Структура и микротвердость титановых покрытий на имплантатах после индукционно-термической обработки

А. А. Фомин, В. И. Калита, В. А. Кошуро, Д. И. Комлев, М. А. Фомина, И. С. Егоров, И. В. Родионов, А. А. Радюк, А. Ю. Иванников, А. Аман, А. Осеев, З. Хирш

Предложен метод индукционно-термической обработки трехмерных капиллярно-пористых титановых покрытий, сформированных на титановых внутрикостных имплантатах. В результате термообработки при температуре от 600 до 800 °C на поверхности титана образуется наноструктурированный оксидный слой с размером зерен до 30 нм, пор не более 20 нм и величиной открытой пористости от 44 до 60 %. Микротвердость композиционной пористой структуры покрытия после обработки при температуре около 1000 ± 30 °C и продолжительности индукционнотермической обработки 120 с увеличилась относительно исходной на 35 – 40 % и составила около 2,0 ± 0,15 ГПа.

Ключевые слова: индукционно-термическая обработка, трехмерные капиллярно-пористые покрытия, оксидное покрытие, микротвердость, внутрикостный имплантат.

Введение

При разработке имплантатов крупных суставов и отдельных внутрикостных элементов стоят сложные задачи по выбору материалов и покрытий, а также технологий их обработки для обеспечения высокой эффективности функционирования в организме. На компоненты эндопротезов действуют циклические нагрузки, которые обуславливают выбор высокопрочных биосовместимых металлических материалов, например титана, для их изготовления [1]. Технический титан (ВТ1-00, ВТ1-0) и конструкционные титановые сплавы (ВТ6, аналог Ti-6 Al-4 V; ВТ16, аналог Ti -2,5 Al -5 Mo -5 V) широко используют при изготовлении внутрикостных имплантационных конструкций. Наиболее распространенными способами поверхностной обработки имплантатов являются методы газотермического напыления [2]. Отличительной чертой данных методов воздействия является возможность создания морфологически гетерогенной микроструктуры, однако физико-механические характеристики (адгезионная прочность, твердость) зачастую находятся на недостаточном

уровне. В ряде исследований было установлено, что основное влияние на структуру и свойства газотермических покрытий оказывают условия тепломассопереноса, действующие на частицу в струе плазмы, а также условия ее взаимодействия с металлической основой [3 – 11]. Последняя стадия включает в себя несколько этапов: растекание жидких капель по металлической основе изделия, интенсивное деформирование расплавленных или оплавленных частиц и, характерное для всех напыленных частиц (сплэтов), быстрое охлаждение [4, 9].

Традиционные пористые титановые порошковые покрытия имеют низкую прочность из-за точечного характера контактов между частицами. Их сдвиговая прочность, как правило, не превышает 20 МПа при суммарной пористости около 50 %, при этом ее распределение по размерам носит стохастический характер [4, 5]. При плазменном напылении традиционных пористых покрытий используют сферический титановый порошок с диаметром частиц не более 200 мкм. Относительно невысокие значения мощности плазмотрона и скорости напыляемых частиц приводят к малой степени деформации на основе [4]. В медико-биологических исследованиях установлены оптимальные размеры открытых пор (300 – 600 мкм) для врастания костной ткани при средней пористости 50 % [4]. В современных исследованиях обязательным считается формирование биоактивного покрытия на функциональной поверхности имплантата, что увеличивает прочность соединения пористого покрытия с костной тканью [7, 8].

Костная ткань, в которой функционируют металлические компоненты эндопротеза, характеризуется гетерогенной структурой, то есть неоднородным распределением механических свойств по объему, что характерно для пористого органоминерального композита природного происхождения. Минеральная фаза кости — гидроксиапатит представлен нано- и субмикрометровыми кристаллами, твердость которых достигает 0,6-0,8 ГПа [12]. При установке металлической имплантационной конструкции под натягом происходит взаимное изнашивание трущихся поверхностей. Традиционно для улучшения биомеханических показателей системы "кость – имплантат" на поверхность имплантатов наносият биосовместимое покрытие с высокой пористостью. Предполагается, что пористые покрытия с промежуточным значением модуля упругости для кости и металлической основы будет минимизировать перепад механических напряжений в контактной границе "кость – имплантат" [4 – 7]. Разработано много подходов для формирования морфологически гетерогенных и пористых биоинертных (титановых, металлооксидных) и биоактивных (кальций-фосфатных) покрытий имплантатов [13]. В ряде исследований отмечается также необходимость в обеспечении высокой остеокондуктивной активности поверхности имплантатов. Суть этого процесса заключается в способности проникновения белковых молекул и клеточных структур (филоподий и ламеллоподий) в микро- и наноструктуры (поры, каналы и углубления) покрытия с последующим образованием физико-химических связей [14].

Ранее были предприняты попытки повысить механические свойства пористых титановых покрытий за счет использования напыления проволочного материала [8]. Полученное титановое покрытие имело низкие значения пористости — не более 5 %. Биоактивное покрытие, сформированное на титановом покрытии данного типа, также имело пористость около 5 %. Для создания прочного соединения кости и покрытия необходимо иметь возможность формирования пористого покрытия с регулируемым объемом пористости, размером пор при максимальных величинах когезии и адгезии [9]. Данный подход связан с самоорганизацией биоинтерфейсной

области "имплантат - костная ткань" за счет формирования трехмерных капиллярно-пористых (ТКП) титановых покрытий. Эти покрытия состоят из гребней и впадин, размер которых увеличен по сравнению с традиционными газотермическими покрытиями [10, 15-18]. Морфология таких покрытий имеет выраженное разделение объемов: компактного — в виде гребней (выступов) и открыто-пористого — в виде впадин. В этом случае гребни можно формировать с прочностью, соизмеримой с прочностью исходного компактного материала титановой проволоки. Впадины ТКП покрытия формируют основной объем пор, куда беспрепятственно проникают клеточные структуры и формируется новая костная ткань. Максимальная величина пористости может достигать 70 % при толщине ТКП покрытия от 300 до 800 мкм. Для устранения условий, приводящих к образованию фиброзной ткани в околоимплантной области, и улучшения качества интеграции костной ткани и имплантата с ТКП титановым покрытием дополнительно наносят биоактивные покрытия толщиной от 20 до 200 мкм [15-18].

