

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **15503**

(13) **С1**

(46) **2012.02.28**

(51) МПК

C 23C 4/18 (2006.01)

A 61L 27/00 (2006.01)

(54)

**СПОСОБ ПЛАЗМЕННОГО НАНЕСЕНИЯ
БИОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

(21) Номер заявки: а 20100722

(22) 2010.05.12

(43) 2011.12.30

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

(72) Авторы: Оковитый Вячеслав Александрович; Пантелеенко Федор Иванович; Шевцов Александр Иванович; Асташинский Валентин Миронович; Оковитый Василий Вячеславович (ВУ)

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

(56) ВУ 11652 С1, 2009.

ВУ 2756 С1, 1999.

DE 3516411 А1, 1986.

WO 92/09715 А1.

DE 4032570 А1, 1992.

DE 3618665 А1, 1987.

WO 89/05161 А1.

(57)

Способ плазменного нанесения биокерамического покрытия, включающий напыление из порошков на подложку подслоя, переходного слоя из керамического материала и гидроксиапатита в количестве 10-90 мас. % и наружного слоя из гидроксиапатита, обработку покрытия импульсной плазмой при режимах, позволяющих формировать в наружном слое максимальное содержание кристаллической фазы гидроксиапатита и минимальную пористость, а в переходном слое - аморфную фазу с повышенной прочностью сцепления, **отличающийся** тем, что в переходном слое формируют аморфную фазу с градиентным уменьшением ее процентного содержания от подслоя к наружному слою.

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

Известен способ напыления на имплантат биокерамического покрытия [1], включающий напыление покрытия с плавным изменением содержания биокерамики (гидроксиапатита) от титановой основы имплантата к наружному слою, позволяющего получать демпфирующую переходную "подушку" из слоев покрытия с высокими адгезионно-когезионными свойствами. В этом случае возникающие механические напряжения в системе "имплантат - костная ткань" распределяются более равномерно. Кроме того, получение такого многослойного покрытия способствует формированию на поверхности имплантата тонкого биологически активного слоя с определенной пористой структурой и морфологией поверхности.

Недостатком способа является повышенная трудоемкость, а также пониженное содержание в покрытии кристаллической фазы в поверхностном слое, приводящее к ухудшению механических свойств покрытия.

Известен способ обработки импульсным Nd³⁺ лазером напыленных биокерамических покрытий [2]. Способ позволяет увеличить содержание кристаллической фазы с 30 до

ВУ 15503 С1 2012.02.28

60 мас. %, что улучшает механические свойства покрытия на поверхности имплантата. Недостатком такого воздействия является возникновение трещин на поверхности покрытия.

В качестве прототипа выбран способ плазменного нанесения биокерамических покрытий, в котором для напыления переходного слоя используется композиционный порошок, содержащий гидроксиапатит (ГА) и керамический материал, при содержании гидроксиапатита от 10 до 90 мас. %, подслоу наносится методом вакуумного плазменного напыления, сформированное покрытие обрабатывается импульсной плазмой на режимах, позволяющих формировать покрытие, у которого внешний слой содержит кристаллическую фазу гидроксиапатита с минимальной пористостью, а слой, прилегающий к подслоу имплантата, содержит аморфную фазу [3].

Способ позволяет увеличить равномерность распределения в структуре покрытия керамической и гидроксиапатитовой фаз, повысить степень его кристалличности. Недостатком способа является невысокая прочность сцепления с основой за счет неравномерного изменения микротвердости и модулей упругости биокерамических слоев, приводящего к увеличению концентрации напряжений в покрытии.

Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, заключается в увеличении прочностных характеристик из-за определенной конструкции формируемого покрытия.

Поставленная техническая задача достигается тем, что в способе плазменного нанесения биокерамического покрытия, включающем напыление из порошков на подложку подслоа, переходного слоя из керамического материала и гидроксиапатита в количестве 10-90 мас. % и наружного слоя из гидроксиапатита, обработку покрытия импульсной плазмой при режимах, позволяющих формировать в наружном слое максимальное содержание кристаллической фазы гидроксиапатита и минимальную пористость, а в переходном слое - аморфную фазу с повышенной прочностью сцепления, в переходном слое формируют аморфную фазу с градиентным уменьшением ее процентного содержания от подслоа к наружному слою.

