Сдвиговая прочность композиционных покрытий титан – гидроксиапатит для внутрикостных имплантатов

В. И. Калита, Д. И. Комлев, А. Ю. Иванников, А. А. Радюк, В. С. Комлев, В. И. Мамонов, М. А. Севастьянов, А. С. Баикин

Разработан и исследован процесс плазменного напыления композиционных покрытий (КП). Трехмерные капиллярно-пористые титановые (ТКП Ti) покрытия толщиной 1 мм напылили из проволоки. Покрытия из гидроксиапатита (ГА) толщиной 0,08 – 0,35 мм напыляли на ТКП Ti покрытия при температуре 300 – 550 °С. Соединение КП с пластмассой анализировали при сдвиге. Пластмасса имитирует костную ткань, врастающую в поверхность покрытия. Подогрев ТКП Ti покрытия до 550 °С при напылении ГА покрытия увеличивает сдвиговую прочность покрытия относительно пластмассы до 9,8 МПа. Предложены модельные представления для процесса сдвига соединения КП – пластмасса.

Ключевые слова: имплантаты, плазменное напыление, композиционные покрытия, трехмерные капиллярно-пористые, титановые, гидроксиапатит, сдвиговая прочность, пластмасса, модель.

Введение

Титановые ортопедические внутрикостные имплантаты компенсируют потери костной ткани. Они являются тяжело нагруженными конструкционными элементами. Систему имплантат – костная ткань рассматривают как сложный вариант композиционного материала, граница раздела в котором формируется при врастании новой костной ткани в поверхность имплантата. Поэтому поверхность имплантата формируют с одновременным учетом многих факторов в области механики нагружения, плазменного напыления и медицины. Исследователи активно занимаются этой проблемой последние 40 лет [1, 2]. Формирование пористого титанового покрытия из шарообразных частиц позволяет частично скомпенсировать разницу модулей упругости костной ткани и титана и увеличить площадь поверхности для врастания и закрепления новой костной ткани в объеме покрытия [3, 4]. Такие покрытия имеют низкие механические свойства из-за точечных контактов между напыленными сферическими частицами титана и не оптимальную для врастания костной ткани пористую структуру с изменяющимся сечением пор. При нанесении покрытия гидроксиапатита (ГА) на традиционное порошковое титановое пористое покрытие в последнем закрывается пористая структура и уменьшается рельеф поверхности [5, 6]. При пористости традиционного титанового покрытия 29,8 %, пористость ГА покрытия на его поверхности равна 5,3 % [5, 6]. Плазменные композиционные покрытия (КП) в последние пять лет в основном состоят из двух слоев, относительно плотного подслоя титана или смеси титана с ГА фазой и биоактивного слоя, чаще относительно плотного ГА покрытия [1, 2]. Отмечается, что ГА покрытие должно быть прочным (плотным) и одновременно иметь пористость на поверхности [1]. Современные традиционные плазменные ГА покрытия для имплантатов не соответствуют этому противоречивому требованию.

Авторы данного исследования разработали трехмерные капиллярно-пористые титановые (ТКП Ti) покрытия для внутрикостных имплантатов толщиной до 1 мм [7 – 11]. Такие покрытия состоят из гребней и

впадин. Разделение пористого и плотного объемов (гребни и впадины) заложено в структуре ТКП покрытий. Гребни формируются максимально плотными и прочными с шероховатой поверхностью. Впадины составляют основной объем пор — до 60 %, при среднем размере ширины впадин 600 мкм. Максимальная сдвиговая прочность ТКП Ti покрытий достигается после врастания новой костной ткани во впадины. Биоактивные свойства ТКП Ti могут быть обеспечены дополнительными биоактивными слоями, сформированными, например микроплазменным оксидированием [7]. По результатам последних сравнительных исследований максимально высокие биоактивные свойства были установлены у плазменных ГА покрытий [12]. Эти покрытия могут иметь высокие прочностные свойства, высокое содержание ГА фазы и регулируемую толщину — 50 – 200 мкм [1, 2]. Такие покрытия активно участвуют в формировании новой костной ткани. В наших КП пористый объем формируют ТКП Ti покрытия, а ГА покрытия на их свободной поверхности формируют плотными, прочными и с максимальным содержанием ГА фазы. Повышение взаимодействия напыляемых ГА частиц с титановой подложкой обеспечивается ее предварительным подогревом, например до 300 °С [1, 2]. При таком подогреве подложки напыляемая частица после затвердевания имеет регулярную форму в виде диска, что предполагает смачивание ГА частицей Ti подложки, а, следовательно, и химическое взаимодействие между ними. В этом случае можно предполагать повышение величины адгезии в системе “ГА покрытие – титановая подложка”.

Цель работы — установить оптимальные условия получения новых композиционных ТКП Ti – ГА покрытий с высокими механическими свойствами.

Методика и материалы

Цилиндры диаметром 9 мм и длиной 100 мм из титана марки ВТ1-00 использовали в качестве подложек при напылении ТКП Ti покрытия для сдвиговых испытаний. Перед напылением их поверхность подвергали абразивной обработке частицами Al_2O_3 со средним размером 700 мкм. Покрытия наносили на восемь групп образцов, в каждой по три образца (табл. 1). Состав титана марки ВТ1-00, масс. %: Ti — основа, Fe — 0,15, C — 0,05, Si — 0,08, Ni — 0,04, O — 0,1, H — 0,008. Напыление ТКП Ti покрытий толщиной h_{Ti} ~ 0,76 – 1,27 мм, выполнили из титановой проволоки марки ВТ1-00 на универсальной плазменной установке УПУ-3д с дуговым плазмотроном постоянного тока. Процесс напыления проводили в камере заполненной аргоном. Подложку вращали со скоростью 130 мин$^{-1}$ и осуществляли возвратно-поступательное движение вдоль оси образца со скоростью 130 мм/с. Угол между осями вращения подложки и конуса напыления составлял 45°. Оптимизацию энергетических параметров плазменной струи выполнили на предварительном этапе с учетом технических возможностей плазмотрона. Использовали следующий режим напыления: сила тока дуги — 300 А, напряжение — 30 В, расход аргона — 40 л/мин.

