

DOI: 10.15593/RZhBiomeh/2022.1.04

УДК 531/534: [57+61]



**Российский
Журнал
Биомеханики**
www.biomech.ru

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ ТИТАН-СТЕКЛО-УГЛЕРОД ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОРТОПЕДИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТАХ И ДЕТАЛЯХ ДЛЯ ОСТЕОСИНТЕЗА

С. Чернева¹, В. Петков², С. Войнарович³, А. Алексиев¹, О. Кислица³, О. Масючок³

¹ Институт механики Болгарской академии наук, Болгария, 1113, София, ул. Акад. Г. Бончева, корп. 4, e-mail: sabina_cherneva@yahoo.com, alexiev@imbm.bas.bg

² Институт металловедения, оборудования и технологий с центром гидро- и аэродинамики имени академика А. Балевского Болгарской академии наук, Болгария, 1113, София, Шипченски проход, 67, e-mail: vladimir2pe@yahoo.com

³ Институт электросварки имени Е.О. Патона Национальной академии наук Украины, Украина, 01650, Киев, ул. К. Малевича, 11, e-mail: serge.voy@gmail.com, kisl@i.ua, omasiouchok@gmail.com

Аннотация. Исследованы механические свойства и фазовый состав биосовместимых покрытий для ортопедических имплантатов, состоящих из подслоя титана с развитой морфологией поверхности, на которую нанесено стеклоуглеродное покрытие с целью повышения его биосовместимости. Подслой титана толщиной 250 мкм наносили с помощью установки микроплазменного напыления МПН-004. Напыление проводили на подложки размером 10×20×2 мм из титанового сплава Grade 5 (90 % титана, 6 % алюминия, 4 % ванадия). Осаждение стеклоуглеродного покрытия осуществлялось погружением образцов в 10 % раствор стеклоуглерода в толуоле с последующей сушкой и термообработкой при 920 °С в аргоне. Процесс повторяли не менее 5–7 раз и более до получения стеклоуглеродного слоя толщиной 19–50 мкм. С помощью экспериментов по наноиндентированию были исследованы механические свойства умеренно шероховатых (около 10 мкм) и сильно шероховатых (более 100 мкм) образцов с нанесенным стеклоуглеродным покрытием и без него с последующим сравнением. Также был проведен рентгеноструктурный анализ образцов. Установлено, что нанесение стеклоуглеродного покрытия повышает не только биосовместимость исследуемого материала, но и приводит к улучшению его механических свойств.

Ключевые слова: титан, стеклоуглерод, ортопедические имплантаты, наноиндентирование, рентгеноструктурный анализ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее распространение получают имплантаты из титана и его сплавов с бесцементной фиксацией [11, 16, 28]. Использование данной конструкции подразумевает, что первичная фиксация обеспечивается плотным прилеганием имплантата к костной ткани, а вторичная или окончательная фиксация, обеспечивающая его длительное функционирование, во многом зависит от

© Чернева С., Петков В., Войнарович С., Алексиев А., Кислица О., Масючок О., 2022

Чернева Сабина, к.т.н., доцент кафедры механики твердого тела, София

Петков Владимир, к.т.н., доцент кафедры технологий и оборудования для неметаллических материалов, София

Войнарович Сергей, к.б.н., старший научный сотрудник отдела защитных испытаний, Киев

Алексиев Александр, инженер кафедры механики твердого тела, София

Кислица Александр, к.т.н., старший научный сотрудник отдела защитных покрытий, Киев

Масючок Ольга, младший научный сотрудник отдела сварки пластмасс, Киев

биологической фиксации имплантата в кости. Известно, что биологическое поведение имплантата во многом определяется свойствами его поверхности [18], соответственно ведутся работы по созданию и изучению различных типов поверхностей имплантатов, в том числе с нанесением биосовместимых покрытий, для дальнейшего их использования в клинической практике.

Среди большого разнообразия покрытий ортопедических имплантатов из титана и его сплавов, направленных на повышение биологической совместимости имплантатов, можно выделить покрытия из фосфатов кальция (преимущественно гидроксиапатита) [8, 10, 14, 27], оксида циркония [13, 15], оксида титана [12], нитрида титана [32] и углеродные покрытия [17, 33].

Однако установлено, что на биосовместимость имплантата влияет не только химический состав имплантата, но и морфология его поверхности. Гладкая поверхность имплантата может вызвать инкапсуляцию и ослабить фиксацию имплантата, в то время как пористая поверхность или покрытие обеспечивают частичное или полное врастание кости, что увеличивает прочность связи кость-имплантат и снижает риск образования капсулы вокруг имплантата [5, 6, 7, 9, 30]. Размер пор в таких покрытиях оказывает существенное влияние на врастание кости, а следовательно, и на надежность фиксации имплантата. Для покрытий ортопедических имплантатов принято, что поры размером от 50 до 600 мкм обеспечивают оптимальную прочность связи между имплантатом и костью [2, 19, 23, 25, 26]. Разработано достаточное количество технологий получения пористых поверхностей и покрытий деталей для остеосинтеза. К промышленным и экспериментальным методам получения поверхностей имплантатов различной морфологии или пористости относятся: абразивоструйная обработка различными абразивами (например, оксидом алюминия, диоксидом кремния, оксидом титана, фосфатом кальция); кислотное травление (сочетание кислот) или щелочное травление; анодирование; лазерное текстурирование; формирование покрытий из металлических проволок, порошков, шариков (Ti, сплав Ti или Co-Cr-Mo) или оксидов металлов (TiO₂, ZrO₂) плазменным напылением или дуговым оксидированием; или комбинации различных методов, таких как пескоструйная и кислотная обработка, щелочная обработка и т. д. [36].