Одним из простых способов изменения морфологических и биомеханических свойств поверхности является окисление поверхности титана [19]. В ряде случаев технологическую операцию проводят термическим модифицированием после химического травления [20]. Используют также методы микродугового оксидирования и золь-гелевый метод [21, 22].

Биоактивные гидроксиапатитовые покрытия при функционировании в живом организме частично растворяются и участвуют в формировании новой костной ткани. Электрический потенциал на поверхности такого покрытия способствует осаждению ионов Са и Р, что необходимо для остеоинтеграции [18]. Аналогичные процессы могут происходить и на поверхности некоторых керамических материалов, включая диоксид титана. В тестах in vitro на клетках соединительной ткани (фибробластах) было показано, что нано- и субмикрокристаллическая структура диоксида титана стимулирует клеточную адгезию [14]. Проведена также коллоидная модификация данных матричных оксидных покрытий наночастицами биоактивной керамики гидроксиапатита, что ускорило формирование клеточного монослоя и минимизировало количество участков покрытия без закрепленных клеток.

Таким образом, имеющиеся работы сосредоточены в основном на повышении биомеханических параметров покрытий, что имеет большое значение в процессе функционирования имплантата после установки, включая стадию остеоинтеграции. При установке эндопротеза на его поверхность действуют нагрузки разных типов. Наиболее опасными следует считать скалывающее и истирающее виды воздействия твердых фрагментов кости, что приводит к износу покрытия под натягом и нарушению качества биомеханического контакта относительно запланированных условий [23]. Так как величина натяга контролируется только по интегральным показателям (моменту затяжки и глубине посадки) и с невысокой точностью по абсолютной величине, то на локальных участках контактные механические напряжения превышают предел прочности как материала металлической основы, так и функционального покрытия.

В ранее проведенных исследованиях по индукционно-термической обработке (ИТО) титановых образцов отмечено формирование нано- и субмикрокристаллических оксидных покрытий, которые характеризовались высокой твердостью и стойкостью к царапанию [24 – 26]. Оксидные и оксидно-биокерамические покрытия были получены на образцах технического титана, предварительно подвергнутых механическим воздействиям — абразивно-струйной обработке или шлифованию. Данная термохимическая упрочняющая обработка ранее не использовалась по отношению к плазменнонапыленным ТКП титановым покрытиям, которые характеризуются развитым микрорельефом и высокой пористостью открытого типа.

Цель данной работы — установление влияния термообработки токами высокой частоты (ТВЧ) на структуру и микротвердость поверхности внутрикостных титановых чашеобразных тазобедренных имплантатов с ТКП титановым покрытием.

Методика эксперимента

Образцы представляли собой титановые имплантаты — "чаши" для эндопротезов тазобедренного сустава (ТБС) (рис. 1*a*). Наибольший диаметр образцов составил $55 \pm 0,1$ мм, высота — 29,1 – 29,5 мм, толщина титановой основы — около 3,5 мм. После формообразования проводили микротекстурирование абразивно-струйным методом с использованием порошка карбида кремния дисперсностью не более 700 мкм, после чего осуществляли очистку в водно-спиртовом растворе.

Плазменное напыление ТКП покрытий толщиной до 1 мм осуществляли на универсальной плазменной установке "УПУ-3д" с дуговым плазмотроном постоянного тока (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН). Основные технологические режимы были выбраны



Рис. 1. Образец имплантата "чаши" и ее обработка: а – исходный титановый образец "чаша" (1) эндопротеза с плазменнонапыленным ТКП покрытием (2); б – "чаша" (1), располагаемая при ИТО в индукторе (3); в, г – вырезанные образцы-диски (4) с ТКП покрытием (5), закрепляемые с помощью резьбы (7) на оснастке (6).

в соответствии с имеющимися рекомендациями: сила тока дуги плазмотрона 300 А, напряжение 30 В и расход плазмообразующего аргона 40 л/мин. Для напыления была использована титановая проволока диаметром 1,2 мм марки ВТ1-00 (основа — Ті; примеси менее в масс. %: Fe—0,15 %, C—0,05 %, Si — 0,08 %, Ni — 0,04 %, O — 0,1 %, H — 0,008 %). Установка плазменного напыления была дополнена камерой для напыления в среде аргона. Для обеспечения равномерности покрытия по толщине образецчашу вращали с частотой 230 об/мин и совершали возвратно-поступательные движения вдоль собственной оси со скоростью 0,5 м/с. В результате поверхность чашеобразных образцов приобретала шероховатую, крупнопористую текстуру (рис. 1*г*).

ИТО осуществляли на экспериментальной установке нагрева ТВЧ, которая обеспечивала нагрев образца-чаши в температурном диапазоне от 600 до 1200 °C [24 – 26]. Образец располагали в медном водоохлаждаемом трубчатом индукторе, который повторял форму чашеобразного компонента эндопротеза ТБС (рис. 1*в*). При этом образец-чаша погружали в индуктор до уровня, обеспечивающего равномерность температурного поля по всему сечению с перепадом не более 20 – 30 °C. На представленном изображении образец-чашу нагревали до температуры 790 – 820 °C (видно характерное свечение). Температуру ИТО и динамику нагрева образцов контролировали бесконтактным методом с

Таблица 1

			F	
№ образца-чаши ТБС	Температура, <i>T</i> , °С	Продолжительность, <i>t</i> , с	Сила тока индуктора (при нагреве***) \rightarrow и выдержке, <i>I</i> , А	Напряжение на индукторе (при нагреве***) \rightarrow и выдержке, <i>U</i> , B ****
ТБС_1*	_	_		_
ТБС_2	600 ± 20	300	$(1200) \rightarrow 960 - 1020$	$(33) \rightarrow 22$
ТБС_3	$800~\pm~20$	120	$(1800) \rightarrow 1020 - 1080$	$(46) \rightarrow 26$
ТБС_4	$800~\pm~20$	300	$(1800) \rightarrow 1130 - 1200$	$(46) \rightarrow 29$
ТБС_5	$1000~\pm~30$	< 1 **	1790 - 1800	46
TEC_6	$1000~\pm~30$	30	$(1800) \rightarrow 1190 - 1200$	$(46) \rightarrow 33$
$T \overline{D} C_7$	$1000~\pm~30$	120	$(1800) \rightarrow 1310 - 1320$	$(46) \rightarrow 35$
ТБС_8	$1200~\pm~30$	< 1 **	2090 - 2100	50 - 51

Примечание: * — образец-чаша с плазменнонапыленным покрытием, не обрабатываемый ИТО; ** — режим ИТО соответствует достижению выбранной температуры без выдержки при заданной температуре; *** — указано максимальное значение силы тока и напряжения на стадии нагрева образца до заданной температуры; **** — величина напряжения определяется с точностью ± 1 B.