Нанесение керамических покрытий проводили так же на универсальной плазменной установке УПУ-3д плазмотроном ПП-25. Керамические покрытия напыляли из порошков ГА с размером частиц 25 – 63 мкм и $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ (далее CaAlO) — 32 – 40 мкм. Угол между осями вращения подложки и конуса напыления составлял 90°. Оптимизация режимов плазменного напыления была проведена по

Таблица 1

Параметры напыления керамического покрытия, толщины покрытий, сдвиговая прочность покрытий, напряжения на границе ТКП Ti покрытия с подложкой и относительная площадь разрушения, проходящая по керамическому покрытию

№ группы	h_{Ti}, мм	Керамическое покрытие, напыление						h_Σ, мм	Сдвиг		
		вид	T_h, °С	D, мм	t, с	V, м/с	h_C, мм		τ_s, МПа	τ_{Ti}, МПа	$(S_{HA}/S_\Sigma)\cdot100\%$
1	1,01	без керамического покрытия							49,39 ± 5,2	63,9	0,92
2	0,76	CaAlO	300	95	20	0,13	0,12	1,01	45,4 ± 3,5	59,2	11,35
3	0,87	CaAlO	450	95	25	0,13	0,29	1,16	36,8 ± 5,2	49,8	8,16*
4	0,92	CaAlO	450	95	30	0,13	0,43	1,35	46,3 ± 3,0	61,9	—»—
5	0,96	ГА	550	55	25	0,13	0,18	1,14	32,6 ± 3,1	44,4	43,99*
6	1,11	ГА	550	55	25	0,13	0,18	1,29	30,5 ± 0,4	42,8	—»—
7	1,27	CaAlO	550	95	30	0,26	0,12	1,39	103,7 ± 18,2	132,2	2,84
8	1,22	ГА	550	95	25	0,26	0,08	1,30	90,8 ± 9,9	113,4	31,26

* — подсчитано по двум группам образцов.

h_{Ti} — толщина титаного покрытия, мм; T_h — температура °С, D — дистанция напыления, мм, t — время напыления, с; V — скорость перемещения вдоль оси вращения, м/с; h_C — толщина керамического покрытия, мм; h_Σ — общая толщина покрытий, мм; τ_s — средние значения сдвиговой прочности, МПа; τ_{Ti} — средние напряжения междуподложкой и титановым покрытием, МПа; S_{HA}/S_Σ — относительная площадь разрушения, проходящего по керамическому покрытию.

величине коэффициента использования материала (КИМ). В этом случае при соударении с подложкой большая часть напыляемых частиц расплавляется в плазменной струе и при соударении с подложкой находится в жидком состоянии. По такому механизму формируются плотные покрытия, состоящие из дискообразных частиц, затвердевших на подложке при высоких скоростях охлаждения. При напылении с электрической мощностью 22,3 кВт (напряжение дуги плазмотрона $U = 62$ В, сила тока $I = 375$ А) и расходах плазмообразующих газов: аргона — 21 л/мин и азота — 14 л/мин, КИМ на материале CaAlO составил 69 %, на ГА материале — 78 %. Титановые цилиндрические подложки с ТКП Ti покрытием перед напылением керамических порошков подогревали в печи сопротивления до температур T_h — 300, 450 или 550 °С (табл. 1). При напылении их вращали со скоростью 229 об/мин и перемещали вдоль оси вращения со скоростью V — 0,13 или 0,26 м/с (табл. 1). Время напыления каждого образца составляло 20 – 30 с, дистанция напыления D — 55 – 95 мм. Толщина керамических покрытий h_C в зависимости от времени и дистанции напыления составила 0,08 – 0,35 мм. Общую толщину покрытий из ТКП Ti и керамики h_Σ изменяли в пределах от 0,88 до1,39 мм (табл. 1). Рентгеноструктурные исследования ГА покрытия проводили по результатам съемки на рентгеновском дифрактометре Ultima IV в CuK_α-излучении с высокоскоростным счетчиком D/teX. Уточнение структуры проведено в программном комплексе Jana 2006. Для оценки размера ОКР и микронапряжений использовали программный комплекс MAUD.

Из-за особенностей структуры ТКП Ti покрытий, состоящих из гребней и впадин, возникла необходимость использования новой методики определения сдвиговой прочности покрытий. Так как при испытаниях на сдвиг с использованием традиционного метода гребни ТКП Ti покрытия будут нагружаться и сдвигаться последовательно. Поэтому при разработке метода испытания исходили из того, что максимальное значение сдвиговой прочности покрытия на реальных имплантатах будет достигнуто после полного врастания костной ткани в поровое пространство. Промоделировать такое состояние испытываемого образца можно, заполнив пространство впадин веществом с механическими свойствами близкими к костной ткани. В предварительных исследованиях в качестве такого вещества была выбрана пластмасса марки MultiFast фирмы Struers со сдвиговой прочностью 96,1 МПа, которую используют для горячей запрессовки металлографических шлифов [13].

После нанесения покрытий образцы для сдвиговых испытаний разрезали на длину 17 мм. Далее

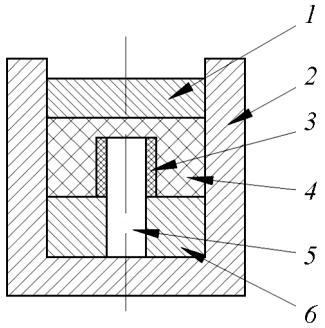

Рис. 1. Схема запрессовки образца для испытания покрытия на сдвиг: *1* — пуансон, *2* — форма, *3* — покрытие, *4* — пластмасса, *5* — образец, *6* — ограничительная шайба.

покрытие удаляли токарной обработкой на длине 10 мм, и оставляли его на оставшейся длине 7 мм в виде кольца (рис. 1). Полученный образец устанавливали в шайбу, которая ограничивала попадание смолы на часть образца без покрытия. Образец с шайбой помещали в форму диаметром 25 мм. Пластмассой коричневого цвета заполняли пространство вокруг покрытия в таком количестве, чтобы после запрессовки ее высота была больше высоты образца. Перед испытанием на сдвиг излишек пластмассы удаляли до выхода покрытия на поверхность.

