

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **18049**

(13) **С1**

(46) **2014.02.28**

(51) МПК

C 23C 4/04 (2006.01)

A 61L 27/32 (2006.01)

C 23C 4/10 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПЛАЗМЕННОГО НАНЕСЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОГО
ПОКРЫТИЯ**

(21) Номер заявки: а 20120131

(22) 2012.01.30

(43) 2013.08.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Оковитый Вячеслав Александрович; Кулак Анатолий Иосифович; Пантелеенко Федор Иванович; Оковитый Василий Вячеславович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) ВУ 14520 С1, 2011.

ВУ 11652 С1, 2009.

ВУ 2756 С1, 1999.

WO 92/09715 А1.

EP 0447744 А2, 1991.

(57)

Способ плазменного нанесения биосовместимого покрытия на подложку из нанокристаллического титана или его композиций с содержанием до 10 % диоксида титана, включающий напыление из порошков на подложку подслоя, переходного слоя из композиционного порошка, содержащего гидроксипатит и керамический материал при содержании гидроксипатита от 10 до 90 мас. % с размером зерен керамического материала и гидроксипатита 60-100 нм, и наружного слоя из гидроксипатита, **отличающийся** тем, что подслоя напыляют из порошков титана и гидроксипатита с градиентным уменьшением содержания титана от 100 до 0 % по направлению от подложки к переходному слою.

Изобретение относится к области газотермического нанесения покрытий, в частности к способам плазменного напыления биосовместимых покрытий на имплантаты для хирургии и стоматологии.

Известен способ напыления на имплантат биосовместимого покрытия, включающий напыления подслоя, переходного слоя из смеси порошков оксидной керамики и гидроксипатита и наружного слоя из порошка гидроксипатита [1]. Способ позволяет увеличить прочность сцепления и вязкость разрушения покрытия посредством ступенчатого изменения физико-механических свойств в направлении от основы до наружного слоя покрытия.

Недостатком способа является неоднородность распределения в переходном слое керамики и гидроксипатита, а также пониженное содержание в покрытии кристаллической фазы в поверхностном слое, приводящем к ухудшению механических свойств покрытия.

Известен способ плазменного нанесения биосовместимых покрытий, включающий напыление из порошков на подложку подслоя, переходного слоя из композиционного порошка, содержащего гидроксипатит и керамический материал при содержании гидроксипатита от 10 до 90 мас. %, размер зерен керамического материала и гидроксипатита в частицах композиционного порошка составляет 60-100 нм и наружного слоя из гидроксипатита, перед напылением порошки для переходного и наружного слоев выдержива-

ВУ 18049 С1 2014.02.28

ют при 1200-1300 °С в течение 2-3 ч, а после нанесения покрытия проводят термообработку при 600-800 °С в течение 1-2 ч [2]. Способ позволяет увеличить равномерность распределения в структуре покрытия керамической и гидроксипатитовой фаз, повысить степень его кристалличности.

Недостатком способа является не очень высокая прочность сцепления с основой, до 40 МПа и длительная термообработка.

В качестве прототипа выбран способ плазменного нанесения биосовместимого покрытия на подложку из нанокристаллического титана или его композиций с содержанием до 10 % диоксида титана, полученную путем равноканального углового прессования, включающем напыление из порошков на подложку подслоя, переходного слоя из композиционного порошка, содержащего гидроксипатит и керамический материал при содержании гидроксипатита от 10 до 90 мас. % с размером зерен керамического материала и гидроксипатита 60-100 нм, и наружного слоя из гидроксипатита, переходный и наружный слои наносят на режимах, позволяющих получить в покрытии максимальное содержание кристаллической фазы без изменения структуры нанокристаллического материала подложки и избежать последующей термообработки [3].

Недостатком способа является относительно невысокие механические прочностные характеристики (прочность на сжатие, изгиб, при знакопеременных нагрузках и др.) и возможность растрескивание покрытия, особенно в области границы с имплантатом.

Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, заключается в повышении механических прочностных характеристик покрытия в области границы с имплантатом за счет композиционного строения подслоя с градиентным изменением коэффициента термического расширения по слоям.