Одной из наиболее широко используемых и коммерциализированных технологий получения пористых покрытий, позволяющих значительно улучшить процесс соединения кости с имплантатом, является плазменное напыление [4, 20, 21, 22]. Кроме того, пористые покрытия, полученные методом плазменного напыления, создают барьер для миграции частиц дебриса, снижая вероятность остеолита [28]. Таким образом, задача разработки и исследования новых титановых покрытий с высокой пористостью и шероховатостью поверхности для эндопротезов и деталей остеосинтеза является актуальной.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Нанесено двухслойное (титановое и стеклоуглеродное) биосовместимое покрытие, пригодное для применения в различных изделиях для эндопротезирования [1, 3, 33].

Нанесение титанового покрытия

Нанесение пористого титанового покрытия осуществлялось с помощью установки микроплазменного напыления МПН-004, разработанной в Институте электросварки имени Е.О. Патона Национальной академии наук Украины [35].

В качестве подложки для нанесения титанового покрытия методом микроплазменного напыления использовалась проволока из технически чистого титана (ср-Ti) диаметром 0,3 мм. Напыление проводили на образцы размером 10×20×2 мм из сплава титана *Grade 5* (90 % титана, 6 % алюминия, 4 % ванадия) при атмосферном давлении с использованием аргона в качестве плазмообразующего и защитного газа. Осаждение проводили при параметрах, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Параметры нанесения титанового покрытия

Ток I , А	Расход плазмообразующего газа Q_{pg} , л/мин	Расход защитного газа Q_{shg} , л/мин	Расстояние напыления H , мм	Скорость подачи проволоки V_w , м/мин
27	3,3	9,2	40	3,5

Нанесение стеклоуглеродного покрытия

Производство стеклоуглерода осуществляется из порошкообразного поливинилхлорида, который разлагается при 380–400 °С в токе Ar (аргона). Полученная масса черного пороха находится при соотношении углерода к водороду 12 и затем измельчается до крупности 1–2 мкм. Полученный таким образом коричневый порошок растворяют в бензоле до концентрации от 100 до 250 г/л. Раствор фильтруют через фильтр 1 мкм, после чего он готов к использованию путем погружения устройства или нанесения кистью. Сушку проводили в вакуумной печи при 60 °С. Затем образцы нагревали в силикатной печи примерно при 920–950 °С в течение 30–40 мин в аргоне или вакууме при 10–2 бар [31]. В нашем случае углеродное стекло получают из поливинилового спирта (ПВС) и растворяют в ксилоле (C₈H₁₀) или толуоле (C₆H₅CH₃) в количестве 100 г/л. Стеклоуглеродное покрытие наносилось по специальной технологии поверх нанесенного методом плазменного напыления пористого титанового покрытия. Нанесение стеклоуглеродного покрытия осуществлялось путем погружения образцов в 10 % раствор стеклоуглерода в толуоле с последующей сушкой и термообработкой при 920 °С в аргоне. Процесс повторяли не менее 5–7 раз и более до получения стеклоуглеродного слоя толщиной 15–20 мкм. В первый раз углеродные образцы нагревали до 1350 °С, а в последующие разы повторно нагревали до 920 °С для получения стеклоуглерода необходимой толщины.

Рентгеноструктурный анализ

Также был проведен рентгеноструктурный анализ пористых титановых подложек и стеклоуглеродных покрытий. Порошковую рентгенографию проводили на приборе *Bruker D8 Advance*, оснащенный медной трубкой (CuK α) и позиционно-чувствительным детектором *LynxEye*. Дифрактограммы снимали в диапазоне углов 20–80,0°2 θ с шагом 0,04°2 θ и временем счета 0,1 с для каждой отдельной полосы детектора (всего 17,5 с/шаг). Фазовый анализ выполнен с помощью программы *Bruker Diffrac.Eva v.4* и справочной базы данных *ICDD PDF-2* (2014).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Кроме того, структура образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) *Philips SEM515*, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа *Link* (этот метод изучения химического состава является локальным) и системой электронного захвата изображений *SEMImage*.

Эксперименты по наноиндентированию

Механические свойства полученных с помощью плазменного напыления двухслойных покрытий исследовали с помощью экспериментов по наноиндентированию с использованием *Nanoindenter G200* с алмазным наконечником Берковича производства *KLA Corporation* (Милпитас, Калифорния, США). Мы использовали метод наноиндентирования с контролем глубины вдавливания (так называемый метод «Основная твердость, модуль на глубине серии *XP/G*»), который был модифицирован специально для этих экспериментов, так как образцы имели высокую шероховатость и были проблемы с измерениями (много неудачных измерений, так как индентор не смог обнаружить поверхность образца). Вот почему мы изменили некоторые параметры метода вдавливания по умолчанию: увеличили расстояние подхода к поверхности с 1000 до 10 000 нм и, кроме того, увеличили максимальное время сегмента с 1000 до 3000 с. Мы провели по 15 испытаний каждого образца. Предел глубины составлял 2000 нм, а время удержания пика составляло 10 с. Необходимые входные параметры для экспериментов по наноиндентированию показаны в табл. 2.