Дополнительно были приготовлены три образца для определения сдвиговой прочности ГА покрытия относительно титановой цилиндрической подложки обработанной абразивными частицами Al_2O_3 со средним размером 700 мкм, и шесть контрольных образцов из гладких, после токарной обработки, титановых цилиндров диаметром 9 мм, которые также запрессовывались в пластмассу. Эти дополнительные образцы испытывали по той же схеме, что и основные образцы. Исследования покрытия на сдвиг осуществляли продавливанием образца через отверстие в верхней испытательной шайбе (рис. 2). Внутренний диаметр испытательной шайбы — 12,0 мм, был больше диаметра образца с покрытием максимального размера — 11,78 мм. В первой группе были испытаны на сдвиг образцы с ТКП Ti покрытием (без керамического покрытия).

Вид поверхности образца после сдвиговых испытаний анализировали в бинокулярном микроскопе с применением программного обеспечения NEXSYS ImageExpertPro 3. Подсчитана относительная площадь поверхности разрушения, проходящая по поверхности ТКП Ti покрытия или по керамическому покрытию (табл. 1). ТКП Ti покрытие при сдвиговых испытаниях не разрушалось. Продольное сечение образца после сдвиговых испытаний анализировали

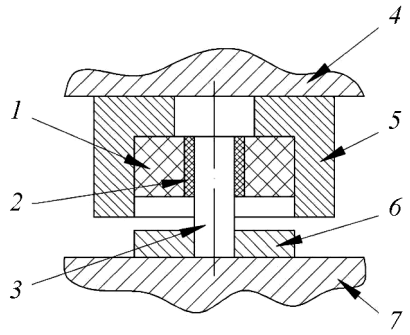

Рис. 2. Схема испытания на сдвиг соединений “имплантат – ТКП Ti покрытие – ГА покрытие – пластмасса”: *1* — бакелитовая смола (имитатор костной ткани), *2* — напыленное композиционное покрытие; *3* — цилиндрический титановый имплантат; *4* — верхняя траверса испытательной машины; *5* — верхняя испытательная шайба; *6* — нижняя испытательная шайба; *7* — нижняя траверса испытательной машины.

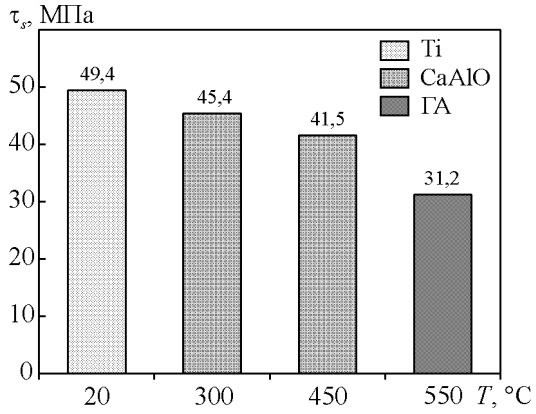

Рис. 3. Изменение средних значений сдвиговой прочности, композиционного материала “образец с покрытием – пластмасса” в первой серии экспериментов.

оптической микроскопией для уточнения положения поверхности разрушения и структуры покрытия. Для этого образец после сдвигового испытания разрезали вдоль оси и заливали во вторую пластмассу черного цвета, для выявления поверхности разрушения (граница между первой и второй пластмассами).

Результаты экспериментов

Выполнены две серии экспериментов по напылению керамических покрытий, 1 – 6 группы — первая предварительная серия и 7 и 8 группы — вторая серия. В первой серии экспериментов изменяли время напыления, дистанцию напыления и температуру предварительного подогрева образца перед напылением керамического покрытия (табл. 1).

Порошок ГА, используемый для напыления, содержал 100 % фазы $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, величина ОКР составляла более 300 нм. Покрытие из порошка содержало фазы: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ — 75,5% (величина ОКР 95,4 нм), $Ca_4(PO_4)_2O$ — 23,5 %, $Ca_3(PO_4)_2$ — 1 %.

Сдвиговая прочность контрольных образцов относительно пластмассы была следующая: образец “титановая подложка после токарной обработки – пластмасса” — 2,84 ± 0,29 МПа, тот же образец после дополнительной абразивной обработки — 21,56 ± 0,49 МПа, образец с ГА покрытием — 22,25 ± 0,88 МПа. Все три образца образца разрушались по поверхности подложки.

Средние значения сдвиговой прочности, τ_s, для ТКП Ti и ТКП Ti – CaAlO покрытий (кроме ГА покрытий), лежат внутри доверительных интервалов и мало зависят от температуры предварительного подогрева образца (рис. 3). Во второй серии экспериментов использовали дистанцию напыления 95 мм, температуру подогрева образцов перед напылением керамического покрытия 550 °С и скорость перемещения образцов 0,26 м/с (увеличили в два раза). Температура подогрева образца 550 °С должна обеспечивать максимальную величину взаимодействия ГА с ТКП Ti покрытием. Увеличение дистанции и скорости перемещения, должны уменьшить вероятность перегрева ГА покрытия. При формировании покрытия также ориентировались на формирование ГА покрытия толщиной 0,1 мм, достаточной для медицинского применения. Сдвиговая прочность образов с CaAlO покрытием при этих режимах напыления повысилась до 103,68 ± 18,2 МПа при толщине керамического покрытия 0,12 мм. Сдвиговая прочность образов с ГА покрытием при тех же режимах напыления увеличилась до 90,76 ± 9,9 МПа при толщине керамического покрытия 0,08 мм. Максимальное значение напряжений на границе подложка – титановое покрытие в момент разрушения образцов седьмой группы составляло 132,2 МПа. Пористость исследованного ТКП Ti покрытия была установлена ранее — 46,1 % [10]. Поверхность разрушения в основных образцах проходила по пластмассе и керамическому покрытию (в случае его отсутствия по границе ТКП Ti покрытия с пластмассой). Относительная площадь поверхности разрушения, проходящая по керамическому покрытию, изменялась для CaAlO — 2,84 – 11,35 % и для ГА покрытий — 31,26 – 43,99 % (табл. 1, рис. 4).