Для выполнения своих функций биокерамическое покрытие титанового внутрикостного имплантата должно иметь повышенную прочность и обладать биосовместимостью с костной тканью. Недостатками биокерамических материалов являются относительно невысокие механические прочностные характеристики (прочность на сжатие, изгиб, при знакопеременных нагрузках и др.) и возможность растрескивания покрытия, особенно в области границы с имплантатом. Для устранения этих недостатков структура поверхности на имплантатах должна иметь композиционное строение с градиентным изменением коэффициента термического расширения по слоям покрытия. При напылении покрытий из ГА существует противоречие между получением плотной структуры покрытия ГА, состоящей из аморфных (полностью расплавленных при напылении) частиц, и более быстрым растворением этих аморфных частиц в организме человека, в результате чего покрытие деградирует: его объем уменьшается, механические свойства ухудшаются. Тем не менее наличие аморфной фазы на границе с титановой подложкой благоприятно влияет на прочность сцепления. Покрытия, нанесенные на режимах, обеспечивающих формирование аморфной структуры, имеют прочность сцепления с подложкой более высокую (в 1,3-2,0 раза) по сравнению с такими же покрытиями, но с кристаллической структурой. Это объясняется тем, что аморфные фазы характеризуются более плотной упаковкой атомов (размер областей ближнего порядка составляет 1,3-1,8 нм). При этом усиливается межатомное взаимодействие в объемах фаз граничных с подложкой слоев, возрастает их когезионная прочность. Содержание аморфной фазы в плазменных ГА покрытиях можно существенно изменить параметрами напыления или последующей термической обработкой. Повышенная прочность достигается усилением когезионных и адгезионных связей покрытия. Для этого нанесенный газотермическим напылением материал из биокерамики, содержащей гидроксиапатит (ГА), уплотняют и модифицируют его тонкую структуру. Последняя также влияет на фактор совместимости. Упомянутые принципы управления свойствами

нанесенной биокерамики реализуются при воздействиях на нее импульсами компрессионных плазменных потоков.

При кратковременных воздействиях импульсами с высоким уровнем их локализации и концентрации выделяемой энергии тонкие слои напыленных материалов нагреваются до температуры, которая больше температуры плавления элементов покрытий. Первый импульс оплавляет тонкий поверхностный слой. При повторном импульсе теплопередача через этот слой облегчается, а тепловая энергия концентрируется в следующем по толщине покрытия слое, который, в свою очередь, оплавается, и т.д. до полного оплавления покрытия. Таким образом, особенности технологии с одинаковыми повторными импульсами создают условия для послойной обработки напыленных покрытий с различными параметрами воздействий, при которых формируется градиент свойств поверхностных и граничных с подложкой слоев напыленных материалов. Представляется возможность получения покрытий, у которых имеет место оптимальное сочетание свойств поверхностных и граничных с подложкой слоев, необходимое по механизму разрушения нанесенного материала при эксплуатации изделий. Необходимое сочетание (градиент) свойств достигается оптимизацией режимов воздействий импульсами компрессионных плазменных потоков. Оптимизация позволит получать структуры, соответствующие требованиям эксплуатации изделий.

При воздействиях импульсами за счет тепловой и кинетической энергии плазменных потоков происходит оплавление и уплотнение покрытий, формируются аморфная или кристаллическая структуры. Аморфная фаза образуется от первого импульса в наружном слое покрытия за счет сверхбыстрого охлаждения расплава. Вторым импульсом обрабатывается переходный слой ГА- TiO_2 с его аморфизацией. При этом наружный слой подвергается сравнительно небольшому, но достаточному для изменения тонкой структуры нагреву, вызывающему переход аморфизированного состояния в кристаллическое. Третьим импульсом, который завершает обработку покрытия ГА- TiO_2 по всей толщине, формирует двухслойное покрытие в переходном слое ГА- TiO_2 градиентным изменением (уменьшением) процентного содержания аморфной фазы от подслоя к наружному слою.

