

ПОКРИТТЯ ДЛЯ МЕДИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ, ОТРИМАНЕ МЕТОДОМ МІКРОПЛАЗМОВОГО НАПИЛЕННЯ СПЛАВУ Zr–Nb

С.Ю. Максимов¹, С.Г. Войнарович¹, С.М. Калюжний¹, О.М. Кислиця¹, І.С. Свірідова¹, Д.Л. Алонцева², R. Yamanoglu³

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: serge.voy@gmail.com

²Східно-Казахстанський технічний університет ім. Д. Серикбаєва. 070004, м. Усть-Каменогорськ, вул. Протозанова, 69, Казахстан.

³Department of Metallurgical and Materials Engineering, College of Engineering, Kocaeli University. 41380, Kocaeli, Turkey. E-mail: ryamanoglu@kocaeli.edu.tr

У роботі розглядається технологія мікроплазмового напилення зі сплаву Zr–Nb біосумісних покриттів та їх властивості. На поверхні пористого Zr–Nb покриття з найбільш розвиненим мікрорельєфом поверхні виявлено присутність як відкритих макропор розміром до 300 мкм, так і мікропор розміром до 10 мкм. Рентгенофазовий аналіз сформованих Zr–Nb покриттів показав наявність фаз α -твердого розчину Zr, оксиду (ZrO_2), нітриду (ZrN) і карбиду ($ZrNbC_2$). Були встановлені показники корозійної стійкості мікроплазмового Zr–Nb покриття та сплаву Ti6Al4V в розчині 0,9 % NaCl, що імітує середовище людського організму. Передбачається, що покриття зі сплаву Zr–Nb, отримані мікроплазмовим напиленням на поверхнях існуючих ендопротезів зі сплаву Ti6Al4V, дозволять у майбутньому підвищити стійкість до корозії та остеointegraцію між кісткою та імплантатом. Бібліогр. 26, табл. 2, рис. 5.

Ключові слова: мікроплазмове напилення, біосумісне покриття, сплав Zr–Nb, морфологія поверхні, міцність зчеплення, корозійна стійкість

Вступ. У даний час найбільше застосування у виробництві ортопедичних імплантатів має сплав на основі титану системи легування Ti6Al4V [1]. Проте біоінертність поверхні імплантатів зі сплаву Ti6Al4V негативно впливає на утворення функціонального зв'язку між імплантатом і кісткою [2]. Крім того, довготривала експлуатація імплантатів зі сплаву Ti6Al4V при тісному контакті з кістковими та м'якими оточуючими тканинами людини призводить до вивільнення легуючих елементів, таких як ванадій та алюміній, і прояви патологічних реакцій в організмі. Так, алюміній перешкоджає мінералізації кісток, що призводить до структурного дефіциту, а ванадій проявляє високу цитотоксичність і може викликати алергічні реакції [3].

Оскільки після імплантування поверхня імплантату першою взаємодіє з навколишньою живою тканиною, характеристики поверхні імплантату (такі як її топографія, гідрофільність, шорсткість та ін.) відіграють домінуючу роль як у взаємодії клітин з металевим імплантатом, так і в наступних процесах його остеointegraції [4].

Підвищити біосумісність існуючих імплантатів зі сплаву Ti6Al4V можливо завдяки модифікуванню їх поверхні з наданням відповідної функціональності. Таким чином, нанесення на поверхню

імплантату покриття є одним із важливих технологічних прийомів для надання поверхні хімічних і фізичних властивостей, які сприятимуть загальному підвищенню біосумісності всього імплантованого виробу. Серед методів, які активно досліджуються та знаходять розповсюдження при нанесенні біосумісних покриттів із порошків та дрітків, є мікроплазмове напилення (МПН) [5, 6].

У якості матеріалів для підвищення біосумісності імплантатів все частіше знаходять своє застосування сплави на основі цирконію завдяки таким унікальним властивостям, як: утворення внутрішнього кістковоподібного шару апатиту на їх поверхні в середовищі організму, меншу артефактність при діагностиці за допомогою магнітно-резонансної томографії через низьку магнітну сприйнятливості, а також їх чудову загальну біосумісність, високі механічні властивості та корозійну стійкість в біологічних рідинах живого організму [7, 8].

Крім хімічного складу покриття, на процес остеointegraції значний вплив має розвинений рельєф його поверхні, наявність і розмір відкритих пор у покритті [9].

У [10] наведено, що розмір пор більше 100 мкм необхідний для успішного процесу формування

Максимов С.Ю. – <https://orcid.org/0000-0002-5788-0753>, Войнарович С.Г. – <https://orcid.org/0000-0002-4329-9255>, Калюжний С.М. – <https://orcid.org/0000-0002-8132-3930>, Кислиця – О.М. <https://orcid.org/0000-0001-8894-4660>, Свірідова І.С. – <https://orcid.org/0009-0005-6302-3423>, Алонцева Д.Л. – <https://orcid.org/0000-0003-1472-0685>, Ridvan Yamanoglu – <https://orcid.org/0000-0002-4661-8215>

© С.Ю. Максимов, С.Г. Войнарович, С.М. Калюжний, О.М. Кислиця, І.С. Свірідова, Д.Л. Алонцева, R. Yamanoglu, 2024