помощью пирометра [25, 27]. Скорость нагрева и температура обработки зависели от потребляемой электрической мощности и обеспечения резонансного режима в системе "индуктор - образец". Наибольшую скорость и температуру ИТО обеспечивали при максимальных значениях силы тока и напряжения на индукторе, при этом реактивная мощность в колебательном контуре достигала значительной величины 40-100 кВт (табл. 1). В данном исследовании было определено несколько характерных режимов ИТО, при которых происходят значительные изменения морфологических показателей поверхности в субмикро- и нанометровом диапазоне, а также микротвердости. Обозначение режимов включало температуру и продолжительность ИТО, например режим "800-300" означает температуру 800 °С, продолжительность 300 с и соответствует образцу "ТБС 4".

Влияние ИТО на структуру и свойства образцов исследовалось комплексом методов, который включал в себя макроанализ с помощью оптического микроскопа "МБС-10", анализ морфологии в микрои нанометровом масштабе с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе "MIRA II LMU", микроанализ структуры и измерение микротвердости (нагрузка на индентор Виккерса составила 10 гс (0,0981 Н) при выдержке 15 с) по приготовленным микрошлифам на микротвердомере "ПМТ-3" согласно ГОСТ 9450-76. Для лучшей визуализации отпечатков образцы с повышенными значениями микротвердости ("ТБС 7", "ТБС 8") исследовали при нагрузке 30 гс (0,2943 Н). У этих образцов пробные отпечатки, полученные при меньшей нагрузке 10 гс, имели малые размерные характеристики и не

удовлетворяли методике измерения. Отпечатки наносили от поверхности, начиная с 30 - 50 мкм, вглубь образца с шагом 50 - 100 мкм в приповерхностном слое покрытия, границы "покрытие основа" и титановой основы чаши. В остальном объеме образца при достижении глубины 500 мкм шаг индентирования составил от 300 до 500 мкм.

Обработку РЭМ изображений проводили с помощью программно-аппаратного комплекса анализа геометрических параметров микрообъектов "АГПМ-6М" [27]. С помощью данного комплекса также измеряли длины диагоналей отпечатка после микроиндентирования.

Статистическую обработку морфологических показателей поверхности и длин диагоналей отпечатков проводили с использованием программных возможностей "АГПМ-6М". Аппроксимацию экспериментальных данных и построение эмпирических математических моделей осуществляли с применением программы "DataFit v.9".

Результаты

Морфология поверхности плазменнонапыленного ТКП титанового покрытия представляла собой чередующиеся выступы и впадины. Сплэты располагались по поверхности таким образом, что между ними формировались глубокие каналы. Их глубина достигала 1/4-3/4 толщины покрытия, присутствовали сквозные поры глубиной до 600 – 1000 мкм. При макроанализе поверхности ТКП покрытия также отмечался характерный металлический блеск.

Морфология плазменнонапыленных покрытий, изучаемая в макромасштабе, оставалась практически без изменений после ИТО при температуре 600 °С

(образец "ТБС 2") и 800 °С (образец "ТБС 3"). В данных условиях у образцов сохранялся металлический блеск, однако на поверхности появлялась тонкая оксидная пленка, что сопровождалось изменением цвета на голубой и розово-зеленый, соответственно. При температуре ИТО 800 °С и продолжительности выдержки 300 с (образец "ТБС 4") поверхность становилась матово-серой (рис. 1г). Это было связано с ростом оксидной пленки до толщины около 1 мкм, фазовый состав которой соответствовал ТіО₂ (рутилу) и был определен в ранее проведенных исследованиях по окислению технического титана [25, 26]. При увеличении температуры ИТО до 1000 °С и малой продолжительности модифицирующего воздействия, не превышающей 1 с (образец "ТБС_5"), фактура поверхности становилась матовой желто-белого цвета.

Электронно-микроскопическое исследование морфологии поверхности образцов с ТКП покрытиями после ИТО также подтвердило структурные изменения, выявленные при макроанализе с использованием оптической микроскопии (рис. 2). В низко- и среднетемпературном диапазоне при температуре от 600 до 800 °C на поверхности появились мельчайшие элементы морфологии — оксидные нанокристаллы [25, 26]. Более заметными стали межзеренные границы закристаллизовавшихся сплэтов (рис. 2a, 26). ИТО при температуре 800 °С и наибольшей продолжительности выдержки равной 300 с способствовала получению равномерной морфологии поверхности сплэтов.

Дальнейшие макроструктурные изменения поверхности образцов были вызваны ростом оксидной пленки до 2 – 3 мкм. Цвет образцов, полученных при температуре ИТО 1000 и 1200 °C, стал белым с серым и желтым оттенком, что определялось толщиной оксидных покрытий. Форма кристаллов оксидной пленки также изменилась, появились вытянутые кристаллы, направление роста которых было обусловлено структурой нижележащего титанового покрытия и зерен его отдельных сплэтов. При продолжительности ИТО 120 и 300 с морфология характеризовалась однородной структурой, состоящей из пластинчатых кристаллов (рис. 2в). При температуре 1200 °С кристаллы покрытия, согласно данным программной обработки на "АГПМ-6М", вырастали до 1-3 мкм, при этом их прочность была достаточно низкой, что косвенно подтверждалось



Рис. 2. Микроструктурные изменения морфологии поверхности отдельных сплэтов титановых покрытий, подвергнутых ИТО по режимам: *a* – без ИТО, исходная микроструктура; *б* – "600-300", *в* – "1000-030", *г* – "1200-001".

