://doi.org/10.1016/j.artd.2016.11.005>
23. Mazoochian F., Schmidutz F., Kiefl J., Fottner A., Michalke B., Schierl R., Thomas' P., Jansson V. Levels of Cr, Co, Ni and Mo in erythrocytes, serum and urine after hip resurfacing arthroplasty. *Acta Chir Belg*. 2013. Vol. 113. P. 123-128. <https://doi.org/10.1080/00015458.2013.11680897>
24. Jiang A., Yohannan A., O Nnolim N., A Tyson T., Axe L., L Lee S., Cote P. Investigation of the structure of b-tantalum. *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 437, Nos 1–2. P. 116-122. <https://doi.org/10.1039/9781847556745-00443>
25. Findlay D. M., Welldon K., Atkins G. J., Howie D. W., Zannettino A. C. W., Bobyn D. The proliferation and phenotypic expression of human osteoblasts on tantalum metal. *Biomaterials*. 2004. Vol. 25, No 12. P. 2215-2227. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.005>
26. Levine B. R., Sporer S., Poggie R. A., Della Valle C. J., Jacobs J. J. Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery.

Biomaterials. 2006. Vol. 27, No 27. P. 4671-4681.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.04.041>

27. Balagna C, Faga M.G., Spriano S. Tantalum-based multilayer coating on cobalt alloys in total hip and knee replacement. *Mater Sci Eng C*. 2012. Vol. 32, No 4. P. 887-895. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.02.007>

28. Oldani C., Dominguez A. Titanium as a biomaterial for implants. Fokter S.K. edit. *Recent Adv Arthroplast*. China: *InTech*. 2012. p. 149-162.
<https://doi.org/10.5772/27413>

29. Schiff N., Grosogeat B., Lissac M., Dalard F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials* 2002. Vol. 23, No 9. P. 1995-2002. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(01\)00328-3](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00328-3)

30. Elias C. N., Valiev R., Meyers M. A. Biomedical applications of titanium and its alloys. *JOM*. 2008. Vol.60, No 3. P. 46-49.
<https://doi.org/10.1007/s11837-008-0031-1>

31. Sidambe A. T., Choong W. L., Hamilton H. G. C., Todd I. Correlation of metal injection moulded Ti6Al4V yield strength with resonance frequency (PCRT) measurements. *Materials Science and Engineering: A*. 2013. Vol. 568. P. 220-227.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.01.040>

32. Samman P. D., White W. F. The “yellow nail” syndrome. *British Journal of Dermatology*. 1964. Vol. 76, No 4. P. 153-157.

33. Berglund F., Carlmark B. Titanium, sinusitis, and the yellow nail syndrome. *Biological Trace Element Research*. 2011. Vol. 143. P.1-7.
<https://doi.org/10.1007/s12011-010-8828-5>

34. Norman F., Dachi C. Orthopaedic implant related infection. *International Journal of Research Publications*. 2022. Vol. 93, No 1. P. 25-31.
<https://doi.org/10.47119/ijrp100931120222751>

35. Yu F., Addison O., Baker S. J., Davenport A. J. Lipopolysaccharide inhibits or accelerates biomedical titanium corrosion depending on environmental

acidity. *International Journal of Oral Science*. 2015. No 7. P. 179-186. <https://doi.org/10.1038/ijos.2014.76>

36. Kandaswamy E., Sakulpapong W., Guo X., Ni A., M. Powell H., N. Tatakis D., Leblebicioglu B. Titanium as a possible modifier of inflammation around dental implants. *The International journal of oral and maxillofacial implants*. 2022. Vol. 37, No 2. P. 381-390. <https://doi.org/10.11607/jomi.9271>

37. Noubissi S., Scarano A., Gupta S. A literature review study on atomic ions dissolution of titanium and its alloys in implant dentistry. *Materials*. 2019. Vol. 12, No 3. 368 p. <https://doi.org/10.3390/ma12030368>

38. Poli P. P., de Miranda F. V., Polo T. O. B., Santiago-Júnior J. F., Neto T. J. L., Rios B. R., Assunção W. G., Ervolino E., Maiorana C., Faverani L. P. Titanium allergy caused by dental implants a systematic literature review and case report. *Materials*. 2022. Vol. 14, No. 18. P 5239. <https://doi.org/10.3390/ma14185239>

39. Platt B., Fiddler G., Riedel G., Henderson Z. Aluminium toxicity in the rat brain: histochemical and immunocytochemical evidence. *Brain Research Bulletin*. 2001. Vol. 55, No 2. P. 257-267. [https://doi.org/10.1016/s0361-9230\(01\)00511-1](https://doi.org/10.1016/s0361-9230(01)00511-1)

40. Lankoff A., Banasik A., Duma A., Ochniak E., Lisowska H., Kuszewski T., Gózdź S., Wojcik A. A comet assay study reveals that aluminum induces DNA damage and inhibits the repair of radiation-induced lesions in human peripheral blood lymphocytes. *Toxicol Lett*. 2006. Vol. 161, No 1. P. 27-36. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2005.07.012>

41. Lima P. D. L., D. L., Leite D. S., Vasconcellos M. C., Cavalcanti B. C., Santos R. A., Costa-Lotufo L. V., Pessoa C., Moraes M. O., Burbano R. R. Genotoxic effects of aluminum chloride in cultured human lymphocytes treated in different phases of cell cycle. *Food and Chemical Toxicology*. 2007; Vol. 45, No 7. P. 1154-1159. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2006.12.022>

42. Willis J., Li S., Crean S. J., Barrak F. N. Is titanium alloy Ti-6Al-4V cytotoxic to gingival fibroblasts—A systematic review. *Clinical and Experimental Dental Research*. 2021. Vol. 7, No 6. P. 1037-1044. <https://doi.org/10.1002/cre2.444>

43. Hallab N. J., Vermes C., Messina C., Roebuck K. A., Glant T. T., Jacobs J. J. Concentration- and composition-dependent effects of metal ions on human MG-63 osteoblasts. *Journal of Biomedical Materials Research*. 2002. Vol. 60, No 3. P. 420 - 433. <https://doi.org/10.1002/jbm.10106>
44. Riley M. R., Boesewetter D., M. Kim A., P. Sirvent F. Effects of metals Cu, Fe, Ni, V, and Zn on rat lung epithelial cells. *Toxicology*. 2003. Vol. 190, No 3. P. 171-184. [https://doi.org/10.1016/s0300-483x\(03\)00162-8](https://doi.org/10.1016/s0300-483x(03)00162-8)
45. Kyeong T. K., Eo M. Y., Nguyen T. T. H., Kim S. M. General review of titanium toxicity. *International Journal of Implant Dentistry*. 2019. Vol. 5, No 1:10. <https://doi.org/10.1186/s40729-019-0162-x>
46. Campbell S., Crean St. J., Ahmed W. Titanium allergy: fact or fiction? *Faculty Dental Journal*. 2014. Vol. 5, No 1. P. 18-25. <https://doi.org/10.1308/204268514x1385976631259>
47. Papadopoulos N. G. et al. Research needs in allergy: an EAACI position paper, in collaboration with EFA. *Clin. Transl. Allergy*. 2012. Vol. 2, No 1. <https://doi.org/10.1186/2045-7022-2-21>
48. Haugen H. J., Chen H. Is there a better biomaterial for dental implants than titanium? – A review and meta-study analysis. *Journal of Functional Biomaterials*. 2022 Vol. 13, No 2: 46. <https://doi.org/10.3390/jfb13020046>
49. Безгина Е. В., Кулаков О. Б., Чиликин Л. В., Голвин К. И. Цирконий и титан. *Дентальная имплантология*. 2001. №3, (12). С. 50-54.
50. Nishimura H., Hiramatsu T. The relation between the corrosion resistance and the electrode potentials of titanium alloys. *Journal of the Japan Institute of Metals* 1957. Vol. 21, No 7. P. 465-469.
51. Albrektsson T., Hansson H. A., Ivarsson B. Interface analysis of titanium and zirconium bone implants. *Biomaterials*. 1985. No 6. P. 97-101. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(85\)90070-5](https://doi.org/10.1016/0142-9612(85)90070-5)
52. Peron M., Cogo S., Bjelland M., Bin Afif A., Dadlani A., Greggio E., Berto F., Torgersen J. On the evaluation of ALD TiO₂, ZrO₂ and HfO₂ coatings on

corrosion and cytotoxicity performances. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 9, No 5. P. 1806-1819. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.03.010>