Таблица 2

Необходимые данные для экспериментов по наноиндентированию

Входной параметр	Ед. изм.	Величина
Процент для выгрузки	%	90
Скорость приближения к поверхности	нм/с	10
Ограничение глубины	нм	2000
<i>Delta X</i> для поиска поверхности	мкм	-50
<i>Дельта Y</i> для поиска поверхности	мкм	-50
Целевая скорость деформации	1/с	0,05
Допустимая скорость дрейфа	нм/с	0,05
Выполнение сегмента теста дрейфа	[-]	1
Расстояние подхода к магазину	нм	1000
Пиковое время удержания	с	10
Расстояние приближения к поверхности	нм	10 000
Чувствительность приближения к поверхности	%	40
Коррекция жесткости рамы	Н/м	0
Процент разгрузки при расчете жесткости	%	50
Коэффициент Пуассона	[-]	0,34
Выполнение коррекции дрейфа	1/0	1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведен рентгеноструктурный анализ пористого умеренно шероховатого титанового покрытия, нанесенного низкочастотной плазмой. Покрытие отслаивалось от титановой подложки. Дифрактограмма показана на рис. 1. Она состоит в основном из следующих фаз: Ti, TiO_{0,176} и немного TiN_{0,88}.

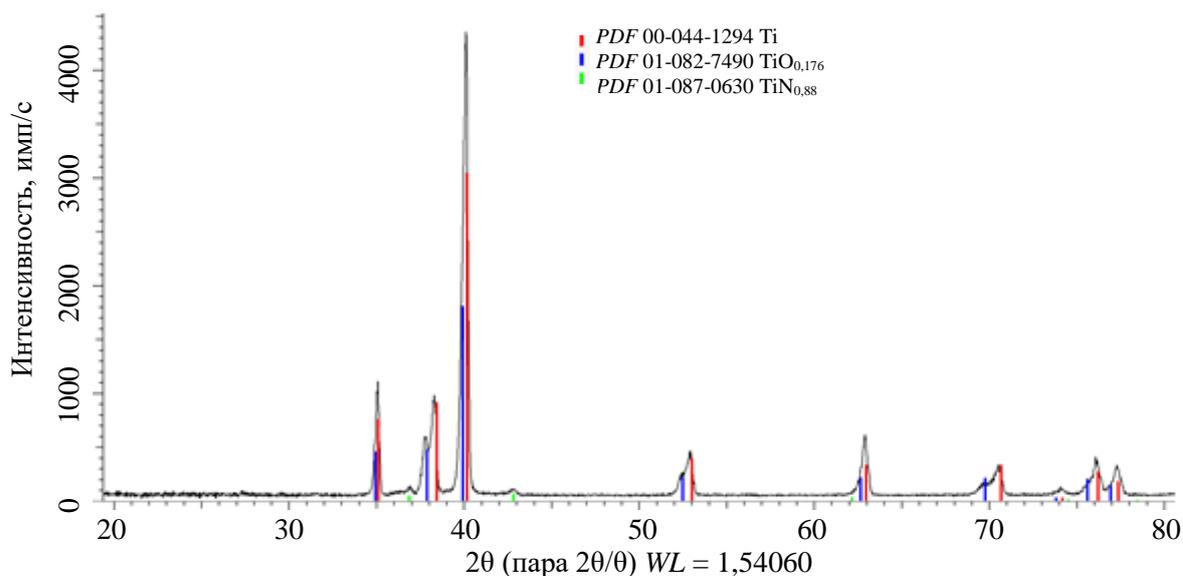


Рис. 1. Дифрактограмма пористого умеренно шероховатого титанового покрытия, отделенного от титановой матрицы

Дифрактограмма умеренно шероховатого пористого титанового покрытия с нанесенным поверх него стеклоуглеродным покрытием представлена на рис. 2.