кісткової тканини, тоді як рекомендований розмір пор повинен бути близько 300 мкм. Подібний розмір пор в діапазоні 200...400 мкм наведено в [11] як такий, що сприяє адгезії, міграції та проліферації остеобластів. Морфологія мікроструктури поверхні також сприяє умовам для адгезії на ній клітин. Встановлено, що мікромасштабна топографія має низку переваг. Так, мікронний розмір відкритих пор може покращити шорсткість і площу поверхні, а також збільшити контакт імплантату з кісткою. Цей ефект взаємодії між імплантатом та кісткою, як показують результати досліджень, здебільшого сприяє остеointegraції. Крім того, мікрорівнева топографія може блокувати та стабілізувати фібриновий потік, який може залучати остеопрогеніторні клітини для колонізації на межі між імплантатом і кісткою. Найголовніше, мікромасштабна топографія поверхні здатна покращити початкову адгезію та диференціацію клітин [12].

Так, В.Е. Лі підтверджує, що мікро- і наношорсткість контактуючої поверхні з кісткою працюють синергетично для підвищення ефективності остеointegraції ортопедичних імплантатів [13]. Результати гістологічних досліджень показують, що шорсткіший рельєф поверхні сприяє процесам остеointegraції [14].

К. Matsuzaka провів оцінку впливу поверхні імплантату на проліферацію остеобластоподібних клітин і показав, що клітини закріплюються на поверхнях у залежності від їх рельєфу, а переважна їх кількість спостерігалась на виступах понад 5 мкм [15].

Також у [16] вказано, що при збільшенні шорсткості поверхні покриття від $R_a = 3,7$ мкм до 56,1 мкм з'єднання титанового імплантату з кістковою тканиною підвищується в 4 рази (від $5,38 \pm 1,96$ до $21,63 \pm 2,51$ МПа відповідно).

У даний час рекомендована середня шорсткість поверхні для титанових ортопедичних імплантатів знаходиться в широкому діапазоні (0,07...100 мкм) [17], проте систематичне дослідження впливу шорсткості поверхні на біосумісність не проводилося. Автори [17] вказали оптимальний діапазон шорсткості поверхні ортопедичних імплантатів 20...25 мкм. Хоча зростання показника шорсткості й підвищувало адгезію та поліферацію клітин на поверхні зразків зі сплаву Ti13Nb13Zr в їх досліді, але вона також і збільшувала місця із концентрацією напружень, погіршуючи міцність на згин та сприяла утворенню тріщин. У [18] відзначається, що висока шорсткість $R_a = 118,19 \pm 9,06$ мкм поверхні ортопедичних титанових імплантатів може перешкоджати проліферації клітин. Передбачаєть-

ся, що зниження швидкості проліферації клітин на зразках-основах із підвищеною шорсткістю може бути результатом несприятливої біологічної реакції на підвищену взаємодію з титаном. Таким чином, погана остеointegraція титанових імплантатів може бути обумовлена впливом титана на навколишні тканини.

У літературних джерелах представлені різні підходи щодо вибору оптимального діапазону шорсткості поверхні ортопедичних імплантатів. Відповідно із застосуванням рекомендованих значень шорсткості в майбутньому необхідно буде дослідити отримані поверхні на біосумісність.

Метою даної роботи є дослідження елементного складу поверхні покриття, нанесеного методом мікроплазмового напилення дроту сплаву Zr-Nb на основу зі сплаву Ti6Al4V, її топографії, показника корозійної стійкості в середовищі, подібному до людського організму, та міцності зчеплення з основою.

Матеріали, обладнання та методики проведення експерименту. Формування покриттів сплаву Zr-Nb із дроту діаметром 0,3 мм проводили на комплексі обладнання для мікроплазмового напилення МПН-004 [19] на зразки зі сплаву Ti6Al4V.

Попередньо в результаті проведеного аналізу розрахованої швидкості подачі дроту зі сплаву Zr-Nb, необхідної кількості теплоти мікроплазмового струменя, практичного досвіду в отриманні біосумісних покриттів на установці МПН-004 були визначені граничні значення параметрів режиму МПН (табл. 1) для подальшого дослідження їхнього впливу на процес формування біосумісних покриттів зі сплаву Zr-Nb.

При визначенні граничних значень технологічних параметрів МПН було враховано, що при струмі нижче 16 А і витраті плазмоутворюючого газу менше 160 л/год теплових і газодинамічних характеристик струменя буде недостатньо для забезпечення процесу плавлення Zr-Nb дроту діаметром 0,3 мм зі стабільним його диспергування [19]. Тому критерії граничних значень параметрів режиму підбиралися також з урахуванням можливості забезпечення процесу як розпилення, так і формування покриття.

Рентгенофазові дослідження та хімічний аналіз проводили на дифрактометрі D8 ADVANCE

Таблиця 1. Граничні значення досліджуваних параметрів процесу МПН Zr-Nb покриттів

Параметри	max (+)	min (-)
Струм I , А	26	16
Витрата плазмоутворюючого газу $Q_{пл}$, л/год	240	160
Дистанція напилення H , мм	120	40
Швидкість подачі дроту $V_{др}$, м/хв	4,8	2,9

Bruker (Bruker, США). Покриття сканувалися при параметрах напруги 30 кВ і при збільшенні ×200.