53. Olmedo D. G., Tasat D. R., Evelson P., Rebagliatti R., Guglielmotti M. B., Cabrini, R. L. In vivo comparative biokinetics and biocompatibility of titanium and zirconium microparticles. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2011. Vol. 98A, No 4. P. 604-613. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.33145>

54. Nie L., Zhan Y., Liu H., Tang C. Novel b-type Zr–Mo–Ti alloys for biological hard tissue replacements. *Materials and Design*. 2014. Vol. 53. P. 8-12. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.008>

55. Kuibida V., Kokhanets P., Lopatynska V. Mechanism of strengthening the skeleton using plyometrics. *Journal of Physical Education and Sport*. 2021. Vol. 21, No 3. P. 1309-1316. <https://doi.org/10.7752/jpes.2021.03166>

56. Savio D., Bagno A. When the total hip replacement fails: a review on the stress-shielding effect. *Processes*. 2022. Vol. 10, No 3: 612. <https://doi.org/10.3390/pr10030612>

57. Chen Q, Thouas G. A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2015. Vol. 87. P. 1-57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>

58. Málek J., Hnilica F., Veselý J., Smola B., Bartáková S., Vaněk J. The influence of chemical composition and thermo-mechanical treatment on Ti-Nb-Ta-Zr alloys. *Materials and Design*. 2012. Vol. 35. P. 731-740. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.10.030>

59. Raducanu D., Vasilescu E., Cojocaru V. D., Cinca I., Drob P., Vasilescu C., Drob S. I. Mechanical and corrosion resistance of a new nanostructured Ti-Zr-Ta-Nb alloy. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2011. Vol. 4, No 7. P. 1421-1430. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2011.05.012>

60. Bai Y., Hao Y. L., Li S. J., Hao Y. Q., Yang R., Prima F. Corrosion behavior of biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy in different simulated body solutions.

Materials Science and Engineering: C. 2013. Vol. 33, No 4. P. 2159-2167.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.036>

61. Pitchi C. S., Priyadarshini A., Sana G., Narala S. K. R. A review on alloy composition and synthesis of β -Titanium alloys for biomedical applications. *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 26, Part 2. P. 3297-3304.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.468>

62. Geetha M., Singh A. K., Asokamani R., Gogia A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*. 2009. Vol. 3, No 54. P. 397-425.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>

63. Шулятникова О. А., Рогожников Г. И., Логинова Н. П. Сравнительная оценка состояния тканей животных при внутримышечном введении образцов из сплава циркония Э-125. *Пермский медицинский журнал. Биология и экспериментальная хирургия*. 2008. № 4, Том 55. С. 86-92.

64. Миллер Г. Л. Цирконий. Пер. с англ. М.: *Издательство иностранной литературы*. 1955. с. 392.

65. Pylypenko M., Drobyshevskaya A., Azhazha R. Materials on the basis of zirconium for creating of medical implants. *The Journal of Kharkiv National University, Physical series "Nucleus, Particles, Fields"*. 2013. Вип. 3, №59. P. 105-109.

66. Пилипенко М. М., Дробишевська А. О., Ажажа Р. В., Стаднік Ю. С., Танцюра І. Г., Ковтеба Д. В. Матеріали на основі цирконію для створення медичних імплантатів. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна серія: фізична "Ядра, частинки, поля"*. 2013. Том. 3, №1059. С. 105-109.

67. Шерепо К. М., Парфенов А. Б., Зусманович И. С. К вопросу о применении циркониевых сплавов для эндопротезов и средств остеосинтеза. *Медицинская техника*. 1992. № 5. С. 14-16.

68. Cosgarea R., Gasparik C., Dudea D., Culic B., Dannewitz B., Sculean A. Peri-implant soft tissue colour around titanium and zirconia abutments: a prospective randomized controlled clinical study. *Clinical Oral Implants Research*. 2014. Vol. 26, No.5. P. 537-544. <https://doi.org/10.1111/clr.12440>
69. Yegorov A. A. Drovosekov M. N., Aronov A. M., Rozhnova O. M., Yegorova O. P. Comparative characteristics of materials used in dental implantation. *Bulletin of Siberian Medicine*. 2013. №6, Том 13. P. 41-47. <https://doi.org/10.20538/1682-0363-2014-6-41-47>
70. Шерепо К. М., Редько И. А. Применение циркония в травматологии и ортопедии. *Новое медицинское оборудование*. 2004. № 10. С. 27-28.
71. Lee B. A. Kim H.-J., Xuan Y.-Z. et al. Osteoblastic behavior to zirconium coating on Ti-6Al-4V alloy. *The Journal of Advanced Prosthodontics*. 2014. Vol. 6, No 6. P. 512-520. <https://doi.org/10.4047/jap.2014.6.6.512>
72. Yeo G. C., Santos M., Kondyurin A. et al. Plasma-activated tropoelastin functionalization of zirconium for improved bone cell response. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 2, No 4. P. 662-676. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00049>
73. Brooker A. F., Collier J. P. Evidence of bone ingrowth into a porous-coated prosthesis. A case report. *The Journal of Bone and Joint Surgery*. 1984. Vol. 66, No 4. P. 619-21. <https://doi.org/10.2106/00004623-198466040-00021>
74. Moreland J. R., Moreno M. A. Cementless femoral revision arthroplasty of the hip minimum 5 years followup. *Clinical Orthopaedics and Related Research*. 2001. Vol. 393. P. 194-201. <https://doi.org/10.1097/00003086-200112000-00022>
75. Kohn D. H. Porous Coatings in Orthopedics. *Comprehensive Biomaterials*. 2017. Vol. 7. P. 74-91. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-055294-1.00201-4>
76. Leon y Leon, C.A. New perspectives in mercury porosimetry. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1998. Vol. 76-77 P. 341-372. [https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(98\)00052-9](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(98)00052-9)

77. Karageorgiou V., Kaplan D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. *Biomaterials*. 2005. Vol. 26, P. 5474-5491. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.02.002>
78. Liu X., Chu P. K., Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2004. Vol. 47, No. 3-4. P. 121-149. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>
79. Kuboki Y., Takita H., Kobayashi D., Tsuruga E., Inoue M., Murata M., Nagai N., Dohi Y., Ohgushi H. BMP-induced osteogenesis on the surface of hydroxyapatite with geometrically feasible and nonfeasible structures: topology of osteogenesis. *J. Biomed Mater Res*. 1998. Vol. 39, No 2. P. 190-199. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(199802\)39:2%3C190::aid-jbm4%3E3.0.co;2-k](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(199802)39:2%3C190::aid-jbm4%3E3.0.co;2-k)
80. Hulbert S. F., Young F. A., Mathews R. S. et al. Potential of ceramic materials as permanently implantable skeletal prostheses. *Journal Biomed Mater Res*. 1970. Vol. 4, No 3. P. 433-456. <https://doi.org/10.1002/jbm.820040309>
81. Yao Y., Yang Y., Ye Q., Cao S.-s., Zhang X.-p., Zhao K., Jian, Y. Effects of pore size and porosity on cytocompatibility and osteogenic differentiation of porous titanium. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2021. Vol. 32, No 72. <https://doi.org/10.1007/s10856-021-06548-0>
82. Kalita V. I., Mamaev A. I., Mamaeva V. A. et al. Structure and shear strength of implants with plasma coatings. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2016. №7. P. 376-387. <https://doi.org/10.1134/s2075113316030102>
83. Mohammed D. H., Alnakkash W. A. H. Biomechanical evaluation of porous titanium implants (CPTI) fabricated by powder technology. *Journal Bagh College Dentistry*. 2015. Vol. 27, No 1. P. 18-25. <https://doi.org/10.12816/0015260>
84. Civantos A., Giner M., Trueba P. et al. In vitro bone cell behavior on porous titanium samples: influence of porosity by loose sintering and space holder techniques. *Metals*. 2020. Vol. 10, No 5: 696. <https://doi.org/10.3390/met10050696>