Перспективные материалы 2016 № 12



Рис. 3. Наноструктура оксидных покрытий на поверхности титановых образцов с ТКП покрытиями, подвергнутыми ИТО при режимах: *a* – без ИТО, исходное состояние; *б* – "800-120", *в* – "800-300", *г* – "1000-030".

появлением трещин и отделением фрагментов оксидной пленки (рис. 2г).

Для более точной количественной оценки среднего размера зерен, агломератов наночастиц и пор было проведено исследование нано- и субмикрометровой структуры образцов (рис. 3). Поверхность образца "ТБС_1", не подвергнутого ИТО, в нанометровом масштабе анализа характеризовалась низкой морфологической гетерогенностью (присутствовали только единичные наночастицы), и ее фактура была практически "гладкой" (рис. 3*a*). Величина открытой пористости была невысокой и составила около 26 %.

Форма нанозерен оксидной пленки при низко- и среднетемпературной ИТО была практически идентична и представляла собой овальные частицы со средним диаметром около 10 нм, которые в свою очередь агломерировали до наночастиц величиной около 20 – 30 нм и более (рис. 36). Дальнейшее увеличение температуры и продолжительности ИТО привело к росту кристаллов (рис. 36). Нанозерна консолидировались с образованием субмикрометровых зерен размером около 150 –250 нм. Доля субмикрометровых зерен существенно возросла при

температуре ИТО 1000 °С (рис. 3*г*). Нанометровые параметры морфологии и рельефа при этом типе морфологии были обусловлены наличием дефектов роста кристаллов, строением отдельных агломератов и границами их сопряжения, включая поры. Появились кристаллиты пластинчатой формы размером свыше 500 нм.

Пластинчатые субмикрометровые кристаллы достаточно хрупкие, поэтому при толщине покрытия свыше 10 мкм и размере микрозерен от 2 – 3 мкм при сторонних механических воздействиях легко отделялись от поверхности титановых изделий [25, 26]. При этом образовывался высокопрочный подслой призматических кристаллов рутила, который существенно изменял свойства поверхности [28]. При высокой гетерогенности исходной макро- и микроструктуры титановой основы процесс роста оксидной пленки протекал иначе. Наличие большего количества открытых пор ТКП покрытия способствовало облегченному проникновению кислорода вглубь. В этих условиях процесс модификации происходил практически по всей глубине ТКП покрытия, затрагивая границу "покрытие – основа". По этой причине модифицирующий оксидный слой

мате

был представлен механической смесью кристаллов двух типов — пластинчатой и призматической формы (рис. 2г).

При аппроксимации экспериментальных данных была выбрана область исследования наноструктуры. Она затрагивала диапазон температуры ИТО от 600 до 1000 °С и продолжительность обработки при заданной температуре от 1 до 300 с (рис. 4). По этой причине в полученную математическую модель не были включены данные, при которых структурные показатели (размер агломератов частиц) достигали микрометровых значений. Были исключены образцы, полученные при режимах ИТО "1000-120", "1000-300" и "1200-001". Для построения математических моделей также использовали дополнительные экспериментальные точки, полученные при режимах "600-001", "600-030" и "800-030". Данные образцы применяли только для электронно-микроскопического исследования наноструктуры и не рассматривали в комплексном исследовании прочих показателей микроструктуры и измерения микротвердости.

Аппроксимация размерных показателей морфологии изучаемых нанообъектов - зерен (или выступов) D_G и пор (или углублений) D_P была выполнена с использованием полиномиального типа модели 2-го порядка с учетом взаимодействия температурного Т и временного t факторов ИТО:

$$D_{G|P} = a + bT + ct + dT^{2} + et^{2} + fTt,$$
 (1)

где a, b, c, d, e, f — весовые коэффициенты аппроксимирующей функции (табл. 2).

Функция размера зерен имела минимальные значения около 8 – 10 нм при температуре ИТО 600 °С во всем диапазоне продолжительности обработки (рис.4). Размер пор при этом составлял практически вдвое меньшую величину около 4 нм, величина открытой пористости — 44 – 48 %. Тот же размер зерен оксидной пленки получали при



Рис. 4. Зависимость среднего размера нанозерен D_G оксидных покрытий, полученных на поверхности плазменнонапыленного титанового покрытия после ИТО

Значения весовых коэффициентов в эмпирических
атематических моделях, описывающих наноструктуру
оксидных покрытий

Таблица 2

Значения коэффициентов для		
нанозерен	нанопор	
48,050	146,722	
-0,130	-0,405	
$1,0.10^{-4}$	$-6,283 \cdot 10^{-2}$	
-0,051	$2,807 \cdot 10^{-4}$	
$5,559 \cdot 10^{-4}$	$-1,682 \cdot 10^{-4}$	
$-1,144 \cdot 10^{-6}$	$2,119 \cdot 10^{-4}$	
0,977	0,989	
0,014	0,016	
	Значения коэф нанозерен 48,050 -0,130 1,0·10 ⁻⁴ -0,051 5,559·10 ⁻⁴ -1,144·10 ⁻⁶ 0,977 0,014	

Примечание: R² — коэффициент мультипликативной детерминации, принадлежащий диапазону от 0 до 1 (при $R^2 \rightarrow 1$ выбранный тип регрессии наилучшим образом аппроксимирует экспериментальные данные); SE стандартная ошибка оценки (например, не должна превышать 0,1 или 10 %).

температуре 800 °С и продолжительности обработки не более 1 с, при этом режиме ИТО средний размер пор не превышал 6 нм, а пористость достигла максимума — 54-60 %.