Морфологію поверхні сформованих покриттів вивчали за допомогою аналізу отриманих зображень на Philips SEM515 при використанні датчиків BE+SE, напруги прискорення 20 кВ і струму нагріву електрода 40 мА.

Фотографії 3D профілів поверхонь покриттів були отримані за допомогою оптичного профілометра Huvitz HDS-2520 (Gyeonggi, Республіка Корея) з роздільною здатністю ±0,1 мкм при оптичному збільшенні ×5, ×20 і ×50. Площа сканування для кожного вимірювання обиралася випадковим чином, щоб забезпечити відтворюваність вимірювань, і становила приблизно 700×500 мкм². Параметри шорсткості по площі були обрані через те, що вони дають інформативніші значення, ніж параметри лінії.

Вивчення 3D топографії поверхні та параметру шорсткості поверхні покриттів по площі 2D карт було проведено за допомогою програмного забезпечення Mountains® 9 (Digital Surf, Безансон, Франція). Середнє арифметичне відхилення профілю шорсткості поверхні (S_a) покриттів було визначено в межах стандартного відхилення ± 0,1 мкм відповідно до ISO 25178-2:2021.

Корозійну стійкість покриттів на зразках розміром 20×15×2 мм було досліджено впродовж 1 год у концентрованому розчині 0,9 % NaCl із близькою концентрацією іонів до плазми крові людини. У конфігурації електричної схеми досліджувані зразки виступали як робочі електроди, тоді як електродом порівняння був платиновий електрод. Значення екстраполяції Тафеля були застосовані для визначення густини струму корозії ($I_{корр}$) і потенціалу корозії ($E_{корр}$). Поляризаційні криві отримували в розчині 0,9 % NaCl при 20 °С в діапазоні напруги –250...+250 мВ і швидкості сканування 1 мВ/с.

Таблиця 2. Хімічний склад поверхні Zr–Nb покриття, отриманого при параметрах МПН $I = 16$ А; $Q_{пл} = 160$ л/год; $H = 40$ мм; $V_{др} = 2,9$ м/хв

Область сканування	Вміст хімічних елементів, ат. %			
	Al	Ca	Zr	Nb
1	0,4	0,3	97,2 ± 0,9	2,1 ± 0,3
2	0,2	–	98,1 ± 0,8	1,7 ± 0,3
3	0,2	–	97,5 ± 0,8	2,3 ± 0,3
4	0,3	0,4 ± 0,1	97,5 ± 0,8	1,8 ± 0,3
5	0,2	–	97,7 ± 0,8	2,1 ± 0,3

Міцність зчеплення покриття з основою визначали, застосовуючи метод статичного одновісного розтягу згідно з ASTM C633-13:2021. Кількість досліджуваних зразків з покриттям була не менше 5 шт. Випробування на розтяг кожного комплекту склеєних збірок зразків проводили на універсальній механічній машині 2054 Р-5 (НПК ТехМаш) при однаковій швидкості навантаження 2 мм/хв.

Результати досліджень та їх обговорення. Дослідження хімічного складу поверхні Zr–Nb покриттів (табл. 2) показало, що вони подібні вихідному матеріалу, до складу якого входить Zr, середнє значення якого складає біля 97,6 ± 0,82 ат. % і Nb 2 ± 0,3 ат. %, що відповідає промислового цирконієвому сплаву марки КТЦ-125. Також фіксувалася незначна кількість Al і Ca, вміст яких становив менше 1 ат. %, що можна вважати домішками в складі сплаву Zr–Nb.

Рентгенофазові дослідження Zr–Nb дроту та поверхонь зразків із покриттям представлені у вигляді рентгенограм (рис. 1).

При порівнянні рентгенограм виявлено, що повне розплавлення в мікроплазмовому струмені Zr–Nb дроту та наступне охолодження диспергованих частинок на поверхні основи призводить до формування покриттів, що складаються із α-твер-

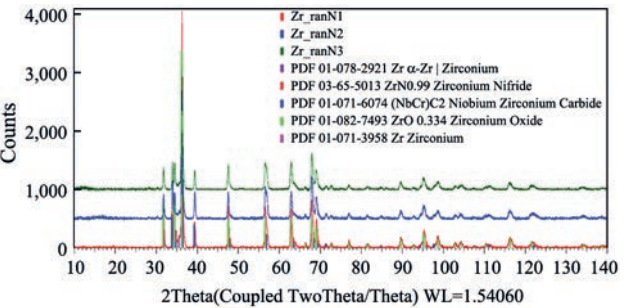


Рис. 1. Рентгенограма Zr–Nb покриттів при параметрах МПН: режим 1 – $I = 26$ А, $Q_{пл} = 240$ л/год, $H = 120$ мм, $V_{др} = 4,8$ м/хв; режим 2 – $I = 26$ А, $Q_{пл} = 160$ л/год, $H = 40$ мм, $V_{др} = 4,8$ м/хв; режим 3 – $I = 16$ А, $Q_{пл} = 160$ л/год, $H = 40$ мм, $V_{др} = 2,9$ м/хв

дого розчину Zr із присутністю включень: оксиду ZrO_2 , нітриду ZrN і карбіду $ZrNbC_2$.