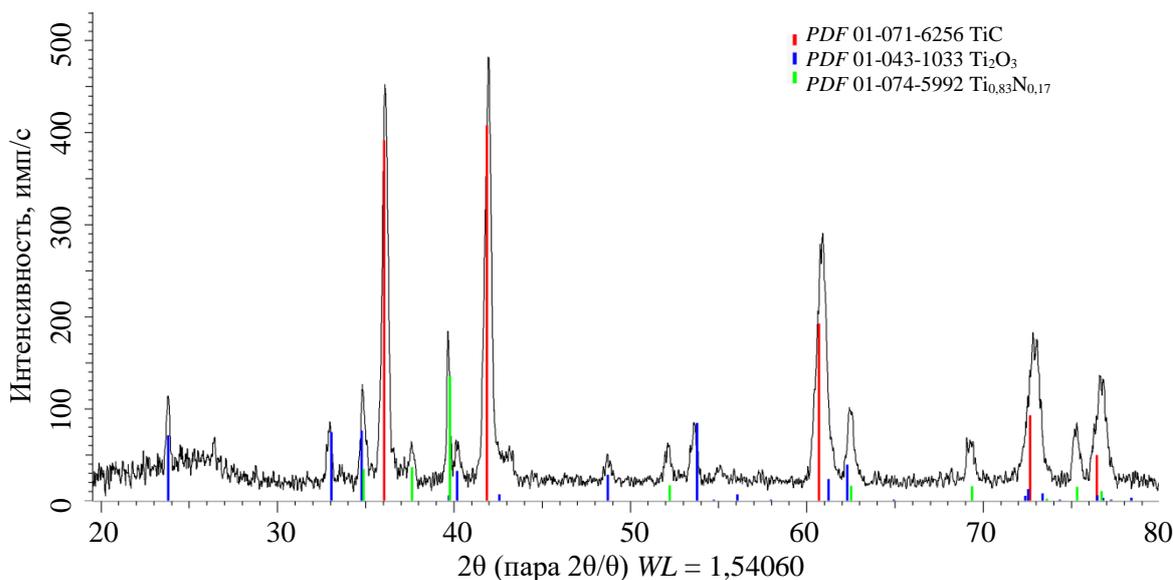


Рис. 2. Дифрактограмма умеренно шероховатого пористого титана, погруженного в стеклоуглерод и нагретого до 1350 °С.

На рис. 2 зарегистрированы в основном три фазы: преимущественно карбид титана TiC и меньше нитрида титана Ti_{0,83}N_{0,17} и Ti₂O₃. Целью является получение карбида титана, играющего роль связующего звена между титаном и стеклоуглеродом.

На рис. 3 фиксируются две фазы: в основном карбид титана TiC и в меньшей степени нитрид титана Ti_{0,83}N_{0,17}. Интересно, что здесь нет оксида титана. Это можно объяснить тем, что в процессе погружения образцов в жидкий стеклоуглерод последний соответственно задерживался на образце в большем количестве; при тех же условиях термохимической обработки получено больше карбида титана.

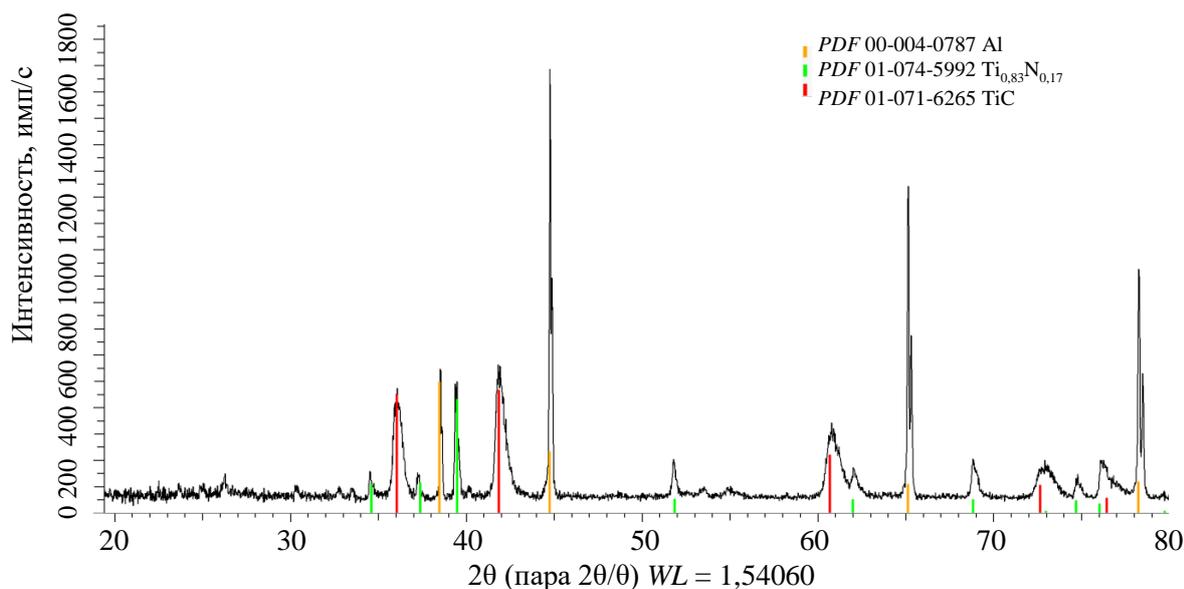


Рис. 3. Дифрактограмма высокошероховатого пористого титанового покрытия, погруженного в стеклоглерод и нагретого до 1350 °С. Пик для алюминия соответствует изоляции части образца алюминиевой фольгой

Был приготовлен поперечный разрез образца со стеклоглеродным покрытием, нанесенным на шероховатую поверхность пористого титана (рис. 4). Его исследовали с помощью оптического микроскопа *Carl Zeiss JENA VERT*. Темная волнистая полоса, показанная на рис. 4, представляет собой стеклоглеродное покрытие, которое повторяет поверхность образца титана – светлая часть. Толщина углеродного стекла варьируется от 19,3 до 52,7 мкм в зависимости от шероховатости и пористости образца.