Рассмотренная конструкция является оптимальной и сочетает повышенную прочность (когезионную и адгезионную) оплавленного, уплотненного аморфизированного переходного слоя ГА- TiO_2 с биосовместимостью кристаллического наружного слоя, контактирующего с костной тканью. Градиентное изменение фазового состава в переходном слое ГА- TiO_2 без резких границ раздела, равномерное изменение микротвердости и сближение модулей упругости слоев приводят к снижению концентрации напряжений и увеличению прочности сцепления. Кроме того, сохраняющаяся после обработки пористость, в том числе открытая для костной ткани, способствует созданию "замков прочности" за счет врастания костной ткани в поровое пространство. При этом возрастает надежность фиксации имплантата в костной ткани.

Для достижения вышеупомянутой конструкции обработанного биокерамического покрытия проводилась отработка оптимальных режимов воздействий импульсами плазмы. Критериями оптимизации служили следующие показатели: оплавление и уплотнение обработанного слоя в отсутствие неоплавленных микрообъемов; оплавление слоев по всей толщине покрытия; отсутствие признаков разрушения обработанных слоев (развития трещин); формирование двухслойного покрытия в переходном слое ГА- TiO_2 с градиентным изменением (уменьшением) процентного содержания аморфной фазы от подслоя к наружному слою.

Оптимизация по указанным критериям осуществлялась при варьировании дистанции (энергетического уровня) воздействий импульсами плазмы и суммарного количества импульсов. Путем варьирования дистанции обработки и количества повторяющихся импульсов изменялась интенсивность и суммарная энергия теплового и динамического воздействия на покрытия. При этом достигалась различная микрогеометрия поверхности покрытий, изменяющаяся глубина расплавления и степень нагрева расплавленного слоя.

BY 15503 C1 2012.02.28

Для увеличения передаваемой энергии и уменьшения суммарного количества импульсов целесообразно снижение дистанции обработки. В таблице представлены результаты оптимизации с исследованием влияния дистанции на качество обработки слоев биокерамического покрытия. Качество контролировали путем металлографического анализа образцов.

| Покрытие | Пористость, % | | Прочность сцепления, МПа | | | | Фазовый состав гидроксиапатита % (аморф./крис.) | | |
|---------------------------------|-----------------|-----|--------------------------|-----------------|----|---------------|---|-------|---------------|
| | Переходный слой | | Наружный слой | Переходный слой | | Наружный слой | Переходный слой | | Наружный слой |
| | 1 | 2 | | 1 | 2 | | 1 | 2 | |
| Прототип | 2,4 | - | 4,5 | 55 | - | 50 | 37/63 | - | 2/98 |
| Предлагаемое изобретение | | | | | | | | | |
| 1-й импульс на дистанции 0,10 м | 17,1 | - | 4,4 | 25 | - | 35 | 42/58 | - | 4/96 |
| 1-й импульс на дистанции 0,08 м | 10,2 | - | трещины | 20 | - | - | 29/71 | - | - |
| 1-й импульс на дистанции 0,13 м | 19,4 | - | 11,6 | 22 | | 28 | 41/59 | - | 34/66 |
| 2-й импульс на дистанции 0,10 м | 2,4 | - | 4,5 | 54 | - | 49 | 36/64 | - | 2/98 |
| 3-й импульс на дистанции 0,12 м | 2,5 | 2,0 | 4,7 | 60 | 69 | 53 | 35/65 | 18/72 | 3/97 |

Как видно из таблицы, оптимальная дистанция обработки находится в пределах 0,10-0,12 м. Превышение этой дистанции вызывает неполное оплавление слоев с наличием неоплавленных микрообъемов, приводит к значительному увеличению пористости с 4,4 до 11,6 %, что зафиксировано на фиг. 1. Для увеличения передаваемой энергии и уменьшения суммарного количества импульсов целесообразно снижение дистанции обработки. Вместе с тем при понижении дистанции до 0,08 м силовой фактор (ударно-волновое воздействие компрессионного плазменного потока, скорость которого достигает 2×10^5 м/с) оказывает отрицательное влияние на микрогеометрию поверхности покрытия с возможным разрушением напыленного материала (фиг. 2). Как показали эксперименты, для оплавления слоев по всей толщине покрытия необходимое и достаточное количество импульсов составляет 3. Значимость оптимизации суммарного количества импульсов плазмы, воздействующих на биокерамику, возрастает. Это объясняется необходимостью точного расположения граничного с титановой подложкой слоя покрытия с аморфной структурой. Недостаточное количество импульсов не обеспечит обработку граничного слоя. Чрезмерное количество импульсов на режимах, вызывающих повторный нагрев граничного слоя, вызывает переход его аморфного состояния в кристаллическое.