85. Tumilovich M. V., Savich V. V., Shelukhina A. I. Influence of shape and size of particles on the osseointegration of porous implants made of titanium powder. *Doklady BGUIR*. 2016. Vol. 101, No 7. P. 115-119.
86. Vasconcellos L. M. R., Leite D., Nascimento F., Vasconcellos L. G., Graca M., Carvalho Y., Cairo C. Porous titanium for biomedical applications: An experimental study on rabbits. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal. Biomaterials*. 2010. Vol. 15, No 2. P. e407- e412. <https://doi.org/10.4317/medoral.15.e407>
87. Salito A., Ruch S., Arnott D. Porous titanium plasma: a new generation of porous titanium coating on metallic substrate for medical devices. *Materials Science*. 2017. P. 1-20.
88. Harris D. H. Bioinert CP-Ti and Ti-6Al-4V coatings by the arc-plasma spray process. Titanium 1990: Prod. And Appl.: Proc. Tech. Program. Int. Conf., Dayton. Ohio, 1990. *Dayton (Ohio)*. 1990. Vol. 2. P. 636-645.
89. Giner M., Olmo A., Hernández M. et al. Use of Impedance Spectroscopy for the Characterization of In-Vitro Osteoblast Cell Response in Porous Titanium Bone Implants. *Metals*. 2020. Vol. 10, No 8. P. 1077. <https://doi.org/10.3390/met10081077>
90. Matassi F., Botti A., Sirleo L. Porous metal for orthopedics implants. *Clinical Cases in Mineral and Bone Metabolism*. 2013. Vol. 10, No 2. P. 111-115.
91. Minko D., Belyavin K. A porous materials production with an electric discharge sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016. Vol. 59. P. 67-77. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.05.015>
92. Sakamoto Y., Asaoka K., Kon M., Matsubara T., Yoshida K. Chemical surface modification of high-strength porous Ti compacts by spark plasma sintering. *Bio-Medical Materials and Engineering*. 2006. Vol. 16, No 2. P. 83-91.
93. Smetkin A. A., Konyukhova S. G., Yarmonov A. N. Application of porous permeable materials in dental implant technique. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij. Tsvetnaya Metallurgiya*. 2003. No 5. P. 65-67.

94. Fousova M., Vojtech D., Jablonska E., Fojt J., Lipov J. Novel approach in the use of plasma spray: preparation of bulk titanium for bone augmentations. *Materials*. 2017. Vol. 10, No 9. P. 987. <https://doi.org/10.3390/ma10090987>
95. Ryan G., Pandit A., Apatsidis D. P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. *Biomaterials*. 2006. Vol. 27, No 13. P. 2651-2670. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.12.002>
96. Jef A., Helsen H., Breme J. Metals as biomaterial. *Chichester: John Wiley and Sons Ltd*. 1998. 335 p.
97. Kane R., Ma P. X. Mimicking the nanostructure of bone matrix to regenerate bone. *Mater. Today Kidlington*. 2013. Vol. 16, No 11. P. 418-423. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.11.001>
98. Li B. E., Li, Y., Min, Y. et al. Synergistic effects of hierarchical hybrid micro/nanostructures on the biological properties of titanium orthopaedic implants. *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 49552-49558. <https://doi.org/10.1039/c5ra05821j>
99. Cheng B., Niu Q., Cui Y. et al. Effects of different hierarchical hybrid micro/nanostructure surfaces on implant osseointegration. *Clin Implant Dent Relat Res*. 2017. Vol. 19, No 3. P. 539-548. <https://doi.org/10.1111/cid.12471>
100. Matsuzaka K., Frank Walboomers X. The attachment and growth behavior of osteoblast-like cells on microtextured surfaces. *Biomaterials*. 2003. Vol. 24, No 16. P. 2711-2719. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00085-1](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00085-1)
101. Mustafa K. et al. Determining optimal surface roughness of TiO₂ blasted titanium implant material for attachment, proliferation and differentiation of cells derived from human mandibular alveolar bone. *Clin Oral Implants Res*. 2001 Vol. 12, No 5. P. 515-525. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0501.2001.120513.x>
102. Ronold H. J., Lyngstadaas S. P. et al. Analysis the optimal value for titanium implant roughness in bone attachment using a tensile test. *Biomaterials*. 2003. Vol. 24, No 25. P. 4559-4564. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00256-4](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00256-4)
103. Nakashima Y., Hayashi K. et al. Hydroxyapatite-coating on titanium arc sprayed titanium implants. *Biomed. Mater. Res*. 1997. Vol. 35, No. 3. P. 287-298.

[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(19970605\)35:3%3C287::aid-jbm3%3E3.0.co;2-d](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(19970605)35:3%3C287::aid-jbm3%3E3.0.co;2-d)

104. Sahay V., Lare P. S., Hahn H. Physical and mechanical characterization of porous coatings for medical and dental devices. Proc. of the Third National Thermal Spray Conference. Long Beach. CA. USA. 20-25 May 1990. P. 425-429.

105. Кузнецов В. Д., Пащенко В. М., Ющенко К. А., Борисов Ю. С. Фізико-хімічні основи інженерії поверхні. *Н. Посібник. К.:ВІПОЛ. 2005. 372 с.*

106. Калита В. И., Парамонов В. А. Структура и механические свойства трехмерных капиллярно пористых титановых покрытий. *Физика и химия обработки материалов. 2002. №6. С. 37-41.*

107. ISO 13179-1:2021 Implants for surgery – Coatings on metallic surgical implants – Part 1: Plasma-sprayed coatings derived from titanium or titanium-6 aluminum-4 vanadium alloy powders. <https://www.iso.org/ru/standard/79827.html>
доступ на: 20.07.2020

108. Civantos A., Domínguez C., Pino, R. J., Setti, G. et al. Designing bioactive porous titanium interfaces to balance mechanical properties and in vitro cells behavior towards increased osseointegration. *Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 368. P. 162-174. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.001>*

109. Kon M., Hirakata L. M., Asaoka K. Porous Ti-6Al-4V alloy fabricated by spark plasma sintering for biomimetic surface modification. *Journal of Biomedical Materials Research. 2003. Vol. 68B, No. 1. P. 88-93. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.20004>*

110. Weng F., Chen C., Yu H. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review. *Materials & Design. 2014. Vol. 58. P. 412-425. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.077>*

111. Mohseni E., Zalnezhad E., Bushroa A. R. Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper. *International Journal of Adhesion and Adhesives. 2014. Vol. 48. P. 238-257. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030>*

112. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2015. Vol. 83, No. 1-4. P. 389-405. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7576-2>

113. Косяков А. Н., Гребенников К. А. и др. Применения трабекулярных компонентов в эндопротезировании тазобедренного сустава (Обзор). *Вісник ортопедії, травматології та протезування*. 2019. №4. С. 116-123. <https://doi.org/10.37647/0132-2486-2019-103-4-110-117>

114. Yuan L., Ding S., Wen C. Additive manufacturing technology for porous metal implant applications and triple minimal surface structures: A review. *Bioactive Materials*. 2019. Vol. 4. P. 56-70. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2018.12.003>

115. Косяков А. Н., Гребенников К. А. и др. Возмещение костных дефектов вертлужной впадины с использованием аддитивных технологий. *Вісник ортопедії, травматології та протезування*. 2018. №4. С. 64-74.