Поставленная техническая задача решается тем, что в способе плазменного нанесения биосовместимого покрытия на подложку из нанокристаллического титана или его композиций с содержанием до 10 % диоксида титана, включающем напыление из порошков на подложку подслоя, переходного слоя из композиционного порошка, содержащего гидроксипатит и керамический материал при содержании гидроксипатита от 10 до 90 мас. % с размером зерен керамического материала и гидроксипатита 60-100 нм, и наружного слоя из гидроксипатита, подслоя напыляют из порошков титана и гидроксипатита с градиентным уменьшением содержания титана от 100 до 0 % по направлению от подложки к переходному слою.

Прочное соединение материалов, имеющих существенные отличия атомного строения и, как следствие, физико-химических свойств, представляет значительные трудности. Для нанокристаллического титана (основа биоимплантатов) КТР равен $9,4 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, а для гидроксипатита (материал для нанесения биоактивных покрытий) КТР $13,3 \cdot 10^{-6}$ град. В таком соединении существуют нежелательные остаточные напряжения вследствие различия коэффициентов термического расширения (КТР). В общем случае современные биокерамические покрытия представляют собой многослойную систему, включающую металлический подслоя, внешний слой гидроксипатита и переходные композиционные слои (гидроксипатит-керамика). Основной причиной разрушения плазменных биокерамических покрытий являются напряжения, возникающие вследствие рассогласования термического расширения металла основы и керамического слоя, а также неравномерности распределения температурного поля в покрытии. Термомеханические напряжения усугубляются действием остаточных напряжений, возникающих в покрытии при напылении, и ослабляются эффектами пластичности и ползучести, реализующимися в металлическом подслое. В общем случае разрушение покрытий происходит в результате совокупного воздействия следующих полей напряжений:

- 1) остаточных напряжений, индуцированных в процессе нанесения покрытия;
- 2) механических напряжений, обусловленных градиентом температур по сечению слоя покрытия, а также неравномерного (локального) нагрева отдельных участков покрытия.

BY 18049 C1 2014.02.28

Действия указанных полей напряжений усугубляется неравномерностью их распределения, вызванной дефектами в покрытии - трещинами, дефектами межчастичных контактов, порами и т.д. Расчетные оценки указанных видов напряжений и результаты экспериментов показывают, что в подавляющем большинстве случаев основной причиной разрушения биокерамических покрытий является совокупное воздействие остаточных напряжений, прежде всего вызванных рассогласованностью термического расширения керамики и металлической подложки. Моделирование и управление остаточными напряжениями в значительной мере являются задачей технологии нанесения покрытия. В то же время напряжения могут быть в значительной степени снижены правильным выбором материалов.

На фиг. 1-2 показаны фотографии структур композиционного биокерамического покрытия с подслоями титана и титан-гидроксиапатит с градиентным уменьшением содержания титана от 100 до 0 % по направлению от основы к переходному слою ($\times 200$).

Фиг. 1 - структура композиционного биокерамического покрытия с подслоем титана ($\times 200$).

Фиг. 2 - структура композиционного биокерамического покрытия с подслоем титан-гидроксиапатит с градиентным уменьшением содержания титана от 100 % до 0 по направлению от основы к переходному слою ($\times 200$).

Оптимизация режимов напыления подслоя с градиентным уменьшением содержания титана проводилась на основании получения максимального коэффициента использования материала. 1) На первом этапе режимы оптимизировались при постоянной дистанции напыления $L = \text{const}$, изменяющихся значениях тока I и величины плазмообразующего газа H_2 . 2) На втором этапе для оптимальных постоянных значений I и H_2 изменялась дистанция напыления. 3) На третьем этапе для оптимальных значений величины плазмообразующего газа H_2 и дистанции напыления L варьировались значения тока I . Результаты приведены в табл. 1-4. Для напыления подслоя были использованы порошки следующих материалов: а) порошок титана с фракцией 45-75 мкм; б) порошок 50 % титана - 50 % гидроксиапатита с фракцией 45-75 мкм. Напыление на образцы производилось на установке плазменного напыления на воздухе APS фирмы "Плазма-Техник АГ".

Таблица 1

Значения коэффициентов использования материала (%) для различных значений тока и величины плазмообразующего газа

Покрытия	1) Ti				2) Ti-50 % ГА				3) Ti-80 % ГА			
	3	4	5	6	9	10	11	12	9	10	11	12
H_2	3	4	5	6	9	10	11	12	9	10	11	12
200 А	-	30	39	35	-	-	-	-	-	-	-	-
300 А	34	38	51	40	-	-	-	-	-	-	-	-
400 А	56	68	60	48	60	61	54	51	50	52	51	49
500 А	50	60	58	54	54	60	64	60	59	60	63	54
600 А	45	58	52	49	57	57	50	53	51	54	50	51

Дистанция напыления: $L = 100$ мм; плазмообразующий газ: аргон - 40 атм, транспортирующий газ: аргон - 4 атм, плазмотрон: F4H фирма "Плазма-техник АГ", скорость перемещения плазмотрона при нанесении покрытия на образец - 150 мм/с.

