

Закономірності формування біосумісних захисних покриттів на титанових та залізних сплавах для штучних протезів та медичного інструменту.

Закономерности формирования биосовместимых защитных покрытий на титановых и железных сплавах для искусственных протезов и медицинского инструмента.

Formation regularities of the biocompatible coatings on titanium and iron alloys for artificial limbs and medical instruments.

- 1. Номер державної реєстрації, номер реєстрації в університеті - 0109U000455**
- 2. Науковий керівник (вчений ступінь, звання) - д.ф-м.н., член-кор. НАН України, проф. Сидоренко С.І., Сидоренко С.И., Sidorenko S.I.**
- 3. Суть розробки, основні результати.**

(укр.)

Встановлено закономірності структурно-фазових перетворень при формуванні біосумісних захисних покриттів методами комплексної високоенергетичної обробки, що дозволяє свідомо керувати процесами їх створення, а також комплексом експлуатаційних властивостей. Важливою характеристикою біосумісних покриттів є їх міцний зв'язок з основою, що забезпечує довговічність існування імплантатів в організмі людини. Висока адгезійна міцність забезпечується за рахунок висхідної дифузії легуючого елемента – алюмінію (основи покриття) з об'єму зразка, де він знаходиться у твердому розчині, до поверхні, де він утворює тонкий перехідний шар міцно зв'язаний з кристалічною ґраткою матеріалу основи. Наступне окислення призводить до формування покриття з окису алюмінію (Al_2O_3) яке теж має міцний зв'язок з основою. Процес висхідної дифузії відбувається назустріч потоку радіаційних дефектів – вакансій, які виникають на поверхні при бомбардуванні її іонами інертного газу (аргону) і переміщуються вглиб зразка. В якості зразків використані модельні сплави титану з алюмінієм.

Встановлені параметри та розроблені схеми пристроїв для проведення режимів іонно-плазмової обробки, які забезпечують бомбардування поверхні іонами в заданому інтервалі енергій, необхідному для створення радіаційних дефектів, який не приводить до розпилення поверхневих атомів.

Розроблені комплексні методи формування біосумісних покриттів на основі окису алюмінію при імпульсному високоенергетичному впливі – електроіскровому легуванні та лазерній хіміко-термічній обробці сплаву титану ВТ1-0, який використовують для виготовлення імплантатів. Досліджено також процеси формування біосумісних покриттів на основі окислів цирконію. Висока адгезійна міцність таких покриттів зумовлена тим, що при обробці відбуваються мікрометалургійні процеси в результаті яких відбувається сплавлення матеріалу покриття і матеріалу основи. Визначені оптимальні параметри комплексної обробки – електроіскрового легування та лазерного опромінення, що призводить до підвищення мікротвердості та зносостійкості біосумісних покриттів.

На основі проведеного дослідження запропонована якісна модель структурно-фазових перетворень, що відбуваються при екстремальних умовах імпульсної високоенергетичної електроіскрової та лазерної хіміко-термічної обробки в насичувальних середовищах.

(рос.)

Определены закономерности структурно-фазовых преобразований при формировании биосовместимых защитных покрытий методами комплексной высокоэнергетической обработки, что позволяет сознательно управлять процессами их создания, а также комплексом эксплуатационных свойств. Важной характеристикой биосовместимых покрытий является их прочная связь с основой, обеспечивающей долговечность существования имплантатов в организме человека. Высокая адгезионная прочность обеспечивается за счет восходящей диффузии легирующего элемента – алюминия (основы покрытия) из объема образца, где он находится в твердом растворе, к поверхности, где он образует тонкий переходный слой прочно связанный с кристаллической решеткой материала основы. Последующее окисление приводит к формированию покрытия из окиси алюминия

(Al₂O₃) которое тоже имеет прочную связь с основой. Процесс восходящей диффузии происходит навстречу потоку радиационных дефектов – вакансий, возникающих на поверхности при бомбардировке её ионами инертного газа (аргона) и перемещающихся вглубь образца. В качестве образцов использованы модельные сплавы титана с алюминием.