Інтенсивність піків на рентгенограмі та подібність виявлених фаз від варіювання параметрів режиму МПН не змінюється і спостерігається на всіх зразках із покриттям. За вмістом включень у покритті переважає фаза ZrO_2 , яка в подальшому буде виступати як інгібітор швидкості розчинення покриття при контакті з оточуючими рідинами людського організму. Виявлена фаза ZrN свідчить про насиченість азотом розпиленних частинок при русі в мікроплазмовому струмені за температур 670 К. Це вказує на те, що захисту у вигляді обдуву струменем технологічного газу аргону мікроплазмового потоку із розпиленними частинками Zr недостатньо для ефективного відокремлення їх від атмосферних газів при формуванні покриттів. Присутні включення $ZrNbC_2$ у біосумісних покриттях можуть посприяти підвищенню твердості даних покриттів, але в той же час знизити їх пластичність і міцність зчеплення з основою, як і включення оксидів і нітрідів.

Відомо, що як на розмір і вміст пор в об'ємі структури Zr–Nb покриттів, так і на мікрорельєф їх поверхневих шарів впливають стан і деформації диспергованих частинок, які формують покриття, що в свою чергу визначається параметрами режиму МПН [20]. Вміст об'ємної пористості в структурі Zr–Nb покриттів знаходився в межах значень $(2,8 \pm 0,1) \dots (20,3 \pm 2,0) \%$, тоді як найбільший вміст об'ємної пористості в Zr–Nb покритті формувалася на режимі із параметрами $I = 16$ А; $Q_{пл} = 160$ л/год; $H = 40$ мм; $V_{др} = 2,9$ м/хв [20].

Дослідження морфології поверхонь Zr–Nb покриттів (рис. 2.) продемонструвало, що вона характеризується неоднорідністю з безліччю поверхневих розгалужень у вигляді впадин і виступів та відкритих макропор розміром до 300 ± 50 мкм. Завдяки диспергованим частинкам, котрі були повністю розплавлені, формувалися Zr–Nb покриття із дископодібних сплетів. Через наявність залиш-

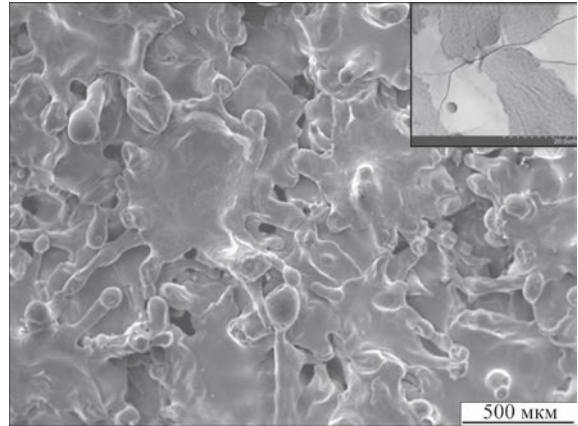


Рис. 2. СЕМ морфологія поверхні Zr–Nb покриття, отримана при параметрах МПН $I = 16$ А; $Q_{пл} = 160$ л/год; $H = 40$ мм; $V_{др} = 2,9$ м/хв

кового напруження в сплечах поверхня Zr–Nb покриттів мала мікротріщини, які утворювалися через швидкі процеси теплообміну та охолодження. Утворені тріщини призводять до релаксації напружень, що виникають у покритті, у той час як сама пористість може бути способом для зниження модуля пружності покриття та наближення його до кісткового, але вона також є небезпечним фактором, який посилює процес деструкції на межі розділу покриття та основи [21].

Поверхні Zr–Nb покриттів з найбільш вираженим мікрорельєфом мали шорсткість $S_a = 17 \pm 0,1$ мкм (рис. 3).

Подібний показник шорсткості поверхні, який сприяє процесам остеоінтеграції, було отримано в [22] для біосумісного титанового покриття.

Дослідження морфології поверхонь Zr–Nb покриттів виявили не тільки відкриті макропори розміром до 300 мкм, а й також мікропори розміром до 10 мкм, які знаходилися на вершинах виступів покриття, що утворені із частково деформованих диспергованих частинок з Zr–Nb дроту (рис. 4).

Отримані результати виявленої шорсткості та пористості, згідно з літературними даними, дозволять забезпечити підвищення біосумісності поверхні по-

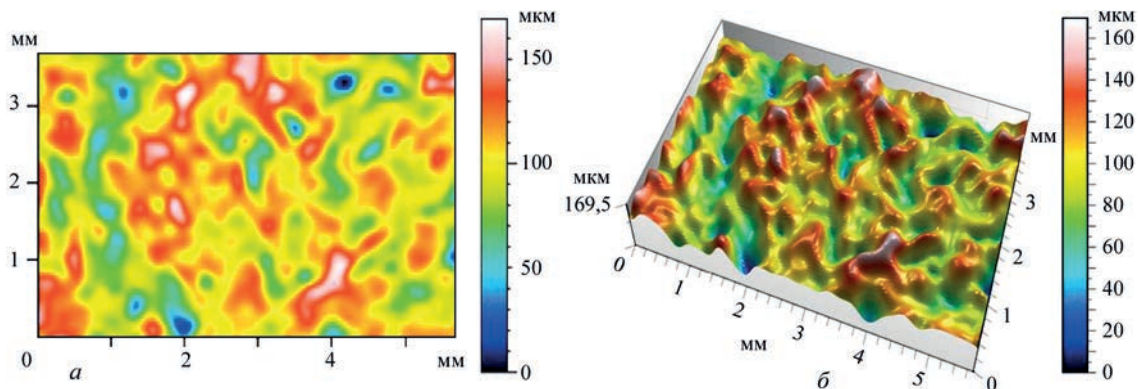


Рис. 3. 2D (а) і 3D (б) топографія мікрорельєфу поверхні Zr–Nb покриття, отриманого при параметрах МПН $I = 16$ А; $Q_{пл} = 160$ л/год; $H = 40$ мм; $V_{др} = 2,9$ м/хв