При температуре ИТО 800 °С средний размер зерен достигал 14 и 20 нм при продолжительности обработки 30 и 300 с, соответственно. Поверхность приобрела равномерную текстуру морфологии в нанометровом масштабе (рис. 36). При этом поры характеризовались средним размером от 5 до 12 нм, открытая пористость находилась на уровне 50-54 %. Скорость роста зерен D_G на участке температуры от 800 до 1000 °С при малой продолжительности ИТО не более 30 с становилась существенной, а нанометровые значения сохранялись только в указанной области ИТО. Следует отметить, что нанометровые показатели D_G и D_P при температуре ИТО 1000 °С были обусловлены собственной морфологией более крупных кристаллов или агломератов. Размер пор D_P при 1000 °С не превышал 18 – 20 нм, а величина открытой пористости находилась в диапазоне от 50 до 57 %. Оксидные покрытия, полученные при температуре ИТО 1000 °С и продолжительности обработки около 120 с и более, а также при температуре 1200 °C, характеризовались средним размером зерен и пор в субмикрометровом диапазоне. Открытая пористость при наибольшей температуре ИТО практически не изменялась и составила 50-52 %.

Для исследования влияния ИТО на микротвердость плазменнонапыленных ТКП покрытий и титановой основы эндопротезов ТБС были изготовлены микрошлифы. Отпечатки наносились в сплэты покрытий, приповерхностный слой покрытия и титановой основы, а также приграничные области



Рис. 5. Микроструктура образца "ТБС_7": *а* – внешняя поверхность ТКП покрытия, включающая: *1* – наружный оксидный слой, *2* – сплэт, внутренний оксидный слой в углублении (*3*); *6* – внутренняя часть: *4* – микропоры, *5* – граница контакта покрытия с основой (*6*).

контакта "покрытие – основа". Наиболее высокие показатели микротвердости были достигнуты при ИТО по режиму "1000-120" (рис. 5).

На представленном микрошлифе отчетливо видно оксидное покрытие, структура и состав которого после ИТО технического титана были неоднократно описаны [25, 26]. Данное покрытие повторяет контур поверхности титановых сплэтов и заполняет микропористые углубления ТКП плазменнонапыленных покрытий (рис. 5а). Контактная граница "покрытие – основа" для образцов с равнопрочными (по величине микротвердости) элементами (покрытием и основой) практически не отличалась по микроструктуре от границы контакта отдельных сплэтов (рис. 5б). Обратная сторона образца-чаши ТБС также подвергали термомодификации. Оксидное покрытие равномерно покрывало поверхность титановой основы, повторяя рельеф после механической формообразующей обработки.

Образец "ТБС_1", не подвергнутый ИТО, имел значение микротвердости ТКП покрытия 1,3 ± 0,2 ГПа, величина которой характерна для технического титана. Микротвердость титановой основы находилась на том же уровне, отмечались также области с повышенной микротвердостью до 2,1 – 2,2 ГПа в приповерхностном слое титановой чаши с ее внутренней стороны.

При ИТО в низко- (600 \pm 20 °C) и среднетемпературном (800 \pm 20 °C) диапазонах (образцы "ТБС_2" и "ТБС_3") микротвердость снижалась до 0,8–0,9 ГПа для покрытия и около 1,2–1,3 ГПа — для металлической основы образцов. При наибольшей продолжительности ИТО равной 300 с микротвердость покрытия достигала минимума и составила около

 $0,5\pm0,15$ ГПа. Микротвердость титановой основы также имела малую величину $0,7\pm0,1$ ГПа.

Высокотемпературная ИТО при температуре 1000 ± 30 °C для образцов "ТБС_5" и "ТБС_6" снижала величину микротвердости покрытия до минимума около 0,3 - 0,4 ГПа. Титановая основа при этих режимах ИТО также сильно разупрочнялась, что также косвенно подтверждается минимальными значениями микротвердости около $0,45 \pm 0,05$ ГПа. Данное снижение микротвердости с большой долей вероятности может привести к деформациям подвижных элементов трибосопряжений и их ускоренному износу.

Увеличение продолжительности обработки до 120 с (образец "ТБС_7") при этой же температуре 1000 ± 30 °С способствовало существенному повышению твердости покрытия в приповерхностном слое до 2,0 ± 0,15 ГПа и до 1,5 ± 0,25 ГПа — в остальном объеме. Титановая основа чаши характеризовалась умеренно высокой микротвердостью от 1,3 – 1,4 ГПа до 2,0 – 2,5 ГПа с обратной стороны чаши.

При наибольшей температуре ИТО 1200 ± 30 °С и малой продолжительности обработки менее 1 с микротвердость приповерхностного слоя покрытия была достаточно низкой около 0,2 - 0,3 ГПа, что вероятно связано с рассмотренным выше появлением кристаллов оксидного покрытия двух типов. Микротвердость остального объема покрытия увеличивалась практически линейно с ростом толщины и достигала 2,0 - 2,5 ГПа на глубине индентирования 800 - 1000 мкм. Титановая основа стала более твердой относительно исходного состояния на 15 - 20%, при этом в образце "ТБС_8" также выявлялась приповерхностью — около 2,1-2,1 ГПа.

Обсуждение

Полученные данные изменения структурных параметров поверхности ТКП титановых покрытий наиболее выраженно протекают при температуре 800 – 1200 °C и продолжительности ИТО не менее 30 с. Границы нанозерен становятся более четкими при 800 °С и наибольшей продолжительности ИТО равной 300 с. В ранее проведенных исследованиях было отмечено, что на образцах технического титана ВТ1-00, подвергнутых абразивно-струйной обработке, нанозерна при данной температуре становились заметны уже при продолжительности ИТО около 30 с [14, 23]. Существенное отличие заключается в форме и размере выращенных кристаллов. В настоящем исследовании были определены только овальный и пластинчатый типы форм кристаллов. Известно, что на поверхности технического титана без ТКП титанового покрытия при температуре ИТО 800 °C растут кристаллы игольчатой формы, причем степень их упорядочения зависит от микроструктуры поверхности. Для двухфазных медицинских сплавов титана, например сплава марки ВТ16, размер и форма кристаллов также сильно зависят от исходного состояния основы образца. При этом наибольшее значение имеет предварительная подготовка поверхности, например с помощью химического травления [26].