Установлены параметры и разработаны схемы устройств для проведения режимов ионно-плазменной обработки для обеспечения бомбардировки поверхности ионами в заданном интервале энергий, который необходим для создания радиационных дефектов, и не приводит к распылению поверхностных атомов.

Разработаны комплексные методы формирования биосовместимых покрытий на основе окиси алюминия при импульсном высокоэнергетическом воздействии – электроискрового легирования и лазерной химико-термической обработки сплава титана VT1-0, который используют для изготовления имплантатов. Исследованы процессы формирования биосовместимых покрытий на основе оксидов циркония. Высокая адгезионная прочность таких покрытий обусловлена тем, что при обработке происходят микрометаллургические процессы, в результате которых происходит сплавление материала покрытия и материала основы. Определены оптимальные параметры комплексной обработки – электроискрового легирования и лазерного облучения, что приводит к повышению микротвердости и износостойкости биосовместимых покрытий.

На основе проведенного исследования предложена качественная модель структурно-фазовых превращений, происходящих при экстремальных условиях импульсной высокоэнергетической электроискровой и лазерной химико-термической обработки в насыщающих средах.

(англ.)

Regularities of structural phase transition at the formation of biocompatible protective coating by complex high-energy treatment were determined. This could consciously control the processes of their creation as well as a set of performance properties. An important characteristic of biocompatible coatings is their strong connection with the base that ensures long-term strength of implants in the human body. High adhesion strength is provided by the ascending diffusion of the alloying element, aluminum (base coat) of the sample volume, where it is in solid solution to the surface where it forms a thin transition layer strongly bound to the crystal lattice of the material base. The next oxidation leads to the formation of coatings on aluminum oxide (Al₂O₃), which also has a strong connection with the base. The process of rising diffusion occurs toward the flow of radiation defects-vacancies that arise on the surface bombarded by ions of inert gas (argon) and moved deep into the sample. Model alloys of titanium with aluminum were used as the samples.

Installed options and schemes developed devices for ion-plasma processing modes that provide the surface bombardment by ions in the given range of energies required for the creation of radiation defects and which do not lead to sputtering of surface atoms.

Developed complex methods of biocompatible coatings based on aluminum oxide at the pulsed high-energy treatment – electro-spark alloying and laser chemical-heat treatment of titanium alloy VT1-0, which is used for the manufacture of implants. Also investigated formation of biocompatible coatings based on zirconium oxide. High adhesion strength of coatings due to the fact that the processing occur micro metallurgy processes in which fusion occurs coating material and material basis. The optimum parameters of the complex process – electro-spark alloying and laser irradiation that leads to an increase of microhardness and wear resistance biocompatible coatings.

On the basis of the study suggested a qualitative model of structural phase transitions occurring under extreme conditions of pulsed high-energy electro-spark and laser chemical-heat treatment in saturating media.

4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.

Патент України на корисну модель № 43637. Пристрій для нанесення захисних покриттів у вакуумі / Лобанов В.І., Курило Н.А. – опубл. 25 серпня 2009 р.

5. Порівняння зі світовими аналогами.

Результати відповідають світовому рівню. Методика формування захисних біосумісних покриттів з використанням ефекту висхідної дифузії атомів алюмінію, розчинених в титановому сплаві, на поверхню під дією іонного бомбардування та високоенергетичної електроіскрової і лазерної обробки не має аналогів в світовій практиці.

6. Економічна привабливість для просування на ринок

Застосування розроблених методик структурно-фазових перетворень, що відбуваються при екстремальних умовах імпульсної високоенергетичної електроіскрової, іонно-плазмової та лазерної хіміко-термічної обробки в насичувальних середовищах, дозволяє розробити сучасні високоефективні технології формування захисних біосумісних покриттів з високими експлуатаційними характеристиками:

- збільшення мікротвердості від 400 до 600 % (в залежності типу та параметрів обробки);
- збільшення адгезії біосумісних покриттів у 1,5 – 2 рази;
- інтенсифікація процесу обробки (тривалість обробки зменшується в 2 – 2,5 рази);
- збільшення зносостійкості до 2,5 разів.