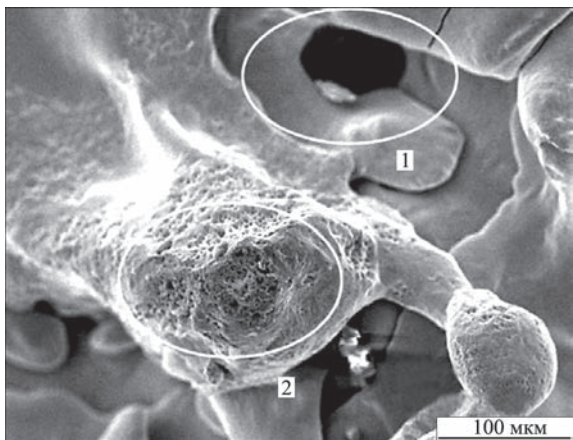


Рис. 4. Морфологія поверхні із макро- (1), мікро- (2) порами Zr-Nb покриття, сформованого при параметрах МПН $I = 16$ А; $Q_{пл} = 160$ л/год; $H = 40$ мм; $V_{др} = 2,9$ м/хв

криття та міцніше з'єднання кістка-імплантат завдяки наявності місць для закріплення кісткового матриксу та прискорення процесу остеоінтеграції [23].

Проведені дослідження міцності зчеплення покриттів зі сплаву Zr-Nb, нанесених на поверхню зразків зі сплаву Ti6Al4V, показали, що її середнє значення для покриттів завтовшки 300 ± 10 мкм із вмістом об'ємних пор $20,3 \pm 2,0$ % склало $26 \pm 2,1$ МПа. Оскільки на сьогодні немає стандарту, який визначає необхідну величину міцності зчеплення біосумісних Zr-Nb покриттів із пористою структурою з поверхнею імплантатів, то їх порівняння було виконано згідно із встановленою вимогою в міжнародному стандарті якості ISO 13179-1:2021 для пористих титанових покриттів, отриманих плазмовим напиленням на поверхні зі сплаву Ti6Al4V. Відповідно до вимоги ISO 13179-1:2021 середнє значення міцності зчеплення біосумісного покриття на відрив має становити понад 22 МПа. Тому встановлене зчеплення $26 \pm 2,1$ МПа, що характеризує міцність зчеплення Zr-Nb покриття з основою зі сплаву Ti6Al4V, задовольняє вимогам ISO 13179-1:2021.

Результати досліджень корозійної стійкості Zr-Nb покриття, отриманого методом МПН та зі сплаву Ti6Al4V основи після газоабразивної обробки, представлені у вигляді поляризаційних діаграм (рис. 5).

Із аналізу поляризаційних кривих було виявлено, що плато потенціалу корозії Zr-Nb покриття було біля 216 мВ і знаходилося в більш позитивній області значень, ніж для основи зі сплаву Ti6Al4V, яке становило 310 мВ. Таким чином, корозійна стійкість зразка з Zr-Nb покриттям була вища порівняно зі сплавом Ti6Al4V, що пояснюється наявністю захисного поверхневого оксидного шару ZrO_2 , який знижує швидкість корозії шляхом мінімізації вивільнення іонів у біосередовище та сприяє процесу остеоінтеграції. На основі цих характеристик цирконій та його сплави були запропоновані як кандидати для постійних імплантатів [24].

Також підвищеному механізму корозійної стійкості сприяє плівка оксиду ніобію (Nb_2O_5), яка формується по границях кристалів двооксиду цирконію та сприяє «заліковуванню» дефектів захисної оксидної плівки цирконію [25].

Для всіх досліджуваних зразків Zr-Nb покриття і зразків основи зі сплаву Ti6Al4V анодний нахил кривої був подібним до катодного нахилу кривої на поляризаційній діаграмі, що свідчить про те, що кінетика перенесу електронів як для анодної, так і для катодної складової є однаковою для обох випадків. Менший показник густини струму корозії на зразках з Zr-Nb покриттям (рис. 5, а) вказує на значно нижчу швидкість протікання процесу корозії, що підтверджує кращу ефективність захисту поверхневого шару оксидною плівкою ZrO_2 . Аналогічні результати наведені в [26] на прикладі захисту поверхонь магнієвих сплавів від корозії в середовищі людського організму, де оксидна плівка ZrO_2 визнана ефективнішою, ніж TiO_2 .