На фиг. 1-4 представлены структуры биокерамических покрытий, а на фиг. 5 - рентгенограмма композиционной биокерамики, где на:

фиг. 1 - структура оплавленного слоя при воздействия импульсами компрессионного плазменного потока: превышение оптимальной дистанции (0,13 м) вызывает неполное оплавление слоев с наличием неоплавленных микрообъемов ($\times 100$);

фиг. 2 - структура оплавленного слоя при воздействия импульсами компрессионного плазменного потока: при дистанции 0,08 м произошло разрушение напыленного материала ($\times 100$);

фиг. 3 - структура исходного необработанного биокерамического покрытия ($\times 200$);

фиг. 4 - структура биокерамического покрытия после воздействий на него импульсами компрессионных плазменных потоков ($\times 200$);

фиг. 5 - рентгенограмма композиционной биокерамики ГА-TiO_2 , напыленной и обработанной тремя импульсами компрессионных плазменных потоков.

На фиг. 4 представлена структура покрытия ГА-TiO_2 , обработанного на оптимальных режимах. Согласно фотографии структуры, в сравнении с необработанной биокерамикой (фиг. 3) произошло оплавление и уплотнение покрытия по всей толщине, что способствует повышению его прочности. Пористость покрытия после воздействий на него импульсами компрессионных плазменных потоков уменьшилась. Вместе с тем поры с размерами порядка 20-30 мкм сохранились, что способствует созданию "замков прочности" за счет врастания костной ткани в поровое пространство. Полученное покрытие (фиг. 4), характеризуется градиентом свойств, переходный слой ГА-TiO_2 состоит из двух слоев с градиентным изменением (уменьшением) процентного содержания аморфной фазы от подслоя к наружному слою. Это подтверждается рентгенограммой композиционной биокерамики ГА-TiO_2 , напыленной и обработанной импульсами плазмы по предлагаемой технологии (фиг. 5). На рентгенограмме наблюдаются "пики" (кристаллическое состояние) и "галло" (аморфное состояние) основных фаз слоев покрытия.

Как отмечалось, полученное градиентное покрытие сочетает повышенную прочность и биосовместимость. Последняя достигается стабильным кристаллическим наружным слоем, контактирующим с костной тканью.

Пример

Проводили плазменное напыление биокерамических покрытий на образцы из сплава $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$. Внешний и промежуточный слои покрытия наносили на установке плазменного напыления на воздухе APS фирмы "Плазма-Техник АГ" на одинаковых режимах. Подслой - на установке плазменного напыления в вакууме VPS фирмы "Плазма-Техник АГ".

Нанесения подслоя: ток - 360 А, напряжение - 65 В, плазмообразующих газов - 35 л/мин (аргон) и 8 л/мин (водород), давление в камере 140 МБар, дистанция напыления - 270 мм, расход порошка титана - 6 г/мин, толщина слоя - 20 мкм.

Нанесение переходного слоя: мощность плазменной струи - 30 кВт, расход плазмообразующих газов - 30 л/мин (аргон) и 5 л/мин (водород), расход транспортирующего газа - 3 л/мин, дистанция напыления - 150 мм, расход композиционного порошка (гидроксиапатит, от 10 до 90 мас. %, остальное - оксид титана) - 6 г/мин, толщина слоя - 40 мкм.

Нанесение наружного слоя: мощность плазменной струи - 30 кВт, расход плазмообразующих газов - 30 л/мин (аргон) и 5 л/мин (водород), расход транспортирующего газа - 3 л/мин, дистанция напыления - 130 мм, расход порошка гидроксиапатита - 5 г/мин, толщина слоя - 40 мкм.