Положение поверхности разрушения уточняли также по продольным шлифам образцов после сдвиговых испытаний (рис. 5). Поверхность разрушения проходила по внешнему цилиндру образца с покрытием, захватывая некоторые вершины керами-

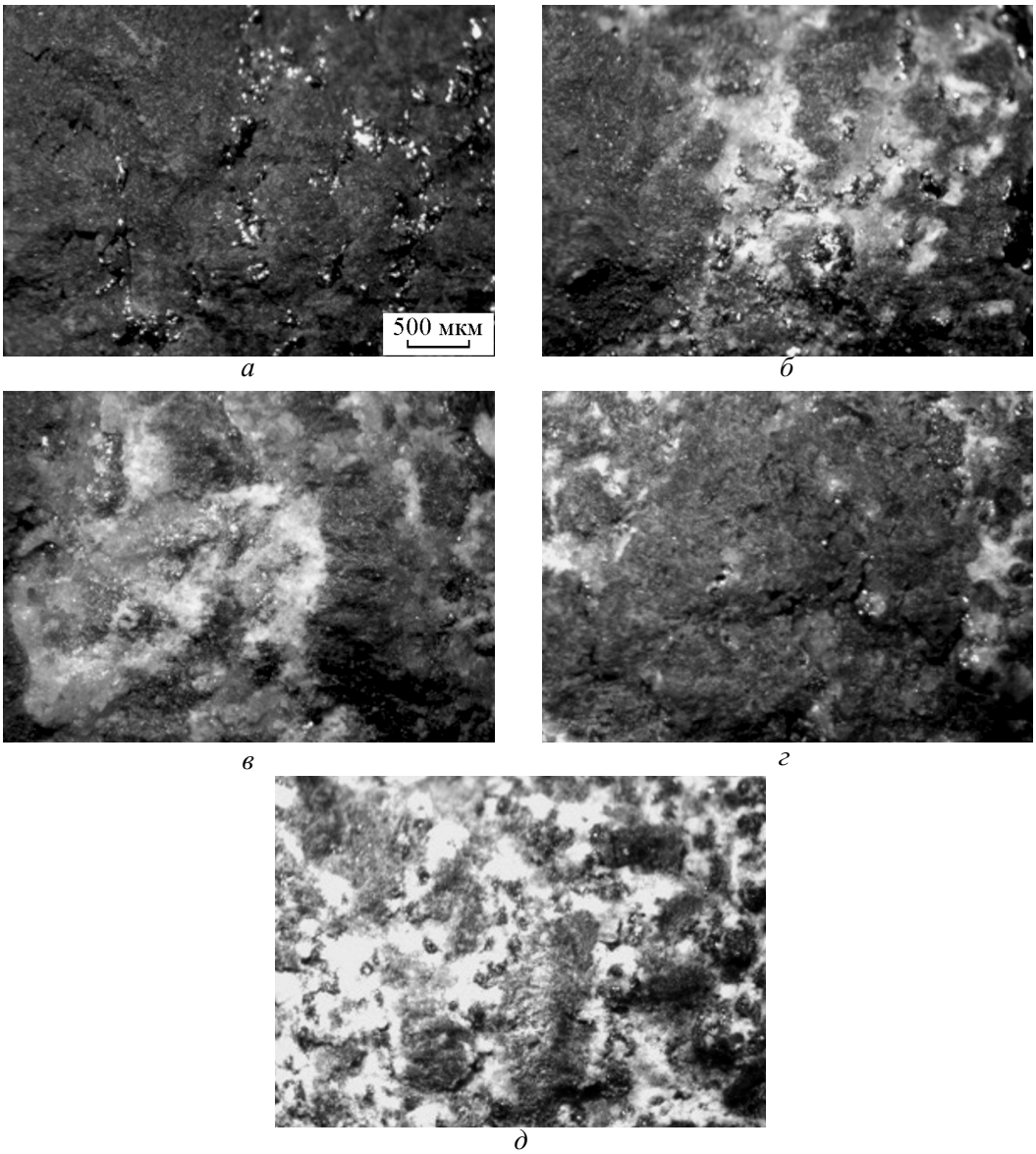

Рис. 4. Поверхности сдвига образцов: *а* — 1, *б* — 2, *в* — 3, *г* — 7, *д* — 8. Покрытия: *а* — без керамического покрытия, *б* – *г* — CaAlO, *д* — ГА. Подогрев перед напылением керамического покрытия, °С: *б* — 300, *в* — 450, *г*, *д* — 550.

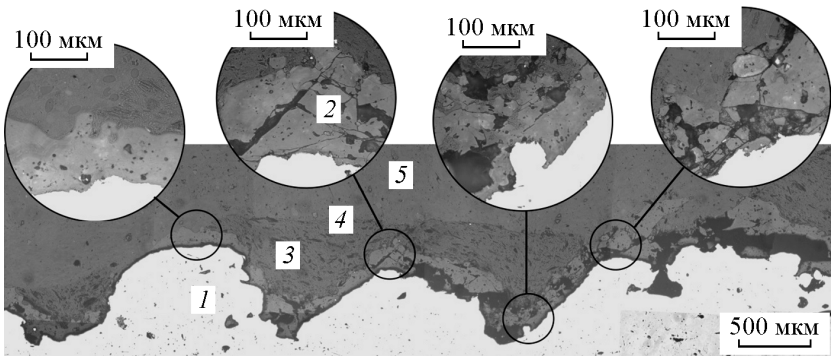

Рис. 5. Продольное сечение образца четвертой группы после сдвига с CaAlO покрытием, напыленным при подогреве подложки 450 °С: *1* — ТКП Ti, *2* — CaAlO покрытие, *3* — первая пластмасса, *4* — граница между первой и второй пластмассой (*5*).

ческого слоя. В шлифе видна первая (коричневая) пластмасса, оставшаяся после сдвига внутри впадин. Граница между первой и второй пластмассами соответствует поверхности разрушения при сдвиге (рис. 5). Следует отметить высокую плотность ГА покрытия, в котором границы между напыленными частицами не выявлены. Граница между ТКП Ti и ГА покрытиями плотная без пор. Граница между титановой подложкой и ТКП Ti покрытием без дополнительного травления не выявляется.