Таблица 2

Значения коэффициентов использования материала (%) для различных значений дистанций напыления

Вид покрытия	Дистанция напыления					
	40	60	80	100	120	140
1) Ti	51	58	60	68	57	-
2) Ti-50 % ГА	-	45	56	64	61	-
3) Ti-80 % ГА	-	45	50	63	55	44

1) $I = 400$ А, $H_2 = 4$; 2) $I = 500$ А, $H_2 = 11$; 3) $I = 500$ А, $H_2 = 11$

**Значения коэффициентов использования материала (%)
для различных значений тока**

Вид покрытия	Значения тока I, А				
	400	450	500	550	600
1) Ti	68	72	60	59	58
2) Ti-50 % ГА	54	60	64	66	50
3) Ti-80 % ГА	51	64	63	64	50

1) L -100 мм, H₂ = 4; 2) и 3) L = 100 мм, H₂ = 11

Оптимальные режимы напыления подслоя биокерамических покрытий

Вид покрытия	Расход H ₂ , л/мин	Дистанция напыления L, мм	Значения тока I, А	Расход порошка, кг/ч
1) Ti	4	100	450	3
2) Ti-50 % ГА	11	100	550	3,5
3) Ti-80 % ГА	11	100	550	3,5

При механическом испытании прочности на изгиб покрытий выполняли одновременную деформацию изгиба покрытия и подложки (изгибающая нагрузка прилагалась со стороны подложки). Показателем, характеризующим прочность, служила деформация изгиба, при которой происходило разрушение покрытия с возникновением в нем трещин. На фиг. 3 показаны кривые увеличения изгиба напыленного образца при возрастании нагрузки, вызывающей деформацию при напылении с титановым подслоем (зависимость 1) и подслоем титан-гидроксиапатит с градиентным уменьшением содержания титана от 100 % до 0 по направлению от основы к переходному слою (зависимость 2).

Фиг. 3. Зависимости между деформацией изгиба и нагрузкой на образец. Как видно из рисунка, экспериментальная кривая 1 имеет характерную точку, соответствующую нагрузке 1750 Н и деформации 0,7 мм, а экспериментальная кривая 2 имеет характерную точку, соответствующую нагрузке 2000 Н и деформации 0,8 мм. При дальнейшем повышении нагрузки наблюдается увеличение скорости возрастания изгиба образца, что свидетельствует о возникновении трещины в напыленном покрытии. Таким образом, покрытие с композиционным подслоем отделяется от подложки и разрушается при деформации изгиба 0,8 мм. У покрытия с подслоем титана, критическая деформация изгиба - 0,7 мм. Сравнение деформаций позволяет утверждать, что адгезионная прочность покрытий при применении композиционного подслоя увеличивается в 1,2 раза по сравнению с титановым подслоем.

Пример.

Исследование сечения образца проводили на сканирующем электронном микроскопе "Nanolab - 7" фирмы "Оптон" (Германия) при увеличении $\times 250$, $\times 500$. Прочность сцепления определяли на отрывной машине "Instron". Количественные оценки параметров определялись как усредненные по пяти измерениям. Сравнительные данные свойств покрытий, полученные по прототипу и предлагаемому изобретению, приведены в табл. 5. Механическое испытание осуществляли на установке Instron 1195 (фирмы Instron, Ltd, Англия).

Плазменное напыление подслоя покрытия проводили на образцы с размерами $40 \times 12 \times 3 \pm 0,1$ мм из нанокристаллического титана и его композиций (на режимах, указанных в прототипе и на оптимальных режимах, обоснованных в нашей заявке) на установке плазменного напыления на воздухе APS фирмы "Плазма-Техник АГ". Плазменное напыление биосовместимых покрытий в обоих случаях наносили на одном режиме.

Нанесения подслоя (прототип): мощность плазменной струи - 25 кВт, ток - 400 А, расход плазмообразующих газов - 30 л/мин (аргон) и 4 л/мин (водород), расход транспорти-

ВУ 18049 С1 2014.02.28

рующего газа - 2,5 л/мин, дистанция напыления - 120 мм, расход порошка титана - 3 кг/ч, толщина слоя 90 мкм.