7. Потенційні користувачі (галузі, міністерства, підприємства, організації).

Встановлені в роботі фізичні закономірності та отримані наукові результати є важливими у практичному аспекті при розробці наукових основ створення біосумісних покриттів та способів їх нанесення з метою впровадження у виробництво для виготовлення штучних протезів, імплантатів в стоматології, медичного інструменту, тощо.

Результати, отримані за даною тематикою, можуть застосовуватися на науково-виробничих та науково-дослідних підприємствах, що займаються розробкою матеріалів для медицини.

Можливі користувачі: компанія «Вітадент ЛТД» (м. Запоріжжя); ООО «Інпрайд» (м. Запоріжжя); Центр стоматологічного вживлення та протезування «ММ» (м. Львів); Всеросійський науково-дослідний проектний інститут медичних інструментів (м. Казань) та інші.

8. Стан готовності розробки

Встановлені оптимальні параметри іонно-плазмової обробки сплавів титану та заліза, які забезпечують формування біосумісних покриттів з високою адгезією до основи; відпрацьовані режими комплексної обробки – електроіскрового легування та лазерного опромінення, що призводить до підвищення мікротвердості та зносостійкості захисних біосумісних покриттів; розроблені практичні рекомендації щодо використання високоенергетичних методів зміцнення виробів медичного призначення

9. Існуючі результати впровадження

Результати роботи впроваджено у лекційний курс «Основи техніки фізичного експерименту» (розділ «Високоенергетичні методи отримання захисних біосумісних покриттів» та 3 лабораторні роботи: «Вакуумна іонно-плазмова обробка сплавів заліза та титану», «Електроіскрове легування сталей перехідними карбідоутворюючими елементами»; «Лазерна хіміко-термічна обробка сплавів заліза та титану»).

Запланована співпраця з Варшавським університетом технологій зі створення біосумісних покриттів на сплавах титану.

За матеріалами роботи виконується кандидатська дисертація «Формування зносостійких біосумісних покриттів на титанових сплавах методами електроіскрової та лазерної високоенергетичної обробки» (аспірант Смоліна І.В., науковий керівник доц., к.т.н. Іващенко Є.В.).

Підготовлені глави докторської дисертації «Вплив карбідоутворюючих елементів на формування зміцненого шару при насиченні вуглецем та азотом сплавів заліза та титану методами імпульсної високоенергетичної обробки» (к.т.н, доц. Є.В. Іващенко, науковий консультант д.ф.-м.н., проф. С.І. Сидоренко) та двох кандидатських дисертацій «Формування структури в сплавах заліза з хромом та титаном при лазерній хіміко-термічній обробці в

реакційно активних середовищах» (м.н.с. Франчік Н.В., науковий керівник доц., к.т.н. Іващенко Є.В.); «Модифікування приповерхневої зони сплавів заліза шляхом електроіскрового легування цирконієм, титаном, хромом та хіміко-термічної обробки» (інж. Г.Г. Лобачова, науковий керівник к.т.н, доц. Є.В. Іващенко).

10. Назва підрозділу, телефон, e-mail.

НТУУ «КПІ», інженерно-фізичний факультет, кафедра фізики металів, тел. (044) 454-91-99, 236-09-92, 454-97-74; e-mail: sidorenko@kpi.ua; ivashchenko@kpm.kpi.ua

11. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання: (монографії, підручники, посібники, наукові статті, дисертації, інші публікації).