Обсуждение

Традиционно, биоактивные покрытия формируют плазменным напылением. Композиционные покрытия, например ГА + ZrO_2, имеют более высокие механические свойства по сравнению с ГА покрытиями [14]. Порошковую смесь ГА + Ti (ГА + TiO_2) используют для формирования подслоя под основным покрытием ГА. Такой подслой уменьшает разницу модулей упругости между Ti подложкой и ГА покрытием [15]. Предполагается, что 30 мкм подслой Al_2O_3 имеет развитый рельеф и после растворения основного ГА покрытия может защитить живой организм от ионов Al и V титанового сплава имплантата [16]. Химический состав ГА покрытия аналогичен составу минеральной части кости человека, что повышает прочность соединения с новой костной тканью. Однако ГА хрупкий и не прочный, чтобы его можно было использовать для передачи нагрузки с имплантата на костную ткань [16]. Плазменное напыление покрытий широко используют во многих странах. Были изучены несколько способов улучшения свойств покрытий, однако, проблемы их адгезии и когезии по-прежнему остаются [17]. В [1] даны рекомендации по структуре и механическим свойствам ГА покрытий. Пористость покрытия не должна быть слишком высокой, потому что поры являются основным местом концентрации напряжений, которые могут привести к разрушению связей между частицами и отслоению покрытия. Тем не менее, определенная степень пористости, особенно на поверхности покрытия, необходима для закрепления клеток кости, образующихся на поверхности покрытия [1].

Принцип создания объемной границы раздела между соединяемыми телами известен в технике, например резьбовое соединение или соединения торцов досок через зубчатые поверхности. Предложено использовать этот принцип и для плазменных покрытий, в том числе и для применения на поверхности внутрикостных имплантатов в виде ТКП покрытий. Плазменные ТКП Ti покрытия состоят из

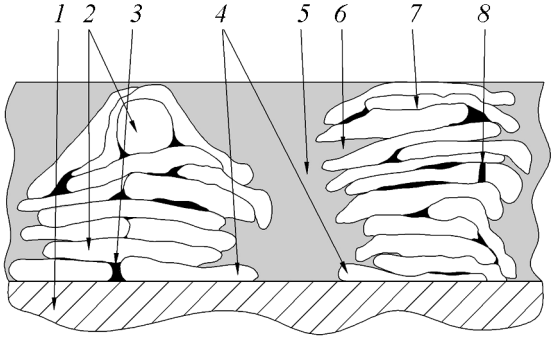

Рис. 6. Схема поперечного сечения ТКП покрытия: *1* — подложка; *2* — напыленные частицы, формирующие гребни; *3* — поры на стыке двух частиц; *4* — гребни, из которых состоят покрытия; *5* — поровое пространство между гребнями (серого цвета); *6* — поры (капилляры) на стенке гребней в местах стыковки соседних частиц; *7* — поры (капилляры) на границе между частицами; *8* — поры от выхода газов на поверхность частицы.

гребней и впадин, схема поперечного сечения такого покрытия приведена на рис. 6. Ширина гребней и впадин, исследованных ТКП Ti покрытий, находится в пределах от 0,1 до 2 мм, средняя ширина впадин составляет 0,6 мм, а гребней — 0,65 мм [13]. Глубина впадин практически равна толщине ТКП Ti покрытия и они составляют основной объем пор. Капилляры расположены в стенках гребней, между напыленными частицами. Разделение пористого и плотного объемов в ТКП покрытии имеет несколько преимуществ: организация пространства с открытой пористостью, куда беспрепятственно врастает новая костная ткань, возможность формирования прочных гребней, увеличение сдвиговой прочности имплантата относительно кости за счет врастания костной ткани во впадины и большой удельной поверхности соединения костной ткани с поверхностью покрытия.

Как и в случае резьбового соединения, увеличение высоты ТКП Ti покрытия (удельной поверхности впадин) должно повышать сдвиговую прочность имплантата относительно новой костной ткани. Поэтому исследователи уделяют большое внимание пористости и поверхностному рельефу покрытий (табл. 2). Все способы формирования развитой поверхности на титановых имплантатах, в том числе абразивная обработка и плазменное напыление, могут быть охарактеризованы значениями параметров поверхностного рельефа, R_a и R_z, их отношением R_a/R_z и удельной площадью впадин (табл. 2).

Традиционное титановое покрытие, напыленное из порошка, имеет в два раза большую шероховатость, чем поверхность покрытия обработанная абразивом (табл. 2). Параметры шероховатости при

Таблица 2

Характеристики шероховатости поверхности титановых имплантатов после различных видов механической обработки и нанесения покрытий [13]

Вид обработки титановой поверхности	R_a, мкм	R_z, мкм	R_a/R_z	Удельная площадь впадин, мкм^2/мкм
Стеклянными шариками со средним диаметром 120 мкм	5,3 ± 0,5	41 ± 5	0,129	19,7
Частицами SiC со средним размером 750 мкм	18,6 ± 4,9	105 ± 5	0,177	52,4
Частицами SiC со средним размером 750 мкм и стеклянными шариками со средним диаметром 120 мкм	16,3 ± 4,0	90 ± 4	0,181	41,0
Традиционное плазменное покрытие, напыленное из проволоки	112 ± 6	675 ± 53	0,166	322,9
ТКП плазменное покрытие, напыленное из проволоки, в состоянии после напыления	358 ± 194	1053 ± 175	0,340	401,7
ТКП плазменное покрытие, напыленное из проволоки, в состоянии после напыления и последующей обработки металлической щеткой	359 ± 207	824 ± 45	0,436	413,9
Гидроабразивная обработка	14,2	76,7	0,185	43,8
Плазменное покрытие, напыленное титановым порошком	28,9	144,9	0,155	71,0

напылении из проволоки традиционным способом в четыре раза выше, чем при порошковом напылении. ТКП Ti плазменное покрытие, напыленное из проволоки, имеет значительно более высокую шероховатость. Известно, что для большинства “естественных” способов обработки поверхности характерно соотношение R_a/R_z в пределах 0,15 – 0,25 (табл. 2). При плазменном напылении, когда угол соударения частиц с подложкой составляет 90°, напыляемые частицы статистически распределяются по поверхности покрытия, что, видимо, и определяет значение R_a/R_z, 0,15 – 0,25 (тоже соответствует определению “естественный способ обработки поверхности”). Механизм формирования ТКП Ti покрытий иной, при углах соударения напыляемых частиц с подложкой менее 45° за уже затвердевшей на подложке частицей, образующей основание “гребня”, возникает теневая зона, в которую не могут попасть следующие напыляемые частицы, и формируются “впадины” ТКП покрытий. С ростом высоты гребней увеличивается размер теневой зоны, то есть ширина впадин. Такой механизм формирования покрытий определяет соотношение R_a/R_z = 0,340 в состоянии после напыления и 0,436 — в состоянии после обработки их металлической щёткой (табл. 2). Удельная площадь впадин на поверхности титановых образцов увеличивается при переходе от абразивной обработки к порошковым покрытиям, далее к традиционным покрытиям, напыленным из проволоки, и к ТКП Ti покрытию (табл. 2).