116. Shi H., Zhou P., Li J., Liu C., Wang L. Functional gradient metallic biomaterials: techniques, current scenery, and future prospects in the biomedical field. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2021. Vol. 8. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.616845>

117. Oliveira de M. V., Pereira, L. C. et al. Titanium surgical implants processed by powder metallurgy. *Key Engineering Materials*. 2001. Vol. 189-191. P. 437-442. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.189-191.437>

118. Annur D., Suhardi A., Amal M. I., Anwar M. S., Kartika I. Powder metallurgy preparation of Mg-Ca alloy for biodegradable implant application. *Journal of Physics: Conference Series*. 3-5 October Jakarta, Indonesia. 2017. Vol. 817. P. 012062. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/817/1/012062>

119. dos Santos Bonfim P. K., Ciuccio R., das Neves M. D. M. Development of titanium dental implants using techniques of powder metallurgy. *Materials Science Forum*. 2014. Vol. 775-776. P. 13-18.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.775-776.13>

120. Chang I., Zhao Y. Advances in powder metallurgy. *Woodhead Publishing Limited*. 2013. <https://doi.org/10.1533/9780857098900>

121. Dzmityr M., Klimenty B. A porous materials production with an electric discharge sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016. Vol. 59. P. 67-77. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.05.015>

122. Itin V. I., Ponter, V. É. et al. Strength properties of porous permeable stomatological materials based on titanium. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1997. Vol. 36, No. 9-10. P. 479-482. <https://doi.org/10.1007/bf02680496>

123. Torres Y., Pavón J. J., Nieto I., Rodríguez J. A. Conventional powder metallurgy process and characterization of porous titanium for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2011. Vol. 42, No. 4. P. 891-900. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9521-6>

124. Glass L., Pierfrancesco R., Magalini E. New developments in plasma spray. International thermal spray conference and exposition (ITSC 2012) American Society for Metals, 21-24 May 2012. Houston, Texas. 2012 USA.

125. Jemat A., Ghazali M. J., Razali M., Otsuka Y. Surface modifications and their effects on titanium dental implants. *BioMed Research International*. 2015. Vol. 2015. P. 1-11. <https://doi.org/10.1155/2015/791725>

126. Sun L. Thermal spray coatings on orthopedic devices: when and how the fda reviews your coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2018. Vol. 27, No. 8. P. 1280-1290. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0759-2>

127. Cizek J., Matejicek J. Medicine meets thermal spray technology: a review of patents. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2018. Vol. 27, No. 8. P. 1251-1279. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0798-8>

128. Cook S. D., Georgette F. S., Skinner H. B. et al. Fatigue properties of carbon-and porous-coated Ti-6Al-4V alloy. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1984. Vol. 18, No. 5. P. 497-512. <https://doi.org/10.1002/jbm.820180504>

129. Becker S. T., Beck-Broichsitter B. E., Rossmann C. M. et al. Long-term

Survival of Straumann Dental Implants with TPS Surfaces: A Retrospective Study with a Follow-up of 12 to 23 Years. *Clinical Implant Dentistry and Related Research*. 2015. Vol. 18, No. 3. P. 480-488. <https://doi.org/10.1111/cid.12334>

130. Савич В. В., Киселев М. Г., Воронович А. И. Современные материалы хирургических имплантатов и инструментов. Минск: ООО «ДокторДизайн» 2-е изд. 2004. 104 с.

131. Borisov Y., Kislitsa A., Voynarovich S. Microplasma wire spraying. *ITSC2004*, Osaka, Japan, 10-12 May 2004 / ed. by B. R. Marple, C. Moreau. 2004. <https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2004p0657>

132. Dey A., Mukhopadhyay A. K. Microplasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Taylor & Francis Group*. 2017. 272 p.

133. Alontseva D. L., Ghassemieh E., Voinarovych S. et al. Characterisation of the microplasma spraying of biocompatible coating of titanium. *Journal of Microscopy*. 2019. Vol. 279, No. 3. P. 148-157. <https://doi.org/10.1111/jmi.12849>

134. Alontseva D., Ghassemieh E., Voinarovych S., Kyslytsia O. et al. Manufacturing and characterisation of robot assisted microplasma multilayer coating of titanium implants: biocompatible coatings for medical implants with improved density and crystallinity. *Johnson Matthey Technology Review*. 2020. Vol. 64, No. 2. P. 180-191. <https://doi.org/10.1595/205651320x15737283268284>

135. Гайко Г. В. та інші. Вплив різних типів покриття для безцементного ендопротеза на клоногенну активність стовбурових стромальних клітин кісткового мозку хворих на остеоартроз кульшового суглоба в умовах *in vitro* (Експериментальне дослідження). *Вісник ортопедії, травматології та протезування*. 2008. Т. 59, 4. С. 5-11.

136. Рожков О. Д. Технологія нанесення покриттів. Частина I: Навч. посібник. Дніпропетровськ: НМетАУ. 2008. - 51 с.

137. Плазмотрон для напилення покриттів пат. 2002076032 України: UA B23K10/00. Борисов Ю. С., Войнарович С. Г., Фомакін О. О., Ющенко К. А. Заявл.19.07.2002. Опубл. 16.06.2003, Бюл. № 6.

138. Кудинов В. В., Солоненко О. П., Сафиуллин В. А. Нанесение покрытий плазмой. М.: Наука. 1990. 408 с.

139. Planche M. P., Liao H., Coddet C. Relationships between in-flight particle characteristics and coating microstructure with a twin wire arc spray process and different working conditions. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 182, No. 2-3. P. 215-226. [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(03\)00873-9](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00873-9)

140. Борисов Ю. С., Войнарович С. Г., Кислиця О. М., Калюжний С. М. Исследование пятна напыления и фигуры металлизации в условиях микроплазменного нанесения покрытия из диоксида титана. *Автоматическая сварка*. 2014. № 12. С. 19-22.

141. Балдаев Л. Х. и др. Газотермическое напыление. ред. Л.Х. Балдаев. М.: Маркет ДС, 2007. 344 с.

142. Geometrical product specifications (GPS) — Surface texture: Areal — Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters. ISO 25178-2:2021.

143. Wejrzanowski T., Spychalski W., Różniatowski K., Kurzydłowski K. Image Based Analysis of Complex Microstructures of Engineering Materials. *International Journal of Applied Mathematics and Computer Science*. 2008. Vol. 18, No. 1. P. 33-39. <https://doi.org/10.2478/v10006-008-0003-1>

144. Test methods for determining area percentage porosity in thermal sprayed coatings. *American Society of Testing and Materials ASTM E2109-01(2014)*. 2007.

145. Arutyunova I. F., Baldaev L. K., Volosov N. A., Lupanov V. A., Dimitrienko L. N. Methods of evaluating the service properties of protective coatings. *Welding International*. 2002. Vol. 16, No. 2. P. 155-157. <https://doi.org/10.1080/09507110209549510>

146. Nyu L., Tarasov V. A., Puzryakov A. F. A model of the formation of residual stresses in the component–coating system in plasma spraying processes. *Welding International*. 2005. Vol. 19, No. 3. P. 238-242. <https://doi.org/10.1533/wint.2005.3432>

147. Kudinov V. V., Kitaev F. I., Tsidulko A. G. Strength characteristics of plasma-sprayed coatings from mixed nickel-aluminum powders. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1975. Vol. 14, No. 8. P. 637-642. <https://doi.org/10.1007/bf00794465>

148. Зеленина Е. А., Лоскутов С. В., Ершов А. В. Метод расчёта физико-механических характеристик плазменного покрытия на подложке при испытании образцов на изгиб. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2016. № 2. С. 107-110.