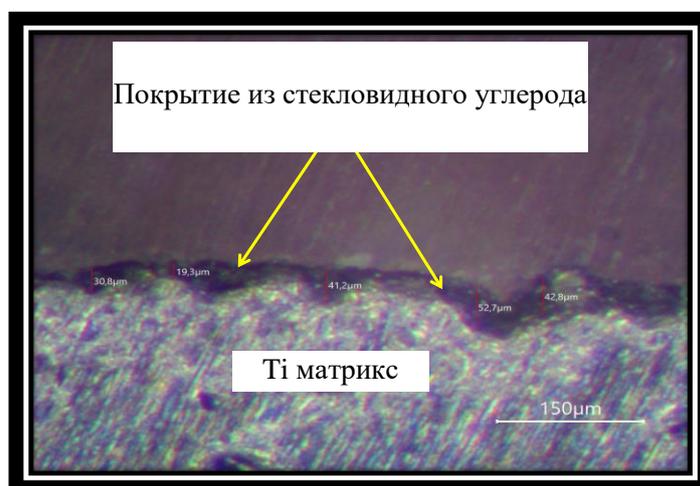


Рис. 4. Микроструктура высокошероховатого стеклоглеродного покрытия, нанесенного на пористый титановый сплав (поперечное сечение)

СЭМ-микрофотография умеренно шероховатого образца с нанесенным стеклоглеродным покрытием представлена на рис. 5. Анализ поверхности двухслойного биосовместимого титано-стеклоглеродного покрытия показал, что благодаря наличию подслоя титана поверхность покрытия имеет развитую морфологию и состоит как из макронеровностей (размер пика около 100 мкм), так и из макронеоднородностей, а также участков с микроструктурой (размер пика и впадины менее 10 мкм).

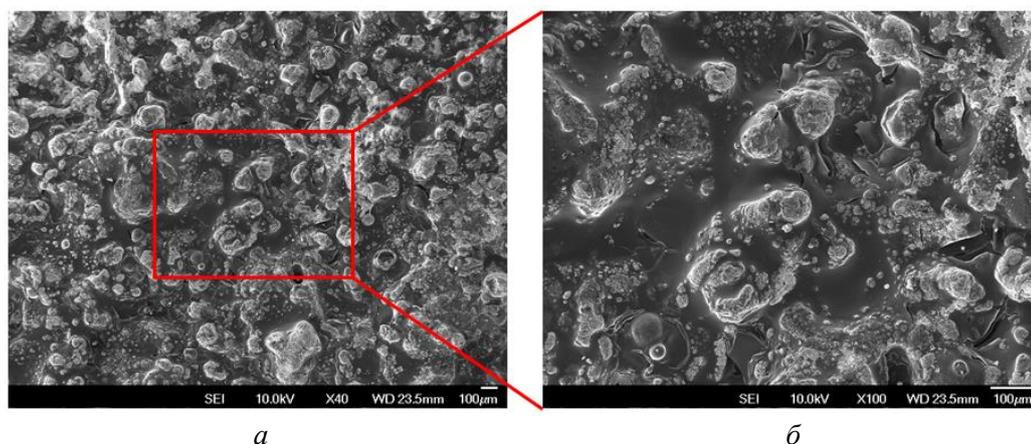


Рис. 5. СЭМ-микрофотография умеренно шероховатого образца с нанесенным стеклоуглеродным покрытием при увеличении: $\times 40$ (а); $\times 100$ (б)

Морфология, химический состав и пористость образцов были определены и подробно обсуждены в нашей предыдущей работе [34].

Метод вдавливания, который мы использовали, предписывает один цикл нагрузки/разгрузки на заданную глубину (в нашем случае это было 2000 нм). В результате были получены экспериментальные кривые нагрузки-перемещения. Твердость при вдавливании HIT и модуль вдавливания EIT исследуемых двухслойных покрытий, нанесенных методом плазменного напыления, определяли с использованием жесткости, рассчитанной по наклону кривой нагрузка-перемещение при разгрузке с использованием приближенного метода Оливера и Фарра [24]. Было испытано 4 образца: среднешероховатый (10 мкм) и сильно шероховатый (100 мкм) с титановым подслоем с нанесенной стеклоуглеродной пленкой и без нее.

Сравнение механических свойств исследованных образцов показано на рис. 6 и 7.