Определение сдвиговой прочности ТКП Ti покрытия возможно при использовании метода приготовления образцов, когда пластмасса, имитирующая новую костную ткань, заполняет пространство пор в покрытии. Методика определения сдвиговой прочности с запрессовкой образца в пластмассу уже была нами ранее апробирована на аналогичных по геометрии образцах с ТКП Ti покрытием [13]. Напыление керамического покрытия на ТКП Ti покрытие может снизить объем впадин. Степень такого уменьшения зависит от толщины керамического покрытия. Различия в сдвиговой прочности исследованных образцов можно в определенной степени объяснить разницей в толщине напыленных керамических покрытий (табл. 1). Объем пластмассы, заполняющей впадины, уменьшается, возникает эффект, как в случае снижения прочности резьбового соединения при сокращении шага резьбы. Разрушение исследованных образцов в общем случае может пройти по следующим поверхностям:

1) по границе раздела подложка – ТКП Ti покрытие,

2) по пластмассе,

3) по пластмассе и границе раздела ТКП Ti покрытие – ГА покрытие (по ГА покрытию).

Первый вид разрушения в настоящих экспериментах не наблюдали не смотря на высокие напряжения в момент разрушения образцов — до 132,2 МПа (табл. 1). В большинстве случаев происходил третий вид разрушения с разной относительной площадью разрушения по пластмассе и керамическому покрытию (рис. 5). Этот случай разрушения при сдвиге композита “покрытие – пластмасс”, τ_{com}, можно описать уравнением по правилу смесей. Нагрузка при разрушении P равна:

$$P = \tau_c S_c + \tau_p S_p, \quad (1)$$

где τ_c — сдвиговая прочность границы раздела ТКП Ti покрытие – ГА покрытие или ГА покрытия, или

границы раздела ТКП Ti покрытие – пластмасса; S_c — площадь разрушения, проходящая по границе раздела ТКП Ti покрытие – ГА покрытие или по ГА покрытию; τ_p — сдвиговая прочность пластмассы; S_p — площадь разрушения, проходящая по пластмассе.

Разделим все члены уравнения (1) на общую площадь разрушения, S_Σ:

$$\tau_{com} = \frac{\tau_c S_c}{S_\Sigma} + \frac{\tau_p S_p}{S_\Sigma}. \quad (2)$$

Следует отметить, что τ_{com} — это только напряжения в образце, в какой-то момент времени, а не расчетная сдвиговая прочность образцов в настоящем исследовании, которую рассчитывали по стандартной методике, разделив сдвигающую нагрузку на площадь внешней поверхности образца после разрушения. Таким образом, уравнение (2) только показывает возможный ход поверхности разрушения (рис. 7, кривая *4*).

Традиционно, правило смесей применяется для композитов, например с непрерывными волокнами и матрицей при растяжении вдоль волокон, когда эти компоненты параллельны оси нагружения. В нашем случае элементы уравнения (2) работают последовательно и при достижении напряжений разрушения на слабом элементе, например на ГА покрытии, этот слабый элемент не будет нести нагрузку. В наших экспериментах сдвиговая прочность ГА покрытия относительно цилиндрической титановой подложки обработанной перед напылением абразивом равна 22,25 МПа. Общая нагрузка при разрушении ГА покрытия может перераспределятся на пластмассу. В этом случае поверхность разрушения может пройди по пластмассе и ГА покрытию на вершинах ТКП Ti покрытия, что и наблюдали (рис. 4 и рис. 7, кривые *4*). Поэтому было важно во второй серии экспериментов достигнуть максимальной адгезии и когезии ГА и CaAlO покрытий за счет оптимальных значений толщины покрытия — 0,08 – 0,12 мм, дистанции напыления — 95 мм, и более высокой линейной скорости перемещения образца — 0,26 м/с. Эти режимы напыления уменьшают вероятность формирования структуры керамического покрытия с трещинами вследствие его перегрева с учетом высокой температуры нагрева подложки перед напылением (550 °С). Толщины ГА покрытия 0,08 – 0,12 мм соответствует оптимальным значениям, используемым в медицинской практике, тоже относится и дистанции напыления, 95 мм [1, 2]. Полученные средние значения сдвиговой прочности для CaAlO покрытия — 103,68 ± 18,2 МПа и для ГА покрытий — 90,76 ± 9,9 МПа, соответствуют средним значениям

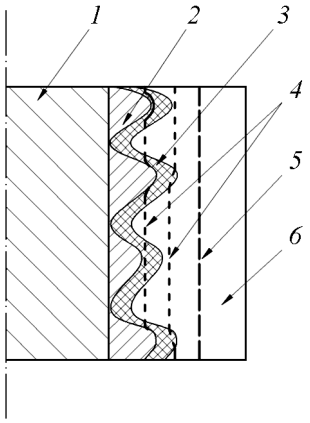

Рис. 7. Схема поперечного сечения образца при сдвиговых испытаниях: *1* — цилиндрический титановый имплантат, *2* — ТКП Ti покрытие, *3* — керамическое покрытие, *4* и *5* — поверхности разрушения в зависимости от прочности керамического покрытия, *6* — пластмасса.