149. Зеленина Е. А., Лоскутов С. В., Ершов А. В., Мацюк С. Н. Напряжение и деформация плазменного покрытия при изгибе подложки. *Вестник двигателестроения*. 2017. № 1. С. 39-42.

150. Биргер И. А., Мавлютов Р. Р. Сопротивление материалов. Москва: Наука. 1986. 560 с.

151. Писаренко Г. С., Квітка О. Л., Уманський Е. С. Опір матеріалів. Київ: Вища школа. 2004. 655 с.

152. Тушинский Л. И., Плохов А. В., Синдеев В. И. Конструктивная прочность композиции основной металл-покрытие. Столбов – Новосибирск: Наука. РАН. 1996. 296 с.

153. Elsener B., Rota A., Böhni H. Impedance study on the corrosion of PVD and CVD titanium nitride coatings. *Materials Science Forum*. 1991. Vol. 44-45. P. 29-38. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.44-45.29>

154. Nozawa K., Aramaki K. One - and two-dimensional polymer films of modified alkanethiol monolayers for preventing iron from corrosion. *Corrosion Science*. 1999. Vol. 41, No. 1. P. 57-73. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(98\)00048-1](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(98)00048-1)

155. Jiménez-Marcos C., Baltatu M. S., Florido-Suárez N. R., Socorro-Perdomo P. P., Vizureanu P., Mirza-Rosca J. C. Mechanical properties and corrosion resistance of two new titanium alloys for orthopaedics applications. *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 72, Part 2. P. 544-549.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.394>

156. Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings. *ASTM C633-13 (2021)*. <https://webstore.ansi.org/Standards/ASTM/astmc633132021> доступ на: 28.06.2022

157. Никитин М. Д., Кулик А. Я., Захаров Н. И. Теплозащитные и износостойкие покрытия деталей дизелей. Л.: *Машиностроение*. 1977. 168 с.

158. Новик Ф. С., Арсов Я. Б. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов. М: *Машиностроение*; София: *Техника*. 1980. 297 с.

159. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: *Наука*. 1965. 81 с.

160. Borisov Y. S. et al. Investigation of plasmatron electric and energy characteristics in microplasma spraying with wire materials. *The Paton Welding Journal*. 2018. Vol. 2018, No. 9. P. 18–22. <https://doi.org/10.15407/tpwj2018.09.04>

161. Борисов Ю. С., Кислица А. Н., Войнарович С. Г. Особенности процесса микроплазменного напыления с использованием проволочных материалов. *Автоматическая сварка*. 2006. №6. С. 26-31.

162. 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. <https://doi.org/10.2478/adms-2021-0013>

163. Калюжний С. М., Савицький В. В, Войнарович С. Г., Кислица О. М., Файзраманов З. Г. Експериментальне визначення швидкості руху цирконієвих частинок при мікроплазмовому напыленні. *Автоматичне зварювання*. 2023. №3. С. 20-26. <https://doi.org/10.37434/as2023.03.04>

164. Борисов Ю. С., Вигилянская Н. В. и другие. Исследование диспергирования разнородных проволочных материалов в процессе электродугового напыления. *Автоматическая сварка*. 2013. №2. С. 25-31.

165. Карп И. Н., Рудой А. В. Влияние скорости подачи стальной

проволоки на диспергирование металла воздушной струей. *Автоматическая сварка*. 1991. №10. С. 36-38.

166. Краснов А. Н. *Низкотемпературная плазма в металлургии*. М. Металлургия. 1970. 216 с.

167. Кудинов В. В. *Плазмові покриття*. М: Наука. 1977. 184 с.

168. 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.

169. 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. Чернігів. 2021. Т.2. С. 55-56.

170. 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>

171. Мурашов А. П. Газотермическое напыление покрытий с использованием насадок. *Автоматическая сварка*. 2012. №10. С. 48-53.

172. 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. Turkey. 2022. P. 109-110.

173. Калюжний С.М. Мікроплазмові напылення 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.

174. 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>

175. Moltasov A., Dyman M., Kaliuzhnyi S., Mossokovska I., Voinarovych S., Kyslytsia O., Koytchev 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. <https://doi.org/10.7546/sb.36.2022.02.14>

176. 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*. 2022. Vol. 6, No. 2. P. 139-142. <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2022.6.2.261923>

177. Dyman M., Moltasov A., Kaliuzhnyi 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*. 2022. Vol. 6, No. 3. P. 262-268. <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2022.6.3.262805>

178. Калюжний С. М. Димань М. М., Молтасов А. В. Дослідження залежності модуля пружності мікроплазмових покриттів із сплавів VT1-00 та KTC-110 від їх пористості. *Тезиси XII міжнародної науково-практичної конференції “Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем”*. Чернігів, Україна. 26-27 травня 2022. Чернігів. 2022. Т.2. С. 57-58.

179. 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>

180. 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>

181. Ziębowicz A., Woźniak A., Ziębowicz B., Kosiel K., Chladek G. The effect of atomic layer deposition of ZrO₂ on the physicochemical properties of cobalt based alloys intended for prosthetic dentistry. *Arch. Met Mater.* 2018. Vol 63, No. 3. P. 1077-1082. <https://doi.org/10.24425/123778>

182. 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. <https://doi.org/10.1007/s43452-021-00297-1>

183. 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. Чернігів. Чернігів. 2021. Том. 2. С. 53-54.

184. Peron M., Bertolini R., Cogo S. On the corrosion, stress corrosion and cytocompatibility performances of ALD TiO₂ and ZrO₂ coated magnesium alloys. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2022. Vol. 125. P. 104945. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104945>