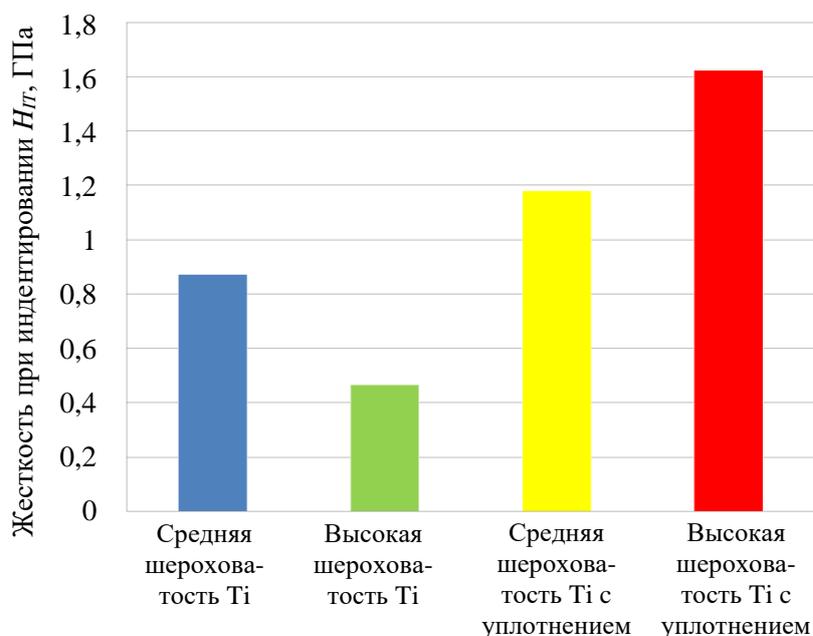


Рис. 6. Сравнение твердости при вдавливании исследованных образцов

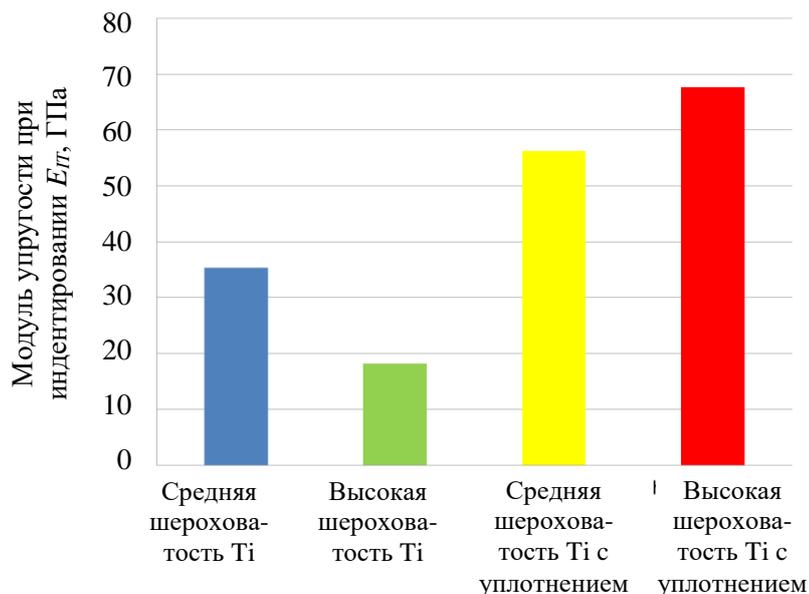


Рис. 7. Сравнение модуля индентирования исследованных образцов

Мы выяснили, что умеренно шероховатый образец имеет более высокую твердость при вдавливании и модуль вдавливания, чем сильно шероховатый образец, в соответствии с соотношением Холла–Петча [29]. Кроме того, образцы с нанесенной стеклоуглеродной пленкой имеют значительно более высокие твердость при вдавливании и модуль индентирования, чем образцы без пленки, поэтому нанесение стеклоуглеродной пленки приводит к улучшению механических свойств образцов. Образцы с более высокой шероховатостью и нанесенной на них стеклоуглеродной пленкой имеют почти в 4 раза более высокую твердость при вдавливании и в 3,5 раза больший модуль индентирования, чем образцы с меньшей шероховатостью без стеклоуглеродной пленки, при этом они имеют самые высокие твердость и модуль, чем все остальные образцы. Кроме того, образец с более высокой шероховатостью с нанесенной стеклоуглеродной пленкой имеет более высокие твердость при вдавливании и модуль вдавливания, чем образец со средней шероховатостью. Возможной причиной этого является отсутствие регистрации фазы оксида титана на дифрактограмме высокошероховатого пористого титанового покрытия, погруженного в стеклоуглерод (см. рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью экспериментов по наноиндентированию исследованы и сопоставлены механические свойства четырех образцов – среднешероховатого и высокошероховатого пористого титана с нанесенной стеклоуглеродной пленкой и без нее. Результаты показывают, что умеренно шероховатый образец без напыленной стеклоуглеродной пленки имеет более высокие твердость при вдавливании и модуль индентирования, чем сильно шероховатый, что хорошо согласуется с зависимостью Холла–Петча. При этом сильно шероховатый образец с напыленной стеклоуглеродной пленкой имеет более высокие твердость при вдавливании и модуль индентирования, чем умеренно шероховатый, из-за отсутствия в первой фазе оксида титана. Образцы с нанесенной стеклоуглеродной пленкой имеют значительно более высокие твердость при вдавливании и модуль индентирования, чем образцы без пленки, поэтому нанесение стеклоуглеродной пленки приводит к улучшению механических свойств образцов. Установлено, что образцы с более высокой шероховатостью и нанесенной на них