Нанесения подслоя с градиентным уменьшением содержания титана (заявка) проводилась на оптимальных режимах (табл. 4). Порошки Ti и GA одновременно подавались из двух дозаторов на срез плазмотрона, регулировкой режимов подачи порошка (расход транспортирующего газа, скорость вращения тарелки, скорость вращения ворошителя) задавалось необходимое соотношение между керамикой и металлом, толщина слоя 90 мкм.

Нанесение переходного слоя: мощность плазменной струи - 30 кВт, расход плазмообразующих газов - 40 л/мин (аргон) и 11 л/мин (водород), расход транспортирующего газа - 3 л/мин, дистанция напыления - 100 мм, расход композиционного порошка (гидроксиапатит от 10 до 90 мас. %, остальное оксид титана) - 3,5 кг/ч, толщина слоя 50 мкм.

Нанесение наружного слоя: мощность плазменной струи - 30 кВт, расход плазмообразующих газов - 40 л/мин (аргон) и 11 л/мин (водород), расход порошка гидроксиапатита 3,0 кг/ч, толщина слоя 40 мкм.

Таблица 5

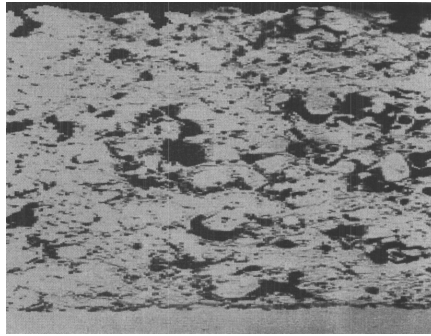
Сравнительные данные свойств покрытий, полученные по прототипу и предлагаемому изобретению

Способ напыления	Деформация изгиба, Н	Прочностные характеристики, МПа	
		Адгезионная прочность	Когезионная прочность
Прототип:	1750	46	51
Предлагаемое изобретение			
Подложка из нанокристаллического титана	2000	55	58
Подложка из нанокристаллического титана с 10 % диоксида титана	2100	57	63

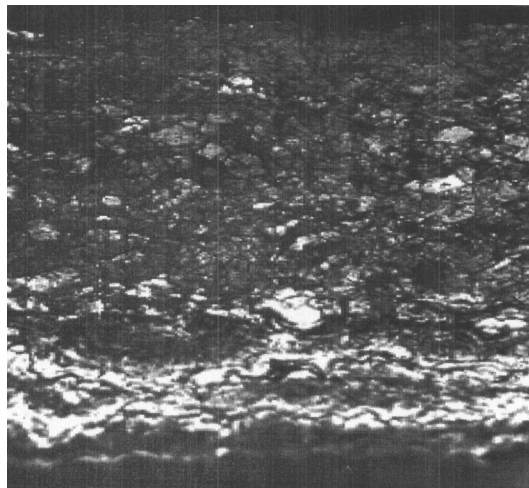
Как видно из примера, полученные по предлагаемому способу биокерамические покрытия при напылении подслоя с градиентным уменьшением содержания титана, имеют в 1,2 раза больше прочностные характеристики по сравнению с прототипом и оптимальный коэффициентом использования порошка до 66 %.

Источники информации:

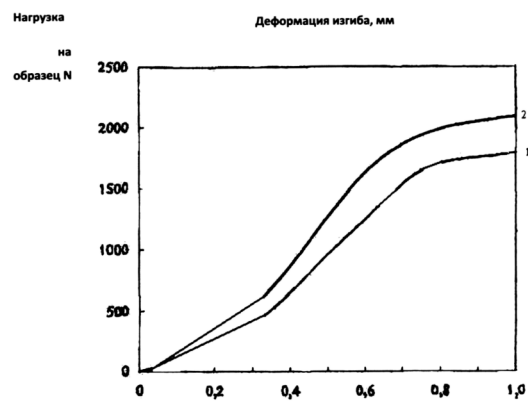
1. Лясников В.Н. и др. Перспективы использования плазменного напыления в имплантологии / Сб. докладов международного семинара. Газотермическое напыление в промышленности и за рубежом. - Л., 1991. С. 65-67.
2. Патент РФ 2756, МПК⁴ С 01В 25/32, 1996.
3. Патент РФ 14520, МПК С 23С 4/04, 2011.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3