Влияние более высокой температуры ИТО от 1000 °С на размер зерен ранее также было изучено [29]. Как и для образцов технического титана после механической обработки, так и для образцов с ТКП титановыми покрытиями, нано-и субмикрометровые показатели морфологии определяются наличием дефектов, вызванных процессами роста, характерного двойникования кристаллов рутила, пересечения фронтов роста кристаллов и образования межзеренных и межфазных границ, появления внутренних напряжений и их релаксации с появлением трещин. При наиболее выраженном проявлении перечисленного, что сопровождает высокотемпературную ИТО, наблюдалось самопроизвольное отделение фрагментов оксидного покрытия в виде чешуек с локальных участков-выступов [23, 28]. В случае структурно однородной поверхности, например полученной тонким шлифованием, оксидное покрытие может отделяться и более крупными фрагментами, повторяя макрогеометрию основы изделия. Способность технического титана к активному росту рутила на его поверхности в более глубоких слоях было рассмотрено также с целью формирования тонкостенных керамических изделий [30].

Повышение физико-механических свойств, включая твердость, также было рассмотрено в ранних

работах [23]. Отмечалось многократное возрастание микротвердости с 1,8-2,2 ГПа до $6,5\pm2,5$ ГПа при ИТО начиная с 600 °С относительно исходных значений. Повышению твердости способствовало дополнительное модифицирование наночастицами гидроксиапатита, которые проникали в субмикрометровые поры оксидной матрицы и после стабилизирующей ИТО образовывали единое композиционное покрытие [31]. Можно предположить, что повышенная твердость поверхности ТКП покрытия будет способствовать улучшенной износостойкости на этапе установки эндопротеза в костную ткань и, как следствие, сохранению повышенных качеств биосовместимости.

Перспективой данного исследования может стать формирование сверхтвердых оксидных слоев на поверхности ТКП титановых покрытий, которые ранее были получены на поверхности технического титана [28]. Излишки продуктов синтеза после ИТО, отделяющиеся самопроизвольно или при использовании низко-интенсивных механических колебаний, также представляют собой рутил, поэтому наличие незначительного количества его остатков не будет отрицательно сказываться на биосовместимых качествах внутрикостных имплантатов, включая чаши эндопротезов ТБС. Полученные оксидные покрытия были апробированы в тестах на биосовместимость в условиях in vitro и in vivo, а также были изучены композиционные покрытия на основе биоинертной и биоактивной керамики [24-26, 32, 33]. Титановые внутрикостные имплантаты с оксидными покрытиями были успешно апробированы при функционировании в костной ткани и сращивании переломов костей у лабораторных животных [24, 33]. Таким образом, полученное в данном исследовании композиционное ТКП покрытие титана, модифицированное оксидным морфологически гетерогенным покрытием, можно использовать как самостоятельный элемент на поверхности имплантата или может быть дополнительно модифицировано наночастицами ГА для улучшения биосовместимых качеств и стимулирования процессов остеоинтеграции.

Вывод

В результате ИТО на поверхности плазменнонапыленных ТКП титановых покрытий сформирован наноструктурированный слой оксидного покрытия рутила. Оксидные покрытия, полученные в низко- и средне температурном диапазоне ИТО от 600 до 800 °C, характеризовались нанометровыми размерами зерен до 30 нм и пор — не более 20 нм. Микротвердость композиционной структуры находилась на среднем уровне и не превышала 0,8 - 0,9 ГПа. Наиболее высокая микротвердость $2,0 \pm 0,15$ ГПа поверхностного слоя ТКП покрытий обеспечивались за счет ИТО при температуре 1000 ± 30 °C и продолжительности обработки 120 с.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-19-00078. Часть работ, касающаяся исследования влияния индукционно-термической обработки на морфологию поверхности оксидных покрытий, выполнена по программе "Михаил Ломоносов" № 11.687.2016/ ДААД.

References

- Liu X., Chu P.K., Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. Materials science and engineering: R, 2004, vol. 47, pp. 49 – 121.
- 2. Chu P.K. Applications of plasma-based technology to microelectronics and biomedical engineering. Surface and coatings technology, 2009, vol. 203, pp. 2793 2798.
- Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications. Materials science and engineering: C, 2015, vol. 55, pp. 272 – 326.
- Sahay V., Lare P.J., Hahn H. Physical and mechanical characterization of porous coatings for medical and dental devices. Thermal spray, research and application. Proceeding the third national thermal spray conference, Long Beach, CA, USA, 20 – 25 May, 1990, pp. 425 – 430.
- Harris D.H. Bioinert CP-Ti and Ti 6 Al 4 V coatings by the arc-plasma spray process. Titanium 1990: Production and Application. Int. Conf., Dayton, Ohio, 1990, vol. 2, Dayton (Ohio), 1990, pp. 636 – 645.
- 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, pp. 238 – 257.
- Borsari V., Giavaresi G., Fini M., Torricelli P., Salito A., Chiesa R., Chiusoli L., Volpert A., Rimondini L., Giardino R. Physical characterization of different-roughness titanium surfaces, with and without hydroxyapatite coating, and their effect on human osteoblast-like cells. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2005, vol. 75B, pp. 359 – 368.
- Borsari V., Fini M., Giavaresi G., Tschon M., Chiesa R., Chiusoli L., Salito A., Rimondini L., Giardino R. Comparative in vivo evaluation of porous and dense duplex titanium and hydroxyapatite coating with high roughnesses in different implantation environments. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2009, vol. 89A, pp. 550 – 560.
- 9. Kalita V.I., Gnedovets A.G. Plasma spraying of capillary porous coating: experiments, modeling, and biomedical

applications. Plasma processes and polymers, 2005, vol. 2, pp. 485 – 492.