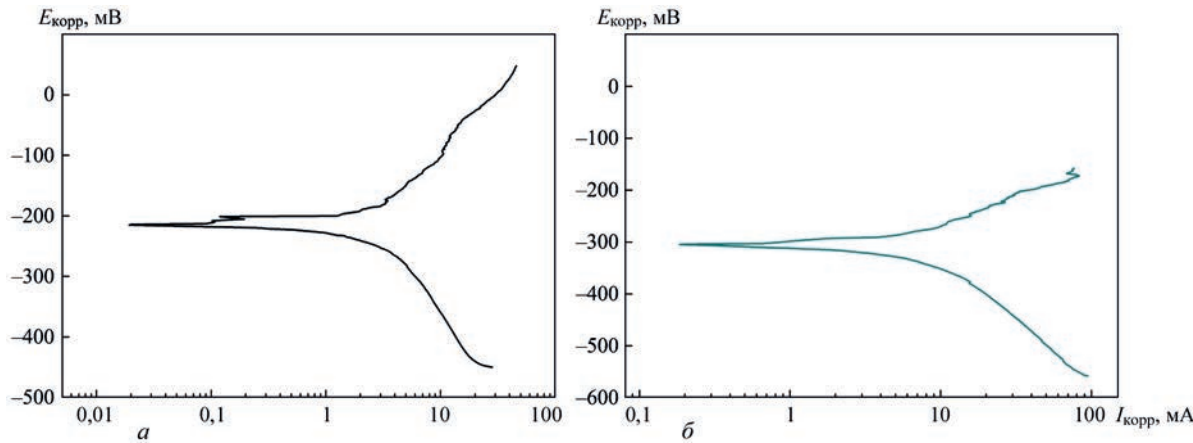


Рис. 5. Поляризаційні діаграми залежності анодної густини струму корозії зразків з Zr-Nb покриттям (а) та зразків основи зі сплаву Ti6Al4V (б)

З отриманих результатів корозійної поведінки досліджуваних зразків та їх аналізу було встановлено, що біосумісні Zr–Nb покриття, отримані методом МПН, дозволяють значно ефективніше протистояти корозії в біологічних розчинах і підвищити корозійну стійкість сплаву Ti6Al4V, який в теперішній час найбільш поширено використовується при виготовленні імплантатів.

Висновки

1. Визначено, що, застосовуючи метод мікроплазмового напilenня на режимі з параметрами $I = 16$ А, $Q_{\text{пл}} = 160$ л/год, $H = 40$ мм, $V_{\text{др}} = 2,9$ м/хв, забезпечується формування Zr–Nb покриття з найбільш розвиненим мікрорельєфом із шорсткістю $S_a = 17 \pm 0,1$ мкм. Крім того, на поверхні пористого Zr–Nb покриття виявлено присутність як макропор розміром до 300 мкм, так і мікропор розміром до 10 мкм.

2. Рентенофазові дослідження Zr–Nb покриттів показали, що вони складаються із α -твердого розчину Zr із присутністю включень: оксиду (ZrO_2 – переважаюча кількість), нітриду (ZrN), карбіду (ZrNbC_2).

3. Отримані показники корозійної стійкості зразків покриття із Zr–Nb сплаву в розчині 0,9 % NaCl показали, що плато потенціалу корозії покриття знаходилося в позитивнішій області значень, ніж для зразків із Ti6Al4V сплаву, що передбачає утворення пасивуючого шару, який є захисним бар'єром від корозії. Менший показник густини струму корозії на зразках Zr–Nb покриття свідчить про їх вищу електрохімічну стійкість до корозії і вказує на значно нижчу швидкість протікання процесу корозії, що підтверджує кращу ефективність захисту поверхневого шару оксидною плівкою ZrO_2 .

4. У результаті проведених досліджень міцності зчеплення Zr–Nb покриттів завтовшки 300 ± 10 мкм із пористою структурою (вміст пор становив $20,3 \pm 2,0$ % в об'ємі покриття) з поверхнею зразків із Ti6Al4V сплаву отримано середнє значення міцності зчеплення $26 \pm 2,1$ МПа, що задовольняє вимогам ISO 13179-1:2021 (понад 22 МПа) та дозволяє використовувати їх відповідно до вимог біосумісних титанових покриттів на поверхнях імплантатів.

Опубліковані результати отримані в рамках реалізації проекту № 183/0070 від 01.08.2024 «Розробка інноваційних біосумісних антибактеріальних покриттів та технології їх нанесення на ортопедичні імплантати для застосування при лікуванні травм у військовослужбовців та цивільних громадян» за грантової підтрим-

ки Національного фонду досліджень України в рамках конкурсу «Наука для зміцнення обороноздатності України».