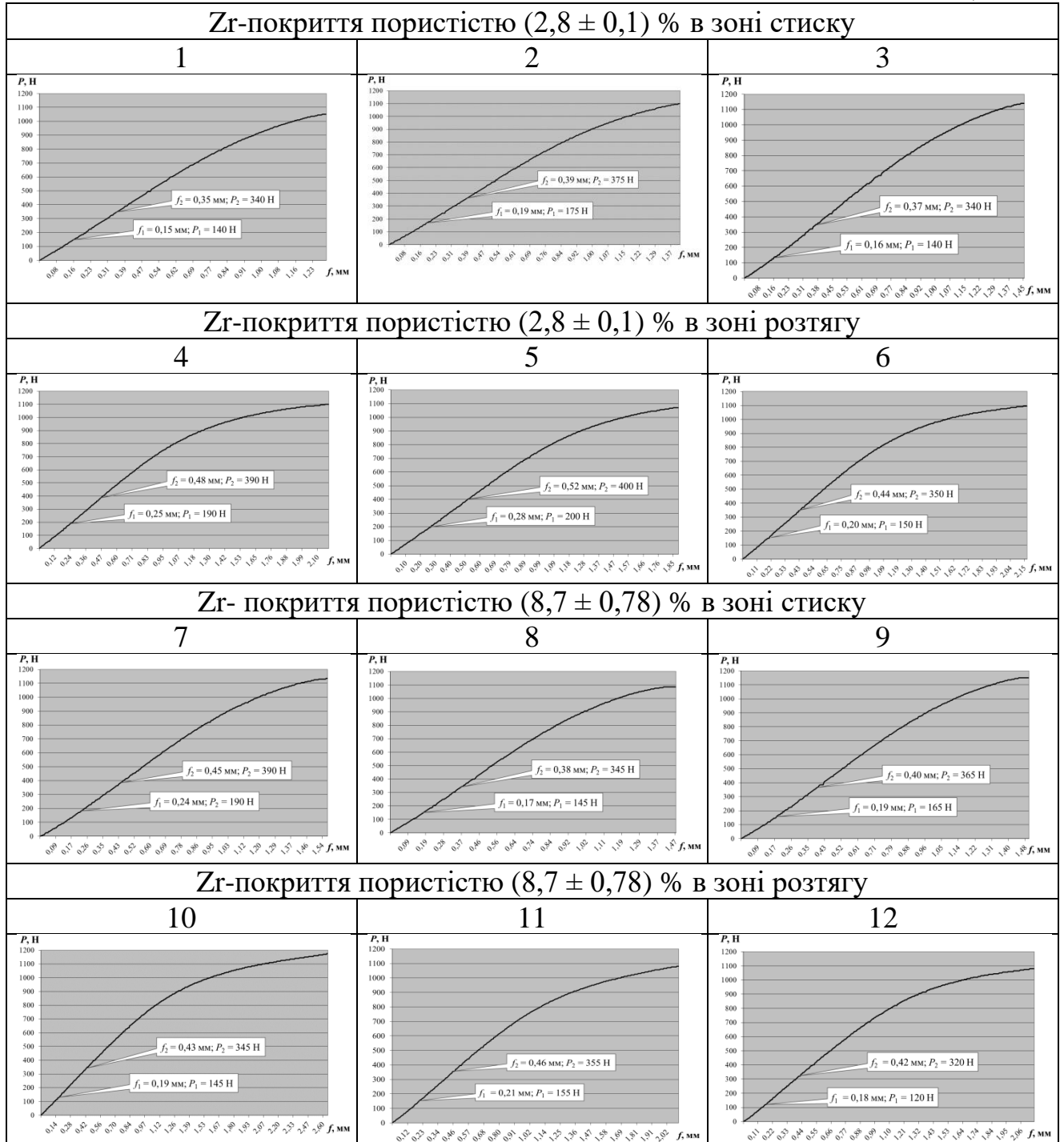
185. Войнарович С.Г. Калюжний С.М., Янцевич К.В. Електрохімічна поведінка мікроплазмових покриттів з цирконієвого дроту у фізіологічному розчині. Колективна монографія ІХ Українського з'їзду з електрохімії “Електрохімія сьогодні: здобутки, проблеми та перспективи”. Київ, “КПІ”. Україна. 21-23 вересня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

ДОДАТКИ

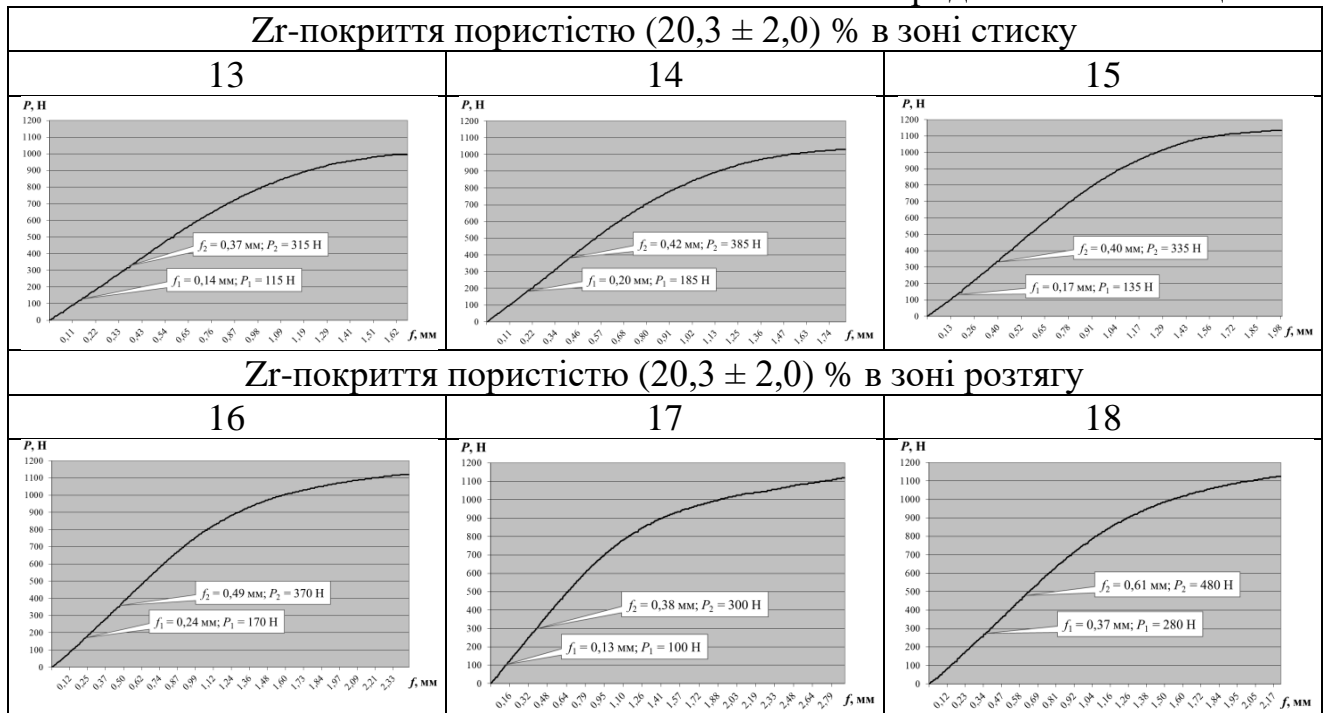
Додаток А

До вибору точок в діапазоні пропорційності діаграми згину зразків з покриттям

Таблиця А.1.



Продовження таблиці А.1.



Додаток Б

Протокол випробувань in vitro



ДП «НАУКОВИЙ ТОКСИКОЛОГІЧНИЙ ЦЕНТР
ІМЕНІ АКАДЕМІКА Л.І.МЕДВЕДЯ
МОЗ УКРАЇНИ»

20375
ДСТУ ISO/IEC 17025

Дослідницько-випробувальний токсикологічний центр
03127, м. Київ, вул. Героїв Оборони, 6, тел.: (044) 258-47-73, факс: (044) 526-96-43;
e-mail: office.medved@gmail.com; код ЄДРПОУ: 01897914



ЗАТВЕРДЖУЮ

Заст. керівника Дослідницько-
випробувального токсикологічного центру

О.О. Бобильова
(підп.)

« 16 » червня 2021 р.

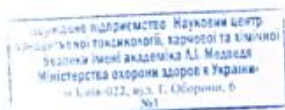
М. П.

ПРОТОКОЛ ВИПРОБУВАНЬ

№ 3/28-A-1527/1-21/1303/887 від « 16 » червня 2021 р.

Атестат акредитації Національного агентства з акредитації України від 03.09.2019 р. № 20375,
виданий Дослідницько-випробувальному токсикологічному центру
Державного підприємства «НАУКОВИЙ ЦЕНТР ПРЕВЕНТИВНОЇ
ТОКСИКОЛОГІЇ, ХАРЧОВОЇ ТА ХІМІЧНОЇ БЕЗПЕКИ
ІМЕНІ АКАДЕМІКА Л.І.МЕДВЕДЯ
МІНІСТЕРСТВА ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ,
акредитованому відповідно до вимог ДСТУ ISO/IEC 17025:2017

Всього аркушів 2



Київ – 2021 р.