- 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.
- Dyshlovenko S., Pawlowski L., Pateyron B., Smurov I., Harding J.H. Modelling of plasma particle interactions and coating growth for plasma spraying of hydroxyapatite. Surface and coatings technology, 2006, vol. 200, pp. 3757 – 3769.
- Venturoni M., Gutsmann T., Fantner G.E., Kindt J.H., Hansma P.K. Investigations into the polymorphism of rat tail tendon fibrils using atomic force microscopy. Biochemical and biophysical research communications, 2003, vol. 303, pp. 508 – 513.
- Radice S., Kern P., Dietsch H., Mischler S., Michler J. Methods for functionalization of microsized polystyrene beads with titania nanoparticles for cathodic electrophoretic deposition. Journal of colloid and interface science, 2008, vol. 318, pp. 264 – 270.
- Fomin A.A., Steinhauer A.B., Rodionov I.V., Petrova N.V., Zakharevich A.M., Skaptsov A.A., Gribov A.N. Nanostructure of composite bioactive titania coatings modified with hydroxyapatite in medical titanium implants. Biomedical engineering, 2013, vol. 47, no. 3, pp. 138 – 141.
- Kalita V.I., Bocharova M.A., Gnedovets A.G., Truchnicova 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, Italy, 2004, pp. 58 – 59.
- Kalita V.I., Trushnikova A.S., Bocharova M.A., Shaternikov B.N. Surface structure of titanium materials intended for interosseous implants. *Metally — Russian metallurgy*, 2005, vol. 3, pp. 282 – 288.
- 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 fullpapers. CD of 17th International symposium on plasma chemistry (ISPC-17), August 7 – 12, 2005, Toronto, Canada, 2005, pp. 1105 – 1106.
- Berndt C.C., Fahad Hasan, Tietz U., Schmitz K.-P. A review of hydroxyapatite coatings manufactured by thermal spray. Advances in calcium phosphate biomaterials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, pp. 267 – 329.
- Ni J., Noh K., Frandsen C.J., Kong S.D., He G., Tang T., Jin S. Preparation of near micrometer-sized TiO₂ nanotube arrays by high voltage anodization. Materials science and engineering: C, 2013, vol. 33, no. 1, pp. 259 – 264.
- Rodionov I.V. Application of the air-thermal oxidation technology for producing biocompatible oxide coatings on periosteal osteofixation devices from stainless steel. Inorganic materials: applied research, 2013, vol. 4, no. 2, pp. 119 – 126.
- Nechaev G.G., Popova S.S. Dynamic model of single discharge during microarc oxidation. Theoretical foundations of chemical engineering, 2015, vol. 49, no. 4, pp. 447 – 452.

- 22. Milella E., Cosentino F., Licciulli A., Massaro C. Preparation and characterisation of titania/hydroxyapatite composite coatings obtained by sol-gel process. Biomaterials, 2001, vol. 22, pp. 1425 – 1431.
- Fomin A.A., Steinhauer A.B., Rodionov I.V., Fomina M.A., Zakharevich A.M., Skaptsov A.A., Gribov A.N., Karsakova Ya.D. Properties of titanium dioxide coatings produced by induction-thermal oxidation of VT1-00 alloy. Journal of friction and wear, 2014, vol. 35, no. 1, pp. 32 – 39.
- 24. Fomin A.A., Fomina M.A., Steinhauer A.B., Petrova N.V., Poshivalova E.Yu., Rodionov I.V. Induction heat treatment device and technique of bioceramic coatings production on titanium implants. 55th International scientific conference on power and electrical engineering of Riga technical university, Riga, Latvia, October 14, 2014, pp. 111 – 115.
- 25. Fomin A., Dorozhkin S., Fomina M., Koshuro V., Rodionov I., Zakharevich A., Petrova N., Skaptsov A. Composition, structure and mechanical properties of the titanium surface after induction heat treatment followed by modification with hydroxyapatite nanoparticles. Ceramics international, 2016, vol. 42, no. 9, pp. 10838 – 10846.
- 26. Fomin A.A., Rodionov I.V. Chapter 19 Chemical composition, structure and properties of the surface of titanium VT1-00 and its alloy VT16 after induction heat treatment. Handbook of nanoceramic and nanocomposite coatings and materials, Oxford, Butterworth-Heinemann, 2015, pp. 403 424.
- 27. Fomin A.A. Chapter 13 Plasma-induction spraying of nanocrystalline hydroxyapatite coatings obtained on titanium intraosseous implants. Handbook of nanoceramic

and nanocomposite coatings and materials, Oxford, Butterworth-Heinemann, 2015, pp. 293 – 317.

- Fomin A.A., Fomina M.A., Rodionov I.V., Koshuro V.A., Poshivalova E.Yu., Shchelkunov A.Yu., Skaptsov A.A., Zakharevich A.M., Atkin V.S. Superhard oxide coatings formed on titanium treated by high-frequency currents. Technical physics letters, 2015, vol. 41, no. 9, pp. 909 – 911.
- Fomin A.A., Steinhauer A.B., Rodionov I.V., Fomina M.A., Zakharevich A.M. Nanocrystalline structure of surface layer of commercially pure titanium subjected to inductionthermal oxidation. Technical physics letters, 2013, vol. 39, no. 11, pp. 969 – 971.
- Solntsev K.A., Zufman V.Yu., Alad'ev N.A., Shevtsov S.V., Chernyavskii A.S., Stetsovskii A.P. Titanium-to-rutile oxidation kinetics in the direct-oxidation fabrication of thinwall ceramics. Inorganic Materials, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 856 – 862.
- Fomin A.A., Rodionov I.V., Fomina M.A., Petrova N.V. Production of nano-ceramic coatings on titanium implants. *IOP* Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015, vol. 77, pp. 012015.
- Rezaei A., Mohammadi M.R. In vitro study of hydroxyapatite/polycaprolactone (HA/PCL) nanocomposite synthesized by an in situ sol-gel process. Materials science and engineering: C, 2013, vol. 33, pp. 390 – 396.
- 33. Fomin A.A., Fomina M.A., Rodionov I.V., Koshuro V.A., Petrova N.V., Skaptsov A.A., Atkin V.S. Oxide-bioceramic coatings obtained on titanium items by the induction heat treatment and modified with hydroxyapatite nanoparticles. SPIE Microtechnologies 2015 – Proceedings of SPIE, Barcelona, Spain, 4 – 6 May, 2015, vol. 9519, pp. 95190I-1 – 95190I-10.

Статья поступила в редакцию 8.06.2016 г.

Фомин Александр Александрович — Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А. (г. Саратов, 410054, ул. Политехническая, 77), кандидат технических наук, доцент, докторант, специалист в области термической обработки, индукционного нагрева и плазменного напыления. E-mail: afominalex@rambler.ru; http://afominalex.wix.com/ scitech.