сдвиговой прочности пластмассы — 94,18 МПа, с учетом доверительного интервала для сравниваемых значений сдвиговой прочности. Можно предположить, что более высокая сдвиговая прочность образцов второй серии экспериментов определялась повышением прочности керамических покрытий. Относительная площадь разрушения по ГА покрытию уменьшилась с 43,99 % для образцов первой серии, до 31,26% для второй серии (табл. 1). Сдвиговая прочность традиционных ГА покрытий не превышает 20 МПа [1]. В случае традиционного композиционного Ti – ГА покрытия нагрузка всегда передается на костную ткань через слой ГА покрытия и поэтому прочность традиционного композиционного покрытия будет лимитироваться прочностью слоя ГА. В случае композиционного ТКП Ti – ГА покрытия основная нагрузка с пластмассы на покрытие передается с помощью ТКП Ti покрытия. ТКП Ti покрытия имеют пористость 46 %, известные порошковые покрытия при близких значениях пористости 50 % имеют сдвиговую прочность 18 МПа [2], что в 7,5 раза меньше, чем для ТКП Ti покрытия — 132,2 МПа. Такие напряжения на границе ТКП Ti покрытия – подложка были в момент разрушения образца группы 7 (табл. 1). Ранее аналогичное значение сдвиговой прочности ТКП Ti покрытия, 118 МПа, было зафиксировано в статье [13]. Сдвиговая прочность системы ТКП Ti-ГА покрытие – костная ткань будет лимитироваться величиной сдвиговой прочности костной ткани после прохождения полного цикла врастания костной ткани, предельное сдвигающее напряжение человеческой кости — 68 МПа [1].

Повышение сдвиговой прочности ТКП Ti покрытия имеет несколько причин. При напылении ТКП Ti покрытия из проволоки в инертной атмосфере мы имеем возможность повышать температуру напыляемых частиц и сохранять активность их поверхности до момента формирования покрытия. При традиционном напылении пористого Ti покрытия из порошка напыляемые частицы должны иметь невысокую температуру и скорость для уменьшения их деформации на подложке, что определяет низкие прочностные свойства покрытия (точечные контакты между напыляемыми частицами). Другой фактор повышения сдвиговой прочности ТКП Ti покрытия заключается в новом принципе формирования порового пространства в покрытиях на внутрикостных имплантатах. Это функциональное разделение плотного и порового объемов, которое реализовано через пространственное разделение покрытия на гребни и впадины. В этом случае гребни можно формировать с прочностью, приближающейся к прочности монолитного материала. Проведенный анализ литературы подтверждает преимущества ТКП Ti покрытий для формировании новой костной ткани вокруг имплантата, по сравнению с традиционными покрытиями, по геометрии порового пространства [18]. Следует отметить необходимость ограничивать толщину покрытия на имплантатах (это увеличивает время врастания новой костной ткани в поверхность имплантата) [1]. Однако толщина ТКП Ti покрытий легко регулируется. С другой стороны, известны специальные исследования, проведенные на имплантатах в виде катушек с высотой реборд 2 мм в которых при испытаниях *in vivo* пустое пространство имплантата, кольцевой зазор глубиной 2 мм, полностью заполнялось новой костной тканью [19]. Исходя из результатов работы, можно предположить, что при большой глубине пространства врастания кости ее соединение с имплантатом будет более прочным. Для ряда медицинских показаний это будет необходимо, например, для людей с большими физическими нагрузками. Авторы предполагают создать экономную технологию и оборудование для напыления композиционных ТКП Ti + ГА покрытий на поверхность имплантатов на основании данного исследования.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда, проект №15-19-00078.

Выводы

1. Предложено новое композиционное покрытие, состоящее из трехмерного капиллярно-пористого Ti покрытия и покрытия ГА на его свободной поверхности. Использована специальная методика определения сдвиговой прочности этих покрытий после запрессовки пластмассы в поровое пространство, которая имитирует врастание костной ткани в покрытие. Выполнено исследование сдвиговой прочности композиционного материала “трехмерное капиллярно – пористое Ti – ГА (CaAlO) покрытие – пластмасса”. Максимальная сдвиговая прочность этого соединения составляет для керамики типа CaAlO — 103,68 ± 18,2 МПа и для ГА — 90,76 ± 9,9 МПа, достигнута при подогреве подложки 550 °С, толщине титанового покрытия 1,2 мм и керамического покрытия — 0,08 – 0,12 мм.

2. Выполнен анализ поверхности разрушения образца после сдвигового испытания и по его сечению в металлографическом шлифе. Поверхность разрушения проходит по внешней поверхности образца: по пластмассе и по керамическому покрытию на вершинах титанового покрытия. Минимальное значение относительной площади поверхности разрушения по керамическому покрытию составляет для ГА — 31,26 % и для CaAlO — 2,84 %.

References

1. Berndt C.C., et al., A review of hydroxyapatite coatings manufactured by thermal spray. Advances in Calcium Phosphate Biomaterials, Springer, Berlin Heidelberg, 2014, pp. 267 – 329.
2. Dorozhkin S.V. Review calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications, Mater. Sci. Eng., 2015, vol. C 55, pp. 272 – 326.
3. Sahay V., Lare P.J., Hahn H., Physical and mechanical characterization of porous coatings for medical and dental devices. Thermal spray, research and application. Proc. of the Third National Thermal Spray Conference, Long Beach, CA, USA, 20 – 25 May 1990, pp. 425 – 430.
4. Harris D.H. Bioinert CP-Ti and Ti – 6Al – 4V coatings by the arc-plasma spray process. Titanium Development Assoc., Dayton, Oh, 1990, pp. 636 – 645.
5. Borsari V., Giavaresi G., Fini M., Torricelli P., Salito A., Chiesa R., Giardino R., Physical characterization of different-roughness titanium surfaces, with and without hydroxyapatite coating, and their effect on human osteoblast-like cells. J. Biomed. Mater. Res. B., Appl. Biomater., 2005, vol. 75 (2), pp. 359 – 368.
6. Borsari V., Fini M., Giavaresi G., Tschon M., Chiesa R., Chiusoli L., Giardino R., Comparative in vivo evaluation of porous and dense duplex titanium and hydroxyapatite coating with high roughnesses in different implantation environments. J. Biomed. Mater. Res., 2009, vol. 89 (2), pp. 550 – 560.
7. Kalita V.I., Gnedovets A.G., Mamaev A.I., Mamaeva V.A., Malanin D.A., Pisarev V.B., Plasma deposited bioactive porous coatings for intrabone implants. Abstracts and Full-