Список літератури/References

1. Abd-Elaziem, W., Darwish, M.A., Hamada, A., Daoush, W.M. (2024) Titanium-based alloys and composites for orthopaedic implants applications: A comprehensive review. *Materials & Design*, **241**, 112850. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112850>
2. Quinn, J., McFadden, R., Chan, C.-W., Carson, L. (2020) Titanium for orthopaedic applications: An overview of surface modification to improve biocompatibility and prevent bacterial biofilm formation. *Science*, **23(11)**, 101745. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101745>
3. Tepla, T., Pleshakov, E., Sieniawski, J., Bohun, L. (2022) Causes of degradation of titanium dental implants. *Ukrainian J. of Mechanical Engineering and Mater. Sci.*, **8(4)**, 31–40. DOI: <https://doi.org/10.23939/ujmms2022.04.031>
4. Wang, H., Liu, J., Wang, C. et al. (2020) The synergistic effect of 3D-printed microscale roughness surface and nanoscale feature on enhancing osteogenic differentiation and rapid osseointegration. *J. of Mater. Sci. & Technology*, **63**, 18–26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.12.030>
5. Alontseva, D.L., Ghassemieh, E., Voinarovych, S. et al. (2019) Characterisation of the microplasma spraying of biocompatible coating of titanium. *J. of Microscopy*, **279(3)**, 148–157. DOI: <https://doi.org/10.1111/jmi.12849>
6. Woźniak, A., Staszuk, M., Reimann, L. et al. (2021) The influence of plasma-sprayed coatings on surface properties and corrosion resistance of 316L stainless steel for possible implant application. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, **21(4)**, 148. DOI: <https://doi.org/10.1007/s43452-021-00297-1>
7. Mehjabeen, A., Song, T., Xu, W. et al. (2018) Zirconium alloys for orthopaedic and dental applications. *Advanced Engineering Materials*, **20(9)**, 1800207. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.201800207>
8. Zhou, F.Y., Wang, B.L., Qiu, K.J. et al. (2012) Microstructure, mechanical property, corrosion behavior, and in vitro biocompatibility of Zr–Mo alloys. *J. of Biomedical Materials Research Pt B: Applied Biomaterials*, **101B(2)**, 237–246. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.32833>
9. Stich, T., Alagboso, F., Křenek, T. et al. (2021) Implant-bone-interface: reviewing the impact of titanium surface modifications on osteogenic processes in vitro and in vivo. *Bioengineering & Translational Medicine*, **7**, e10239. DOI: <https://doi.org/10.1002/btm2.10239>
10. Cheikh, K., Laurent, C., Ganghoffer, J.F. (2022) An advanced method to design graded cylindrical scaffolds with versatile effective cross-sectional mechanical properties. *J. of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **125**, 104887. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104887>
11. Wang, R., Ni, S., Ma, L., Li, M. (2022) Porous construction and surface modification of titanium-based materials for osteogenesis: A review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, **10**, 973297. DOI: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.973297>
12. Wang, H., Liu, J., Wang, C. et al. (2020) The synergistic effect of 3D-printed microscale roughness surface and nanoscale feature on enhancing osteogenic differentiation and rapid osseointegration. *J. of Mater. Sci. & Technol.*, **63**, 18–26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.12.030>
13. Li, B.E., Li, Y., Min, Y. et al. (2015) Synergistic effects of hierarchical hybrid micro/nanostructures on the biological properties of titanium orthopaedic implants. *RSC Advances*, **5(61)**, 49552–49558. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ra05821j>
14. Cheng, B., Niu, Q., Cui, Y. et al. (2017) Effects of different hierarchical hybrid micro/nanostructure surfaces on implant osseointegration. *Clinical Implant Dentistry and Related Research*, **19(3)**, 539–548. DOI: <https://doi.org/10.1111/cid.12471>
15. Matsuzaka, K., Frank Walboomers, X., Yoshinari, M. et al. (2003) The attachment and growth behavior of osteoblast-like cells on microtextured surfaces. *Biomaterials*, **24(16)**, 2711–2719. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00085-1](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00085-1)

16. Nakashima, Y., Hayashi, K., Inadome, T. et al. (1997) Hydroxyapatite-coating on titanium arc sprayed titanium implants. *J. of Biomedical Materials Research*, 35(3), 287–298. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(19970605\)35:3%3C287::aid-jbm3%3E3.0.co;2-d](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(19970605)35:3%3C287::aid-jbm3%3E3.0.co;2-d)
17. Jahani, B. (2021). The effects of surface roughness on the functionality of Ti13Nb13Zr orthopedic implants. *Biomedical J. of Scientific & Technical Research*, 38(1), 30058–30067. DOI: <https://doi.org/10.26717/bjstr.2021.38.006104>
18. Lewallen, E.A., Trousdale, W.H., Thaler, R. et al. (2021) Surface roughness of titanium orthopaedic implants alters the biological phenotype of human mesenchymal stromal cells. *Tissue Engineering Pt A*, 27, 1503–1516. DOI: <https://doi.org/10.1089/ten.tea.2020.0369>
19. Borisov, Yu.S., Kisilitsa, A.N., Vojnarovich, S.G. (2006) Peculiarities of the process of microplasma wire spraying. *The Paton Welding J.*, 4, 21–25.
20. Voinarovych, S.G., Alontseva, D.L., Kyslytsia, O.N. et al. (2021) Fabrication and characterization of Zr microplasma sprayed coatings for medical applications. *Advances in Mater. Sci.*, 21(2), 93–105. DOI: <https://doi.org/10.2478/adms-2021-0013>
21. Fousova, M., Vojtech, D., Jablonska, E. et al. (2017) Novel approach in the use of plasma spray: Preparation of bulk titanium for bone augmentations. *Materials*, 10(9), 987. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10090987>
22. Alontseva, D., Ghassemieh, E., Voinarovych, S. et al. (2020) Manufacturing and characterisation of robot assisted microplasma multilayer coating of titanium implants: biocompatible coatings for medical implants with improved density and crystallinity. *Johnson Matthey Technology Review*, 64(2), 180–191. DOI: <https://doi.org/10.1595/205651320x15737283268284>
23. Cheikh, K., Laurent, C., Ganghoffer, J.F. (2022) An advanced method to design graded cylindrical scaffolds with versatile effective cross-sectional mechanical properties. *J. of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 125, 104887. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104887>
24. Rosalbino, F., Macciò, D., Scavino, G. (2023) Corrosion behaviour of Zr–Ag alloys for dental implant application. *Mater. Sci. and Applications*, 14(11), 501–514. DOI: <https://doi.org/10.4236/msa.2023.1411033>
25. Кириченко В.Г. (2015). *Ядерно-физическое материаловедение сплавов атомной энергетики*. Глава 1. Харьков, ХНУ им. В.Н. Каразина.
26. Kirichenko, V.G. (2015) *Nuclear physics of metal sciences of power engineering alloys*. Chapt. 1, Kharkiv, KhNU [in Russian].
26. Peron, M., Bertolini, R., Cogo, S. (2022) On the corrosion, stress corrosion and cytocompatibility performances of ALD TiO₂ and ZrO₂ coated magnesium alloys. *J. of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 125, 104945. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104945>