Статті:

1. К.М. Храновська, В.Ф. Мазанко, Є.В. Іващенко. Елементний склад поверхні мідної та сталеві підкладок після електроіскрового легування графітом // Доповіді НАНУ, 2009. - № 10. – С. 104 – 107. (4 сторінки; друк. арк. 0,2)
2. N. Marchenko, A. Khodakivskiy. Influence of laser irradiation on the process saturation by nitrogen and carbon of alloys of iron // Proceeding 4 th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young scientists towards the challenges of modern technology " Warsaw University of Technology, -20098. – P. 401-404. (4 сторінки; друк. арк. 0,2)
3. Є.В. Іващенко, Г.Г. Лобачова, В.Ф. Мазанко. Формування зміцнених поверхневих шарів на залізі пошаровим електроіскровим легуванням. Збірник статей «Проблеми тертя та зношування» №52 с. 215-221., 2009 р. (7 сторінки; друк. арк. 0,35)
4. Є.В. Іващенко, Н.В. Франчік, А.С. Хомаківський. Структура дифузійних шарів сплавів заліза після лазерної обробки в насичуючих середовищах // Металознавство та обробка металів.-2009. №4. с. 19-23. (5 сторінки; друк. арк. 0,25)
5. Є.В. Іващенко, В.Ф. Мазанко. Формування зміцнених поверхневих шарів на залізі пошаровим електроіскровим легуванням // Проблеми тертя та зношування, 2010. - № 52. С. 210 – 215. 6 с
6. Є.В. Іващенко, Г.Г. Лобачова, В.Ф. Мазанко. Формування поверхневого зміцненого шару при хіміко-термічній обробці, поєднаній з електроіскровим легуванням // Металознавство та обробка металів, 2010. - № 1. С. 39 – 42. 4 с
7. Є.В. Іващенко, Г.Г. Лобачова, Л.Ф. Яценко, В.Ф. Мазанко. Вплив хромового аноду на формування поверхневих шарів сплавів Fe-Cr при електроіскровому легуванні // Вісник українського матеріалознавчого товариства, Київ, 2010. - Вип. 3. – С. 16 – 22. 7 с
8. Є.В. Іващенко, Н.В. Франчік. Формування зносостійких покриттів лазерним легуванням заліза карбідом та нітридом титану // Проблеми тертя та зношування, 2010. - № 53. С. 214 – 220. 7 с
9. Н.В. Франчік, С.І. Сидоренко, Є.В. Іващенко. Формування структури в сплавах заліза з хромом та титаном при лазерній хіміко-термічній обробці // Металознавство та обробка металів. - 2011. - № 2. - С. 36-39.
10. Г.Г. Лобачова, Є.В. Іващенко, Ю.М. Гаврилук. Вплив складу міжелектродного середовища на структуру та мікротвердість сплавів заліза при електроіскровому легуванні цирконієм, титаном, хромом // Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. – 2011. – Вип. 3 (68), част. 1. – С. 86 – 90.
11. К.М. Храновська, Є.В. Іващенко, Г.Г. Лобачова. Формування багатошарових електроіскрових покриттів на залізі у вуглецевмісних середовищах // Металознавство та обробка металів. – 2011. – № 1. – С. 30–32.
12. A. Zagirskiy, Ie. Ivashchenko, V. Panarin. Obtaining biocompatible protective coatings on titanium alloys to artificial medical instrument // Journal "Challenges of modern technology", Vol. 2 (No 3), July-September 2011, p. 12-14, ISSN 2082-2863

13. I. Smolina, N. Franchik, G. Lobachova, "The influence condition of electro-spark alloying by Al and sequent laser treatment on surface layer of steel GradeB A284", Journal "Challenges of modern technology", Vol. 2 (No 3), July-September 2011, p. 25-28, ISSN 2082-2863.
14. К.М. Храповська, В.Ф. Мазанко, Є.В. Іващенко, Г.Г. Лобачова. Вплив середовища легування та додаткового азотування на мікротвердість, структуру та фазовий склад залізної підкладинки // Фізична інженерія поверхні, 2010. – Т. 8, № 4. – С. 371 – 375.