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.

Кошуро Владимир Александрович — Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А. (г. Саратов, 410054, ул. Политехническая, 77), кандидат технических наук, доцент, специалист в области плазменного напыления, электроискрового легирования и микродугового оксидирования. E-mail: dimirion@rambler.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. **Фомина Марина Алексеевна** — Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А. (г. Саратов, 410054, ул. Политехническая, 77), лаборант-исследователь, специалист в области термической обработки и металлографического анализа. E-mail: mafomina@rambler.ru.

Егоров Иван Святославович — Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А. (г. Саратов, 410054, ул. Политехническая, 77), студент 4 курса, специалист в области металлографического анализа и исследования микротвердости. E-mail: egorov.i.94@mail.ru.

Родионов Игорь Владимирович — Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А. (г. Саратов, 410054, ул. Политехническая, 77), доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области термической обработки и оксидирования металлов. E-mail: iv.rodionov@mail.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.

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 и термомеханической обработки. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Аман Александр — Университет им. Отто фон Герике (г. Магдебург, 39106, P.O. Box 4120, Universitatsplatz 2), Бранденбургский Университет прикладных наук (г. Бранденбург-на-Хафеле, 14470, Magdeburger Strasse 50), научный сотрудник, аспирант, специалист в области материаловедения и газотермического напыления покрытий. E-mail: alexander.aman@ovgu.de.

Осеев Александр Юрьевич — Университет им. Отто фон Герике (г. Магдебург, 39106, Р.О. Вох 4120, Universitatsplatz 2), Бранденбургский Университет прикладных наук (г. Бранденбург-на-Хафеле, 14470, Magdeburger Strasse 50), научный сотрудник, аспирант, специалист в области материаловедения и газотермического напыления покрытий. E-mail: aleksandar.oseev@ovgu.de.

Хирш Зёрен — Университет им. Отто фон Герике (г. Магдебург, 39106, P.O. Box 4120, Universitatsplatz 2), Бранденбургский Университет прикладных наук (г. Бранденбург-на-Хафеле, 14470, Magdeburger Strasse 50), доктор наук, профессор, специалист в области материаловедения, газотермического напыления покрытий и микросистемной техники. E-mail: Soeren.hirsch@fh-brandenburg.de.

Structure and micro-hardness of titanium coatings on implants after induction heat treatment

A. A. Fomin, V. I. Kalita, V. A. Koshuro, D. I. Komlev, M. A. Fomina, I. S. Egorov, I. V. Rodionov, A. A. Radyuk, A. Yu. Ivannikov, A. Aman, A. Oseev, S. Hirsch

A method of induction heat treatment of three-dimensional capillary-porous titanium coatings formed on titanium intraosseous implants has been suggested. As a result of the heat treatment at the temperatures from 600 to 800 °C a nanostructured oxide layer is formed on the surface of titanium with the grain size within 30 nm, pores within 20 nm and the amount of open porosity from 44 to 60 %. The micro-hardness of the composite porous coating structure has increased compared to the initial by 35 - 40 % and equalled about 2.0 ± 0.15 GPa. This coating was formed at the temperature of about 1000 ± 30 °C and duration of induction-heat treatment 120 seconds.

Keywords: induction heat treatment, three-dimensional capillary-porous coatings, oxide coating, micro-hardness, intraosseous implant.

Fomin Aleksandr — Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Saratov, 410054, 77 Politechnicheskaya street), PhD (Eng), associate professor, postdoctoral research fellow, chair Welding and Metallurgy, researcher in the field of heat treatment, induction heating and plasma spraying. E-mail: afominalex@rambler.ru; http:// afominalex.wix.com/scitech.

Kalita Vasilii — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Sciences RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), Dr Sci (Eng), chief scientific officer, researcher in the field of plasma spraying. E-mail: vkalita@ultra.imet.ac.ru.

Koshuro Vladimir — Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Saratov, 410054, 77 Politechnicheskaya street), PhD (Eng), associate professor, chair Welding and Metallurgy, researcher in the field of plasma spraying, electrospark alloying and microarc oxidation. E-mail: dimirion@rambler.ru.

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

Fomina Marina — Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Saratov, 410054, 77 Politechnicheskaya street), researcher and laboratory assistance of laboratory of Vacuum and Welding Engineering, researcher in the field of heat treatment and metallographic analysis. E-mail: mafomina@rambler.ru.

Egorov Ivan — Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Saratov, 410054, 77 Politechnicheskaya street), student, researcher in the field of metallographic analysis and microhardness testing. E-mail: egorov.i.94@mail.ru.

Rodionov Igor — Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Saratov, 410054, 77 Politechnicheskaya street), Dr Sci (Eng), professor, head of chair Welding and Metallurgy, researcher in the field of heat treatment and oxidation of metal. E-mail: iv.rodionov@mail.ru.

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

Ivannikov Aleksandr — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Sciences RAS (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD (Eng), senior researcher, researcher in the field of plasma spraying and thermomechanical treatment. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Aman Alexander — Otto-von-Guericke University Magdeburg (Magdeburg, 39106, P.O. Box 4120, Universitdsplatz 2), Brandenburg University of Applied Sciences (Brandeburg an der Havel, 14470 Magdeburger Strassse 50), scientific co-worker, PhD student, researcher on material sciences and thermal spraying. E-mail: alexander.aman@ovgu.de.

Oseev Aleksandr — Otto-von-Guericke University Magdeburg (Magdeburg, 39106, P.O. Box 4120, Universitdsplatz 2), Brandenburg University of Applied Sciences (Brandeburg an der Havel, 14470 Magdeburger Strassse 50), scientific co-worker, PhD student, researcher on material sciences and thermal spraying. E-mail: aleksandar.oseev@ovgu.de.

Hirsch Soeren — Otto-von-Guericke University Magdeburg (Magdeburg O. Box 4120, Universitdsplatz 2), Brandenburg University of Applied Sciences (Brandeburg an der Havel, 14470 Magdeburger Strassse 50), professor, PhD, researcher on material sciences, thermal spraying and microsystem technologies. E-mail: Soeren.hirsch@fh-brandenburg.de.