Протокол №3/28-А-1527/1-21/1303/887

Сторінка 2

Всього сторінок 3

1 Підстава для проведення випробувань Договір №1332 від 01.06.2021р.; Лист №73/821 від 17.05.2021р. Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України
(договір, інше)

2 Замовник Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України, вул. Казимира Малевича, 11, м. Київ, 03150
(назва та контактна інформація)

3 Опис зразка зразок №1303/887-2 – Мікроплазмове Zr-покриття (350 мікрметрів).
(ідентифікація, у разі необхідності, стан зразка)

3.1 Пакування Поліетиленовий пакет

3.2 Кількість (маса/об'єм) зразка Зразок №1303/887-2 – 3 шт. розмірами 15 x 10 x 2,5.

3.3 Дата виготовлення/термін придатності Дата виготовлення: 31.05.2021/термін придатності не обмежений

3.4 Підприємство-виробник Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України
(назва, країна)

3.5 Дані надані замовником Лист №73/821 від 17.05.2021 р. Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України

3.5.1 Заява про обмеження відповідальності (відмову) ДВТЦ не несе відповідальність за стадію відбирання та транспортування зразків.

4 Інформація щодо відбирання зразків АКТ б/н від 31.05.2021 р. Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України
(план, метод, місце відбирання, акт відбору, №, дата)

5 Заявлені вимоги до продукції за показником цитотоксичність згідно ДСТУ EN ISO 10993-5:2015 «Біологічне оцінювання медичних виробів. Частина 5. Випробування на цитотоксичність in vitro».
(стандарт, специфікації тощо)

6 Дата отримання зразка(-ів) для випробування 01.06.2021р.

7 Дата(-и) виконання робіт 02.06.2021 р.- 07.06.2021р

8 Результати випробувань наведені в таблиці.

РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБОВУВАНЬ

Таблиця

| Назва показника | Одиниця вимірювання | Заявлені вимоги згідно НД | Позначення методу випробувань | Результат випробування | Невизначеність вимірювання | Результат (по відношенню до заявлених вимог) |
|---|---------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------|----------------------------|--|
| зразок №1303/887-2 – Мікроплазмове Zr-покриття (350 мікрметрів) | | | | | | |
| Цитотоксичність: індекс токсичності | % | 70-120 | ДСТУ EN ISO 10993-5:2015 | 87 | 2,66 | Відповідає |

9 Додаткова інформація Не потребує.
(відповідальність за відбір зразка, дані щодо обладнання та методу(-ів) випробування тощо)

10 Думки та тлумачення Немає необхідності
(інформація, що відноситься до подання результату(-ів) вимірювання і його(їх) невизначеності, у разі необхідності)


Державне підприємство Науковий центр
пресептативної токсикології, харчової та лімічної
безпечності імені академіка А.І. Медведя
Міністерства охорони здоров'я України
м. Київ-022, вул. Г. Сабурова, 6
№1


Примітка: даний протокол відноситься лише до зразків, які пройшли випробування, і не підлягає будь-якому частковому відтворенню без попередньої згоди ДВТЦ.

Ф.7.8.01.00.01


11. Відповідність результатів випробувань заявленим вимогам: за результатами випробувань досліджений зразок №1303/887-2 – Мікроплазмове Zr-покриття (350 мікрметрів), виробництва Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України, за цитотоксичною дією відповідає вимогам ДСТУ EN ISO 10993-5:2015 «Біологічне оцінювання медичних виробів. Частина 5. Випробування на цитотоксичність in vitro».

Виконавець(-ці):


Ісаєва С.С. (ПІБ) Провідний науковий співробітник лабораторії випробувань продукції та об'єктів навколишнього середовища, к.х.н. (посада)  (підпис)

Харченко Т.Ф. (ПІБ) Провідний науковий співробітник лабораторії випробувань продукції та об'єктів навколишнього середовища, к.м.н. (посада)  (підпис)

Відповідальний(-ні) виконавець(-ці):

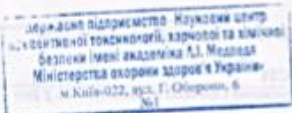
Калашніков А.А. (ПІБ) Керівник лабораторії випробувань продукції та об'єктів навколишнього середовища, д.м.н. (посада)  (підпис)

Відповідальний за формування протоколу:

Харченко Т.Ф. (ПІБ) Провідний науковий співробітник лабораторії випробувань продукції та об'єктів навколишнього середовища, к.м.н. (посада)  (підпис)

РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ

| № зразка | Назва зразка | Матеріал | Метод випробування | Результат випробування | Висновок | Примітки |
|------------|---------------------------|-------------|--------------------------|---|------------|----------|
| 1303/887-2 | Мікроплазмове Zr-покриття | Зр-покриття | Цитотоксичність in vitro | Відповідає вимогам ДСТУ EN ISO 10993-5:2015 | Відповідає | |



Примітка: даний протокол відноситься лише до зразків, які пройшли випробування, і не підлягає будь-якому частковому відтворенню без попередньої згоди ДВТЦ.
Ф.7.8.01.00.01

Додаток В

Список опублікованих праць здобувача за матеріалами дисертаційної роботи

- 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>. Внесок здобувача: виготовлення зразків покриття, участь у плануванні, підготовка матеріалів до друку.

2. Moltasov A., Dyman M., **Kaliuzhnyi S.**, Mossokovska I., Voinarovych S., Kyslytsia O., Koytchev 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>. Внесок здобувача: підготовка зразків, участь в розробці моделі експериментально-теоретичного дослідження, виконання експериментальних досліджень, аналіз отриманих даних, формулювання висновків, підготовка матеріалів до друку.

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>. Внесок здобувача: виготовлення зразків покриття, аналіз отриманих результатів, підготовка матеріалів до друку.

- 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>. *Внесок здобувача: отримання зразків покриття, участь у плануванні і виконанні експериментальних досліджень, проведення розрахунків та опрацювання, підготовка матеріалів до друку.*

- 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>. *Внесок здобувача: участь у плануванні і виконанні експериментальних досліджень, опрацювання та систематизація результатів досліджень, написання висновків та підготовка матеріалів до друку.*

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>. *Внесок здобувача: участь в постановці задач експериментальних досліджень, отримання зразків покриття, проведення експериментального дослідження, опрацювання та систематизація результатів досліджень.*

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>. *Внесок здобувача: отримання зразків покриття, участь у плануванні і виконанні експериментальних досліджень, підготовка матеріалів до друку.*

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>. *Внесок здобувача: участь в розробці моделі експериментально-теоретичного дослідження, написання висновків.*

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>. *Внесок здобувача: участь в постановці задач експериментальних досліджень, отримання зразків покриття, проведення експериментального дослідження.*

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>. *Внесок здобувача: аналіз літературних джерел, написання висновків, підготовка матеріалів до друку.*

- 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. *(Внесок здобувача: опрацювання та систематизація даних, підготовка та оформлення матеріалів до друку).*

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. *(Внесок здобувача:*

отримання зразків покриття, аналіз результатів, підготовка матеріалів до друку).

13. **Войнарович С. Г., Калюжний С. М., Янцевич К. В.** Електрохімічна поведінка мікроплазмових покриттів з цирконієвого дроту у фізіологічному розчині. Колективна монографія ІХ Українського з'їзду з електрохімії *“Електрохімія сьогодення: здобутки, проблеми та перспективи”*. (м. Київ, Україна, 21-23 вересня 2021 р.). Київ, “КПІ”. 2021. С. 122. *(Внесок здобувача: отримання зразків покриття, аналіз результатів, підготовка матеріалів до друку)*.

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. *(Внесок здобувача: участь у плануванні і виконанні експериментальних досліджень, опрацювання та систематизація результатів досліджень, написання висновків та підготовка матеріалів до друку)*.

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 ХІІ 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. *(Внесок здобувача: участь у плануванні і виконанні експериментальних досліджень, отримання зразків покриття, проведення розрахунків та їх опрацювання, підготовка матеріалів до друку)*.

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 ХІІ 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.

(Внесок здобувача: отримання зразків покриття, участь у плануванні і виконанні експериментальних досліджень).