Тези:

1. A.N. Lutay, L.F. Golovko, E.V. Ivashchenko. The peculiarities of chemical elements' reallocation during laser heating Abstracts of papers and program of the fourth international conference "Laser technologies in welding and materials processing", 26-29 May 2009, vil. Katsiveli, Crimea, Ukraine. P. 35 (1 сторінка; друк. арк. 0,05)
2. S. Sakhniuk, I. Ivashchenko, V. Mazanko, S. Sidorenko. Research of carbon diffusion in iron titanium alloys by methods of an autoradiography. Abstracts of 4th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology", September, 21 - 23 2009, Warsaw, Poland. P. 45 (1 сторінка; друк. арк. 0,05)
3. G. Lobachova, Ie. Ivashchenko. Multilayer coatings formation on Fe by Electric-spark alloying. Abstracts of 4th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology", September, 21 - 23 2009, Warsaw, Poland. P. 43 (1 сторінка; друк. арк. 0,05)
4. G.Lobachova, L. Iatsenko. Influence of electro-sparking alloying on the diffusive redistribution of Ti, Zr and Cr. Abstracts of 4th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology", September, 21 - 23 2009, Warsaw, Poland. P. 40 (1 сторінка; друк. арк. 0,05)
5. I. Smolina, A. Danilishin. Combined stage-by-stage diffusive saturation by nitrogen and carbon of alloys of iron with changed parameters of process. Abstracts of 4th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology", September, 21 - 23 2009, Warsaw, Poland. P. 46 (1 сторінка; друк. арк. 0,05)
6. Marchenko N., Khodakivskyi A. Influence of laser irradiation on the process saturation by nitrogen and carbon of alloys of iron. Abstracts of 4th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology", September, 21 - 23 2009, Warsaw, Poland. P. 44 (1 сторінка; друк. арк. 0,05)
7. V. Ivashchenko, A. Danilishin,. Plasma nitriding of alloys of iron at variable temperature of treatment. Abstracts of 4th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology", September, 21 - 23 2009, Warsaw, Poland. P. 41 (1 сторінка; друк. арк. 0,05)
8. Яценко Л. Ф., Іващенко Є.В., Лобачова Г.Г. Вплив електроіскрового легування на особливості формування покриттів на сплавах заліза перехідним металом - Cr. Збірник тезисів Четвертої міжнародної конференції студентів та аспірантів «До високих технологій на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 15-18 грудня 2009 р., Київ, Україна (1 сторінка; друк. арк. 0,05)
9. Ходаковський А.С., Франчік Н. В., Вплив складу насичуючого середовища на структуру та міцність зони лазерної на залізі. Збірник тезисів Четвертої міжнародної конференції студентів та аспірантів «До високих технологій на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 15-18 грудня 2009 р., Київ, Україна (1 сторінка; друк. арк. 0,05)
10. Смоліна І.В., Іващенко Є.В., Мікроструктура та мікротвердість модельного сплаву заліза з 1% титану при іонно-плазмовому азотуванні. Збірник тезисів Четвертої