стеклоуглеродной пленкой имеют почти в 4 раза большую твердость при вдавливании и в 3,5 раза больший модуль вдавливания, чем сильно шероховатые образцы без стеклоуглеродной пленки, при этом они имеют самые высокие твердость и модуль упругости, чем все другие образцы. В то же время в нашей предыдущей работе [34] мы обнаружили, что применение двойной титано-стеклоуглеродной пленки улучшает остеоинтеграцию, биосовместимость и коррозионную стойкость имплантата. Поэтому нанесение двойного титано-стеклоуглеродного покрытия с развитой микроструктурой повышает не только биосовместимость исследуемого материала, но и приводит к улучшению его механических свойств, что делает его наиболее перспективным для применения в ортопедических имплантатах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа была поддержана оперативной программой ЕС «Наука и образование для разумного роста» [грант BG05M2OP001-1.001-0008], Болгарским национальным научным фондом [грант Н27/29] и двусторонним проектом между Болгарской академией наук и Национальной академией наук Украины «Исследование структуры, физико-механических свойств и коррозионной стойкости биосовместимых титано-стеклоуглеродных покрытий для медицинских целей».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alontseva D.L., Abilev M.B., Voinarovych S.G., Zhilkashinova A.M., Kyslytsia O.N., Ghassemieh E., Russakova A., Łatka L. Optimization of hydroxyapatite synthesis and microplasma spraying of porous coatings onto titanium implants // *Advances in Materials Science*. – 2018. – Vol. 18, no. 3. – P. 79–94.
2. Bobyn J.D., Pilliar R.M., Cameron H.U. [et al.]. The optimum pore size for the fixation of porous-surfaced metal implants by the ingrowth of bone // *Clinical Orthopedics and Related Research*. – 1980. – Vol. 150. – P. 263–270.
3. Borisov Yu., Voinarovych S., Kyslytsya O., Kuzmich-Ianchuk Ie., Pidgaetskyi V. Microplasma wire spraying of biomedical Ti-coatings // *Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 27–29 September 2011*. – Hamburg, 2011.
4. Bourne R.B. [et al.]. Ingrowth surfaces: plasma spray coating to titanium alloy hip replacements // *Clinical Orthopaedics and Related Research*. – 1994. – Vol. 298. – P. 37–46.
5. Chang Y.S., Oka M., Kobayashi M. [et al.]. Significance of interstitial bone ingrowth under load-bearing conditions: a comparison between solid and porous implant materials // *Biomaterials*. – 1996. – Vol. 17, no. 11. – P. 1141–1148.
6. Collier J.P., Mayor M.B., Chae J.C., Surprenant V.A., Surprenant H.P., Dauphinais LA. Macroscopic and microscopic evidence of prosthetic fixation with porous-coated materials // *Clinical Orthopaedics and Related Research*. – 1988. – Vol. 235. – P. 173–180.
7. Cook S.D., Barrack R.L., Thomas K.A., Haddad R.J. Tissue growth into porous primary and revision femoral stems // *The Journal of Arthroplasty*. – 1991. – Vol. 6. – P. S37–S46.
8. Dudek A., Adamczyk L. Properties of hydroxyapatite layers used for implant coatings // *Optica Applicata*. – 2013. – Vol. XLIII, no. 1. – P. 143–151.
9. Friedman R.J., Black J., Galante J.O., Jacobs J.J., Skinner H.B. Current concepts in orthopaedic biomaterials and implant fixation // *The Journal of Bone and Joint Surgery*. – 1993. – Vol. 75-A. – P. 1086–1109.
10. Froimson M.I., Garino J., Machenau A., Vidalain J.P. Minimum 10-year results of a tapered, titanium, hydroxyapatite-coated hip stem: an independent review // *The Journal of Arthroplasty*. – 2007. – Vol. 22, no. 1. – P. 1–7.
11. Gerdemeyer L., Al Muderis M., Gollwitzer H., Harrasser N., Stukenberg M., Clifford M., Toepfer A. 19 years outcome after cementless total hip arthroplasty with spongy metal structured implants in patients younger than 65 years // *BMC Musculoskelet Disord*. – 2016. – Vol. 17, no. 1. – P. 1–8.
12. Haenle M., Fritsche A., Zietz C., Bader R., Heidenau F., Mittelmeier W., Gollwitzer H. An extended spectrum bactericidal titanium dioxide (TiO₂) coating for metallic implants: in vitro effectiveness against MRSA and mechanical properties // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2011. – Vol. 22. – P. 381–387.