Осуществлялась импульсная обработка компрессионными плазменными потоками на установке, представляющей собой квазистационарный сильноточный плазменный ускоритель (КСПУ). Были оптимизированы технологические параметры обработки импульсами компрессионных плазменных потоков. Критерием оптимизации импульсно-плазменной обработки напыленных покрытий служило получение плотной, оплавленной структуры верхнего слоя гидроксиапатита с максимальным содержанием кристаллической фазы и сохранением определенной пористости в переходном слое при градиентном изменении содержания аморфной фазы. Слой, прилегающий к подслою, должен иметь максимальное содержание аморфной фазы. Получение такой структуры обеспечивает повышение когезионной и адгезионной прочности напыленного покрытия. Такое структурообразование создает предпосылки повышения прочности контактирующего с костной тканью поверхностного слоя покрытия и возрастания надежности фиксации в ней имплантата. Кроме того, сохранившееся поровое пространство (в том числе открытые и сообщающиеся поры) обуславливает другой фактор надежности фиксации - создание "замков прочности" за счет врастания костной ткани в поровое пространство.

Исследования показали, что требуемую структуру можно получить при повторяющихся импульсно-плазменных воздействиях. Для модификации покрытия толщиной 80 мкм

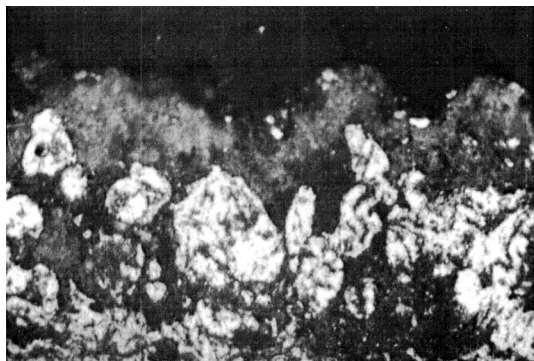
потребовалось 3 импульса при начальном напряжении накопителя второй ступени установки 4,8 кВ. Первые два импульса выполняются на одинаковых режимах: длительность импульса - 500 мкс, дистанция импульсно-плазменной обработки - 0,10 м; температура и скорость плазмы - 30000 К и $(1-2) \times 10^7$ см/с. Третий импульс выполнялся на режиме: длительность импульса - 300 мкс, дистанция импульсно-плазменной обработки - 0,12 м; температура и скорость плазмы - 25000 К и $(1-2) \times 10^7$ см/с. Количество импульсов и дистанция обработки подбирались таким образом, чтобы создать в слое, прилегающем к основе имплантата, градиентное уменьшение процентного содержания аморфной фазы от подслоя к внешнему слою. При воздействии одним импульсом плазменной струи на композиционное покрытие на дистанции 0,10 м имеет место уплотнение и упрочнение поверхностного слоя покрытия толщиной ~ 40 мкм, промежуточный слой не трансформируется. При обработке двумя импульсами на той же дистанции композиционное покрытие толщиной ~ 80 мкм полностью трансформировано и в наружном слое формируется кристаллическая фаза ГА, а в промежуточном - аморфная. При обработке 3-м импульсом в переходном слое формируется градиентное изменение процентного содержания аморфной фазы: в слое, прилегающем к наружному слою, происходит уменьшение количества аморфной фазы с 37 до 18 %.

Пористость покрытий определялась металлографическим методом на поперечных шлифах покрытий. Фазовый состав покрытий определялся методом рентгеноструктурного анализа на рентгенографическом дифрактометре ДРОН-3. Количественное содержание фаз и равномерность их распределения определяли на сканирующем электронном микроскопе "Nanolab-7" при увеличении от 5000 до 20000 раз. 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 таблице.

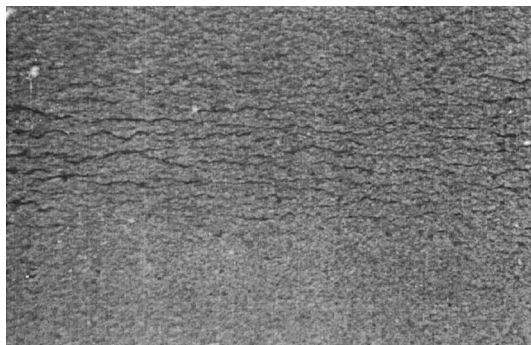
Как видно из таблицы, прочность сцепления покрытий, у которых переходный слой формируется с градиентным изменением процентного содержания аморфной фазы от подслоя к наружному слою (уменьшением с 35 до 18 %), возрастает в 1,25 раза, с 55 до 69 МПа.