Papers CD of 17th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-17), August 7 – 12, 2005, Toronto, Canada, 2005, pp. 1105 – 1106, (CD Paper 535).
8. Gnedovets A.G., Kalita V.I., Komlev D.I., Yerokhin A.L., Matthews A., Plasma spraying of capillary-porous coatings: experiments, modeling and applications, IVC-16/ICSS-12/NANO-8, Venice, 2004, pp. 398 – 399.
9. Kalita V.I., Bocharova M.A., Gnedovets A.G., Trushnicova A.S., Yerokhin A.L., Matthews A., Shaternicov B.N., Structure and mechanical properties of novel plasma sprayed titanic capillary-porous for intrabone implants, IVC-16/ICSS-12/NANO-8, Venice, 2004, pp. 58 – 59.
10. Kalita V.I., Bocharova M.A., Trushnikova A.S., Shaternikov B.N., Surface structure of titanium materials intended for intraosseous implants. Russian Metallurgy (Metally), 2005, no. 3, pp. 282 – 288.
11. Kalita V.I., Gnedovets A.G. Plasma spraying of capillary porous coating: experiments, modeling, and biomedical applications. Plasma Process. Polym. 2, 2005, pp. 485 – 492, http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200500023.
12. Van Oirschot B.A., Eman R.M., Habibovic P., Leeuwenburgh S.C., Weinans H., Alblas J., de Boer J. Comparing the osteophilicity of bone implant surface modifications in a cassette model on the decorticated goat spinal transverse process. Surface modifications for endosseous implant materials, 2015, pp. 21 – 43.
13. Kalita V.I., Komlev D.I., Komlev V.S., Radyuk A.A. The shear strength of three-dimensional capillary-porous titanium coatings for intraosseous implants. Materials Science and Engineering: C, 2016, vol. 60, pp. 255 – 259.
14. Xien Y.T., Zhengn X.B., Huang L.P., Ding C.X. Key, short communication. In vitro cytocompatibility of plasma-sprayed dicalciumsilicate/zirconia composite coatings, Ceram. Int., 2013, vol. 39, pp. 4707 – 4711.
15. Rakngarm A., Nimkerdphol, Otsuka Y., Mutoh Y. Effect of dissolution/precipitation on the residual stress redistribution of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on titanium substrate in simulated body fluid (SBF). J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 2014, vol. 36, pp. 98 – 108.
16. Khalid M., Mujahid M., Khan A. Nusair, Rawat R.S. Dip coating of nano hydroxyapatite on titanium alloy with plasma assisted g-alumina buffer layer: a novel coating approach. J. Mater. Sci. Technol., 2013, vol. 29 (6), pp. 557 – 564.
17. Demnati I., Grossin D., Combes C., Rey C., Plasma-sprayed apatite coatings: review of physical–chemical characteristics and their biological consequences, J. Med. Biol. Eng., 2014, vol. 34 (1), pp. 1 – 7.
18. Mohseni E., Zalnezhad E., Bushroa A.R. Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti – 6 Al – 4 V implant: a review paper, Int. J. Adhes. Adhes., 2014, vol, 48, pp. 238 – 257.
19. Clemens J.A.M., Klein C.P.A.T., Vriesde R.C., Rozing P.M., de Groot K. Healing of large (2 mm) gaps around calcium phosphate-coated bone implants: A study in goats with a follow-up of 6 months. J. Biomed. Mater. Res., 1998, vol. 40, pp. 341 – 349.

Статья поступила в редакцию 19.04.2016 г.

Калита Василий Иванович *— Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49), доктор технических наук, главный научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail: vkalita@imet.ac.ru.*

Комлев Дмитрий Игоревич *— Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail:imet-lab25@yandex.ru.*

Иванников Александр Юрьевич *— Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.*

Радюк Алексей Александрович *— Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49), младший научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.*

Мамонов Владимир Иванович *— Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49), научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.*

Комлев Владимир Сергеевич *— Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области биокерамических материалов. E-mail: komlev@mail.ru.*

Севастьянов Михаил Анатольевич *— Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области прочности и пластичности металлических и композиционных материалов. E-mail: cmakp@mail.ru.*

Баикин Александр Сергеевич *— Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва, 119334, Ленинский проспект, 49), научный сотрудник, специалист в области прочности и пластичности металлических и композиционных материалов. E-mail: baikinas@mail.ru.*

The composite Ti-HA coatings shear strength for intraosseous implants

V. I. Kalita, D. I. Komlev, A. Yu. Ivannikov, A. A. Radyuk, V. I. Mamonov, V. S. Komlev, M. A. Sevast'ianov, A. S. Baikin

New plasma spraying composite coatings process has been developed and investigated. Three-dimensional capillary – porous titanium (3D CP Ti) coating thickness of 1 mm was sprayed from a wire. Hydroxyapatite (HA) thick coatings of 0,08 – 0,35 mm have sprayed on 3D CP Ti coating at a temperature of 300 – 550 °C. Connection of coatings with plastic analyzed at shear. Plastic simulates the bone fabric growing into a surface of a coating. Heating of the 3D CP Ti coating to 550 °C during a HA coatings spraying increases shear strength composite coating concerning plastic to 10 kg/mm^2. Modelling representations are offered for shear process.

Key words: implants, plasma deposition, composite coatings, three – dimensional capillary – porous titanium, hydroxyapatite, the shear strength, plastics, model.

Kalita Vasiliy *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), Dr.Sci. (eng.), chief scientific officer, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: vkalita@imet.ac.ru.*

Komlev Dmitriy*— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), Ph.D., leading researcher, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.*

Ivannikov Alexander *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, senior researcher, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.*

Radiuk Aleksey *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), junior researcher, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.*

Mamonov Vladimir *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), researcher, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.*

Komlev Vladimir *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), Dr.Sci. (eng.), leading researcher, specialist in the field of bioceramic materials. E-mail: komlev@mail.ru.*

Sevast'ianov Mihail *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD, senior researcher, specialist in the field of strength and ductility of metals and composite materials. E-mail: cmakp@mail.ru.*

Baikin Alexander *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), researcher, specialist in the field of strength and ductility of metals and composite materials. E-mail: baikinas@mail.ru.*