- міжнародної конференції студентів та аспірантів «До високих технологій на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 15-18 грудня 2009 р., Київ, Україна (1 сторінка; друк. арк. 0,05)
11. Данілішін А.І., Лобачова Г.Г. Іонне азотування сплавів заліза при зміні температури процесу. Збірник тезисів Четвертої міжнародної конференції студентів та аспірантів «До високих технологій на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 15-18 грудня 2009 р., Київ, Україна (1 сторінка; друк. арк. 0,05)
 12. Е.В. Иващенко, Г.Г. Лобачова, В.Ф. Мазанко, Л.Ф. Яценко Формирование хромовых электроискровых покрытий на сплавах Fe-Cr // Тези доповідей шостої міжнародної конференції «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», 20-24 вересня 2010 р., Велика Ялта, Понізовка, АР Крим, Україна. С. 213.
 13. Є.В. Иващенко, Н.В. Франчік, А.С. Ходаківський Отримання зносостійких покриттів на залізі методом лазерного легування // Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми трибології», 19-21 травня, 2010, Київ, Україна. С. 58.
 14. Iryna Smolina, N. Franchik, G. Lobachova The influence condition of electro-spark alloying by Al and sequent laser treatment on surface layer of steel Grade BA284 // 5th International PhD Students and Young Scientists Conference “Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology”, September, 13 – 16, 2010, Warsaw, Poland, P. 56.
 15. Є.В. Иващенко, Г.Г. Лобачова. Хіміко-термічна обробка заліза з попереднім електроіскровим легуванням // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні аспекти металознавства та термічної обробки металів», 9-10 вересня 2010 р., м. Маріуполь, Україна. С.110 – 113.
 16. I.V. Ivashchenko, G.G. Lobachova, V.F. Mazanko, I.L. Oborskiy. The structure and properties of surface layers on Fe-Cr alloys by Electric-spark alloying by Cr-anode // 8th International symposium Insycont'10 “Energy and environmental aspects of tribology”, July 7 – 9, 2010. - Cracow, Poland. P. 38 – 42.
 17. Лобачова Г.Г., Иващенко Є.В. Електроіскрове легування сталі Ст.3 перехідними металами у насичувальному середовищі з порошковими компонентами // Тези міжнародної науково-технічної конференції “Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 3”, м. Київ, Україна, 28-29 грудня 2010 р. – С. 22 – 23.
 18. Смоліна І.В., Иващенко Є.В. Формування захисних покриттів методами електроіскрової та лазерної обробки на титановому сплаві ВТ 1-0 // Тези міжнародної науково-технічної конференції “Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 3”, м. Київ, Україна, 28-29 грудня 2010 р. – С. 81 – 84.
 19. Сидоренко С.І., Иващенко Є.В., Франчік Н.В. Лазерна хіміко-термічна обробка сплавів заліза з Cr та Ti в реакційно активних середовищах// Тези міжнародної науково-технічної конференції “Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 3”, м. Київ, Україна, 28-29 грудня 2010 р. – С.184 – 186.
 20. Smolina Iryna. Structure and phase structure of electro-spark Zr-coatings on titanium alloys // Program of 6th International PhD Students and Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology, September, 19 – 22, 2011, Warsaw, Poland, С.42.
 21. Н.В. Франчік, С.І. Сидоренко, Є.В. Иващенко. Формування евтектичної структури в приповерхневих шарах в сплавах заліза методом лазерного легування // Тези II Всеукраїнської конференції молодих вчених «СММТ-2011», 16-18 листопада 2011 р., Київ Україна. – С. 279.
 22. Г.Г. Лобачова, О.С. Рачок. Двостадійна зміна насичувального середовища в процесі електроіскрового легування сталі Ст.3 // Тези II Всеукраїнської конференції молодих вчених «СММТ-2011», 16-18 листопада 2011 р., Київ Україна. – С.268.
 23. І. В. Смоліна, Є. В. Иващенко. Отримання біосумісних захисних покриттів за допомогою комбінованої (електроіскрової та лазерної) обробки на титанових сплавах

12. Фото/схема, слайди презентації розробки в електронному вигляді (рекламного характеру).

УСТАНОВКА ІОННО-ПЛАЗМОВОЇ ОБРОБКИ



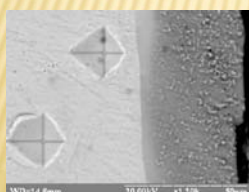
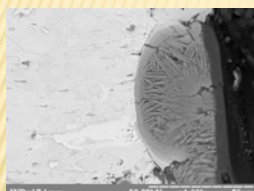
Пристрій для іонного бомбардування у квазізамкненому об'ємі



Обладнання вакуумної камери для іонно-плазмової обробки

СТРУКТУРА ТА МІКРОТВЕРДІСТЬ БІОСУМІСНИХ ПОКРИТТІВ

Електронномікроскопічні мікрофотографії покриття після комбінованої обробки



Поверхневий шар сталі після комбінованої обробки (ЕІЛ Al + ЛО)



Мікротвердість та мікроструктура поверхнього шару Ті-сплав (VT1-0) після комбінованої обробки (ЕІЛ + ЛО)