Источники информации:

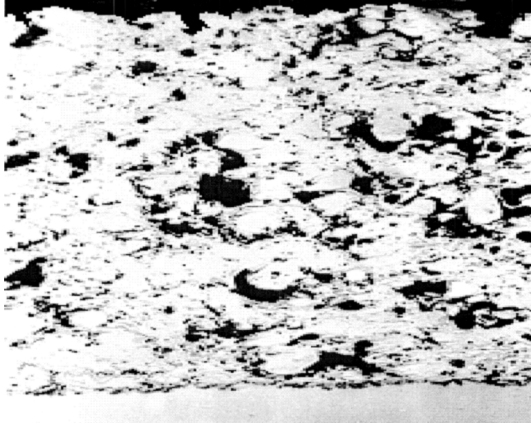
1. Лясников В.Н. Физико-механические свойства плазмонапыленных композиционных биоактивных покрытий // Пленки и покрытия '98: Труды 5-й Международной конф. - СПб., 1998. - С. 39-41.
2. Khor K.A., Chhad P. Laser post-treatment of thermally sprayed hydroxyapatite coatings // Proc. 7th TSC. - 1994. - P. 153-156.
3. Патент РБ 11652, МПК С 23С 4/18.



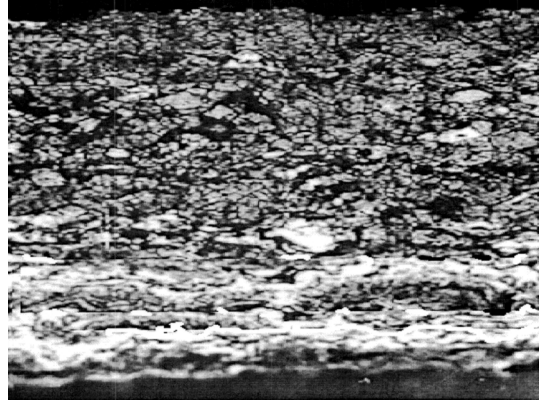
Фиг. 1



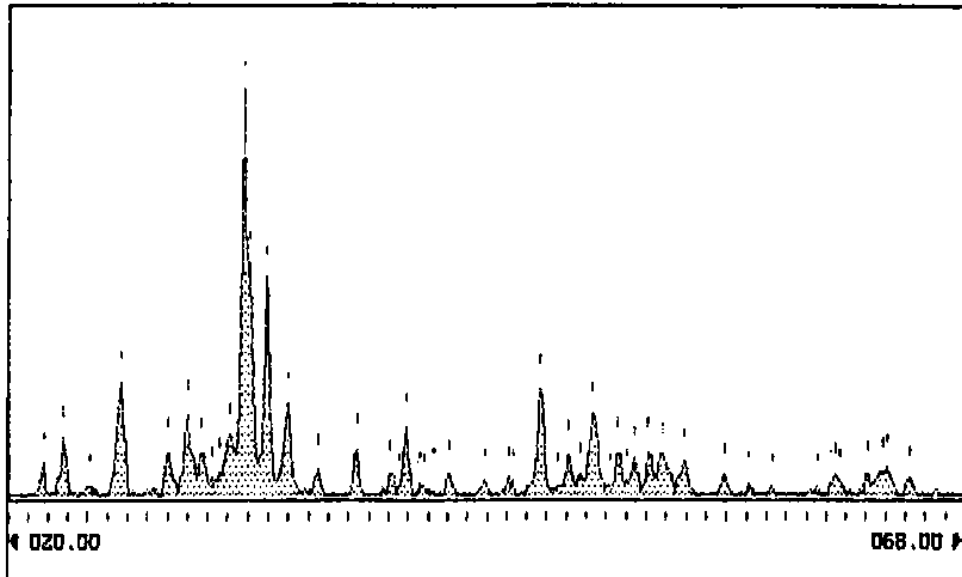
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5