COATING FOR MEDICAL APPLICATION PRODUCED BY MICROPLASMA
SPRAYING FROM Zr-Nb ALLOY

S.Yu. Maksymov¹, S.G. Voinarovych¹, S.N. Kaliuzhnyi¹, O.N. Kyslytsia¹, I.S. Sviridova¹,
D.L. Alontseva², R.Yamanoglu³

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail: serge.voy@ gmail.com

²D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University. 69 Protosanov Str., 070004, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan.

³Department of Metallurgical and Materials Engineering, College of Engineering, Kocaeli University, Kocaeli 41380, Turkey.

E-mail: rvamanoglu@kocaeli.edu.tr

The work deals with the technology of microplasma spraying of biocompatible coatings from Zr-Nb alloy and their properties. On the surface of the porous Zr-Nb coating with the most developed surface microrelief, the presence of both open macropores of up to 300 μm in size and micropores of up to 10 μm in size was revealed. The X-ray phase analysis of the formed Zr-Nb coatings showed the presence of phases of α -solid solution of Zr, oxide (ZrO_2), nitride (ZrN) and carbide (ZrNbC_2). The corrosion resistance of the microplasma Zr-Nb coating and Ti6Al4V alloy in a solution of 0.9 % NaCl, which simulates the environment of the human body, was determined. It is assumed that the Zr-Nb alloy coatings produced by microplasma spraying on the surfaces of existing Ti6Al4V endoprostheses will allow for future improvement of corrosion resistance and osseointegration between the bone and the implant. 26 Ref., 2 Tabl., 5 Fig.

Keywords: microplasma spraying, biocompatible coating, Zr-Nb alloy, surface morphology, adhesion strength, corrosion resistance

Отримано 09.09.2024

Отримано у переглянutoму вигляді 29.10.2024

Прийнято 13.12.2024

ПЕРЕДПЛАТА 2025

Журнали	Вартість передплати на друковані версії журналів*, грн.				
	місяць	два місяця	квартал	півроку	рік
«Автоматичне зварювання», видається з 1948 р., 6 випусків на рік. ISSN 3041-2374 (Print). ISSN 3041-234X (Online). Передплатний індекс 70031	–	300	–	900	1800
«Сучасна електрометалургія», видається з 1975 р., 4 випуски на рік. ISSN 3041-238 (Print). ISSN 3041-2331 (Online). Передплатний індекс 70693	–	–	300	600	1200
«Технічна діагностика та неруйнівний контроль», видається з 1989 р., 4 випуски на рік. ISSN 3041-2366 (Print). ISSN 3041-2358 (Online). Передплатний індекс 74475	–	–	300	600	1200
«The Paton Welding Journal»**, видається з 2000 р., 12 випусків на рік. ISSN 0957-798X (Print). ISSN 3041-2293 (Online). Передплатний індекс 21971.	600	1200	1800	3600	7200

*Вартість з урахуванням доставки рекомендованою бандероллю.

** Журнал «The Paton Welding Journal» містить статті, отримані від авторів з усього світу і вибірково переклади на англійську мову статей з журналів «Автоматичне зварювання», «Сучасна електрометалургія», «Технічна діагностика та неруйнівний контроль».

Передплату на журнали можна оформити по каталогах передплатних агентцій «УКРПОШТА», «Прес Центр», «Меркурій» та у видавництві. Передплата через видавництво з любого місяця на любой термін, в т.ч. на попередні періоди та окремі статті, починаючи з першого року видання. *Передплата на електронну версію журналіве.* Вартість передплати на електронну версію журналів дорівнює вартості передплати на друковану версію. Випуски журналу надсилаються електронною поштою у форматі pdf.

На сайті видавництва у 2024 р. доступні для вільного копіювання випуски журналів з 2007 по 2023 рр.

Адреса видавництва

Міжнародна Асоціація «Зварювання»

03150, Україна, Київ, вул. Казимира Малевича, 11. Тел.: (38044) 205-23-90

E-mail: journal@paton.kiev.ua; www.patonpublishinghouse.com