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. *(Внесок здобувача: отримання зразків покриття та систематизація результатів досліджень).*

18. **Калюжний С.**, Войнарович С., Кислиця О., Кузьмич-Янчук Є., Алонцева Д., Прохоренкова Н. Дослідження процесу мікроплазмового наплення 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. *(Внесок здобувача: отримання зразків покриття, участь у плануванні, опрацюванні та систематизації результатів досліджень).*

- 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. *(Внесок здобувача: аналіз літературних джерел пошук науково-технічної інформації, розробка технологічних рекомендацій отримання покриття).*

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. *(Внесок здобувача: аналіз літературних джерел пошук науково-технічної інформації, розробка технологічних рекомендацій отримання покриття).*

Основні положення і результати досліджень висвітлено на:

1. **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. (Онлайн).

2. **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. (Онлайн).

3. 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 сьогодення: здобутки, проблеми та перспективи”*. (Київ, Україна, 21-23 вересня 2021 р.). Київ, “КІП”. 2021. С. 122. (Онлайн).

4. **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. (Доповідь онлайн).

5. **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. (Онлайн).

6. **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. (Онлайн).

7. 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. (Стендова доповідь).

8. **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. (Стендова доповідь).

Додаток Г

Отримані патенти України за матеріалами дисертаційної роботи



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **150555** (13) **U**
 (51) МПК
A61F 2/32 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ
 ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
 "УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

| | |
|--|---|
| <p>(21) Номер заявки: u 2021 05365</p> <p>(22) Дата подання заявки: 22.09.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 03.03.2022</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 02.03.2022, Бюл.№ 9</p> | <p>(72) Винахідник(и): Гайко Георгій Васильович (UA), Підгасцький Віталій Михайлович (UA), Сулима Олексій Миколайович (UA), Войнарович Сергій Григорович (UA), Каложний Сергій Миколайович (UA), Велика Тамара Миколаївна (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ДЕРЖАВНА УСТАНОВА "ІНСТИТУТ ТРАВМАТОЛОГІЇ ТА ОРТОПЕДІЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ МЕДИЧНИХ НАУК УКРАЇНИ", вул. Бульварно-Кудрявська, 27, м. Київ, 01601 (UA)</p> |
|--|---|

(54) РЕВІЗІЙНИЙ СТЕГНОВИЙ КОМПОНЕНТ ЕНДОПРОТЕЗА З БЕЗЦЕМЕНТНОЮ ФІКСАЦІЄЮ**(57) Реферат:**

Ревізійний стегновий компонент ендопротеза з безцементною фіксацією містить моноблок ендопротеза та поздовжні антиротатійні ребра в дистальній частині. Дистальна частина має абразивну поверхню з тупими трапецієподібними антиротатійними ребрами жорсткості, проксимальний відділ ендопротеза має функціональне цирконієве пористе покриття. Величина кута між шийкою та поздовжньою віссю стегового компонента становить 129°.

UA 150555 U



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **150554** (13) **U**
 (51) МПК
A61F 2/36 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ
 ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
 "УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

| | |
|--|---|
| <p>(21) Номер заявки: u 2021 05364</p> <p>(22) Дата подання заявки: 22.09.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 03.03.2022</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 02.03.2022, Бюл.№ 9</p> | <p>(72) Винахідник(и): Гайко Георгій Васильович (UA), Підгаєцький Віталій Михайлович (UA), Сулима Олексій Миколайович (UA), Войнарович Сергій Григорович (UA), Калюжний Сергій Миколайович (UA), Велика Тамара Миколаївна (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ДЕРЖАВНА УСТАНОВА "ІНСТИТУТ ТРАВМАТОЛОГІЇ ТА ОРТОПЕДІЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ МЕДИЧНИХ НАУК УКРАЇНИ", вул. Бульварно-Кудрявська, 27, м. Київ, 01601 (UA)</p> |
|--|---|

(54) РЕВІЗІЙНА БЕЗЦЕМЕНТНА АЦЕТАБУЛЯРНА СИСТЕМА ЕНДОПРОТЕЗА КУЛЬШОВОГО СУГЛОБА**(57) Реферат:**

Ревізійна безцементна ацетабулярна система ендопротеза кульшового суглоба містить півсферичну чашку з функціональним покриттям і радіально направленими периферійними різцями, та отворами під гвинти, поліетиленову вкладку з антилюксаційним комірцем протягом $\frac{1}{2}$ окружності її основи і крайовим зовнішнім виступом для фіксації її до чашки та аугмент. Півсферична чашка покрита пористим цирконієвим покриттям. Додатково містить отвори під різьбове з'єднання гвинтами з аугментом, який виконано з пористого матеріалу у формі дефекту кісткової тканини кульшової западини.

UA 150554 U

Додаток Д

Акти впровадження



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової і інноваційної діяльності Білоцерківського національного аграрного університету,
д. с. н. професор

 Варченко О.М.

5 вересня 2023 р.

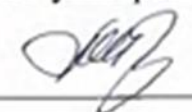
АКТ

впровадження результатів наукової роботи в наукові дослідження і освітній процес

Матеріали результатів науково-технічної роботи "Мікроплазмове нанесення цирконієвих покриттів на деталі ендопротезів", одержаних Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, щодо деталей для остеосинтезу із нанесеним мікроплазмовим методом двошаровим покриттям, в якому як підшар застосовано покриття із цирконію, а зовнішній шар покриття сформовано із гідроксилапатититу, використовуються у науковій роботі та викладанні дисципліни травматологія і ортопедія дрібних тварин.

Розглянуто і схвалено на засіданні кафедри хірургії і хвороб дрібних домашніх тварин Білоцерківського національного аграрного університету (протокол № 1 від 28.08. 2023 р.).

Зав. кафедри хірургії та хвороб дрібних домашніх тварин,
Білоцерківського національного аграрного університету,
д. вет. наук, професор,
академік НААН України

 Михайло Рубленко

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заст. директора Інституту
електрозварювання
ім. Є.О. Патона НАН України,
чл. - кор., д. т. н.


Сергій Максимов


ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ДУ «Інституту
травматології та ортопедії НАМН
України»,
д. мед. н., проф.


Юрій Поляченко


АКТ

про використання результатів науково-технічної роботи одержаних Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України у вигляді технологічних режимів на етапі випробування технології мікроплазмового нанесення на поверхні ендопротезів кульшових суглобів біосумісних покриттів із цирконієвого дроту.


РЕЗУЛЬТАТИ:

1. Встановлено, що технологія мікроплазмового нанесення біосумісних покриттів із цирконієвого дроту, яка розроблена Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, дозволяє отримувати пористі цирконієві покриття, міцність зчеплення котрих із титановою поверхнею відповідає стандарту ISO 13179-1:2021.
2. Визначено, що зміною об'ємної пористості можливо управляти модулем пружності цирконієвого покриття та наближувати його показник до відповідних значень кістки. Проведене біологічне оцінювання мікроплазмових цирконієвих покриттів згідно стандартизованої методики показало, що вони відповідають вимогам ДСТУ EN ISO 10993-5:2015 (Частина 5. Випробовування на цитотоксичність in vitro).
3. Технологія є перспективною для отримання біосумісних покриттів із цирконієвого дроту на поверхнях ендопротезів кульшового суглобу з метою стимулювання росту фіброblastів та остеобlastів, покращенню клітинної адгезії, що забезпечує в свою чергу надійну вторинну фіксацію компонента за рахунок вrostання кісткової тканини в глибину покриття.

Від Інституту електрозварювання ім.
Є.О. Патона НАН України
зав. відділу Захисних покриттів, к.т.н.


Наталія Вігілянська

Від ДУ «Інституту травматології та
ортопедії НАМН України»
зав. лабораторією біомедичної
інженерії, к. мед. н.


Олексій Сулима