13. Huang Z., Wang Z., Li C., Yin K., Hao D., Lan J. Application of plasma sprayed zirconia coating in dental implant: study in implant // *Journal of Oral Implantology*. – 2018. – Vol. XLIV, no. 2. – P. 102–108.
14. Jasty M., Rubash H.E., Paiement G.D., Bragdon C.R., Parr J., Harris W.H. Porous-coated uncemented components in experimental total hip arthroplasty in dogs. Effect of plasma-sprayed calcium phosphate coatings on bone ingrowth // *Clinical Orthopaedics and Related Research*. – 1992. – Vol. 280. – P. 300–309.
15. Kaluderović M.R., Schreckenbach J.P., Graf H.L. Zirconia coated titanium for implants and their interactions with osteoblast cells // *Materials Science and Engineering: C*. – 2014. – Vol. 44. – P. 254–261.
16. Karuppall R. Biological fixation of total hip arthroplasty: facts and factors // *Journal of Orthopaedics*. – 2016. – Vol. 13, no.3. – P. 190–192.
17. Kornu R., Maloney W.J., Kelly M.A., Smith R.L. Osteoblast adhesion to orthopaedic implant alloys: effects of cell adhesion molecules and diamond-like carbon coating // *Journal of Orthopaedic Research*. – 1996. – Vol. 14, no.6. – P. 871–877.
18. Kuroda K., Okido M. Osteoconductivity control based on the chemical properties of the implant surface // *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. – 2018. – Vol. 9. – P. 26–40.
19. Maehara K., Doi K., Matsushita T., Sasaki Y. Application of vanadium-free titanium alloys to artificial hip joints // *Materials Transactions*. – 2002. – Vol. 43, no. 12. – P. 2936–2942.
20. Markel D.C., Hora N., Grimm M. Press-fit stability of uncemented hemispheric acetabular components: a comparison of three porous coating systems // *International Orthopaedics*. – 2002. – Vol. 26. – P. 72–75.
21. Meding J.B. [et al.]. Minimum ten- year follow-up of a straight stemmed, plasma-sprayed, titanium- alloy, uncemented femoral component in primary total hip arthroplasty // *Journal of Bone and Joint Surgery*. – 2004. – Vol. 86-A. – P. 92–97.
22. Muth J., Poggie M., Kulesha G., Menehune M. Novel highly porous metal technology in artificial hip and knee replacement: processing methodologies and clinical applications // *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*. – 2013. – Vol. 65, no. 2. – P. 318–325.
23. Oliveira M.V., Pereira L.C., Cairo C.A.A. Porous structure characterization in titanium coating for surgical implants // *Materials Research*. – 2002. – Vol. 5, no. 3. – P. 269–273.
24. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *Journal of Materials Research*. – 1992. – Vol. 7, no. 6. – P. 1564–1583.
25. Otsuki B., Takemoto M., Fujibayashi S., Neo M., Kokubo T., Nakamura T. Pore throat size and connectivity determine bone and tissue ingrowth into porous implants: three-dimensional micro-CT based structural analyses of porous bioactive titanium implants // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27, no. 35. – P. 5892–5900.
26. Pilliar R.M. Porous biomaterials. In: Williams D (ed.). *Concise encyclopedia of medical & dental materials*. – Oxford/New York/Cambridge, MA: Pergamon Press and the MIT Press, 1990. – 312 p.
27. Rattan P.V., Sidhu T.S., Mittal M. An overview of hydroxyapatite coated titanium implants // *Asian Journal of Engineering and Applied Technology*. – 2012. – Vol. 1, no. 2. – P. 40–43.
28. Sanz-Reig J., Lizaur-Utrilla A., Llamas-Merino I., Lopez-Prats F. Cementless total hip arthroplasty using titanium, plasma-sprayed implants: a study with 10 to 15 years of follow-up // *Journal of Orthopaedic Surgery*. – 2011. – Vol. 19, no. 2. – P. 169–173.
29. Smith W., Hashemi J. *Foundations of materials science and engineering*. – 4th ed. – New York: McGraw-Hill, 2006.
30. Spoerke E.D., Murray N.G., Li H., Brinson L.C., Dunand D.C., Stupp S.I. A bioactive titanium foam scaffold for bone repair // *Acta Biomaterialia*. – 2005. – Vol. 1, no. 5. – P. 523–533.
31. Teodosiev D., Valov R., Pecheniakov I. [et al.]. BG Patent no. 31874/ 15.04.1980, Bulgaria.
32. Van Hove R.P., Sierevelt I.N., van Royen B.J., Nolte P.A. Titanium-nitride coating of orthopaedic implants: a review of the literature // *BioMed Research International*. – 2015. – Vol. 2015. – Article no. 485975. – P. 1–9.
33. Voinarovych S., Kyslytsia O., Kuzmych-Ianchuk I.K., Masiuchok O., Kaliuzhnyi S., Teodossiev D., Petkov V., Valov R., Alexiev A., Dyakova V. Innovative coatings for implants and parts for osteosynthesis // *Series on Biomechanics*. – 2017. – Vol. 31, no. 4. – P. 27–33.
34. Voinarovych S., Petkov V., Kyslytsia O., Teodossiev D., Masiuchok O., Drenchev L., Kuzmych-Ianchuk I., Valov R., Kaliuzhnyi S., Alexiev A., Polovetskyi Y., Dyakova V. Biocompatible composite coating of titanium glass carbon // *Series on Biomechanics*. – 2019. – Vol. 33, no. 4. – P. 40–46.
35. Yushenko K., Borisov Yu., Voinarovych S., Fomakin O. Plasmatron for spraying of coating. Ukrainian patent no.: WO/2004/010747. International application no.: PCT/UA2003/000014. Publication date: 29.01.2004, International filing date: 25.04.2003, IPC: H05H 1/32. 2006.
36. Zhang S. *Biological and biomedical coatings handbook: applications*. – Boca Raton: CRC Press, 2017. – 520 p.

MECHANICAL PROPERTIES OF BIOCOMPATIBLE TITANIUM-GLASS-CARBON COATINGS FOR APPLICATION IN ORTHOPAEDIC IMPLANTS AND DETAILS FOR OSTEOSYNTHESIS

S. Cherneva, V. Petkov (Sofia, Bulgaria), S. Voinarovych (Kyiv, Ukraine), A. Alexiev (Sofia, Bulgaria), O. Kyslytsia, O. Masiuchok (Kyiv, Ukraine)

In present work, we investigated mechanical properties and phase composition of biocompatible coatings for orthopedic implants, consisting of a titanium sublayer with a developed surface morphology, on which glass-carbon coating was deposited, in order to increase its biocompatibility. The titanium sublayer with thickness 250 μm was deposited using the MPN-004 microplasma spraying equipment. The deposition was performed on substrates with size 10 \times 20 \times 2 mm from Grade 5 Titanium alloy (90 % titanium, 6 % aluminum, 4 % vanadium). The deposition of the glass- carbon coating was accomplished by immersing the samples in a 10 % solution of glassy carbon in toluene, followed by drying and heat treatment at 920 $^{\circ}\text{C}$ in argon. The process was repeated at least 5–7 times or more until a glass-carbon layer with thickness of 19–50 μm was obtained. The mechanical properties of the moderately rough (about 10 μm) and highly rough (more than 100 μm) samples with and without deposited glass-carbon coating were investigated by means of nanoindentation experiments and then compared. An X-ray diffraction analysis of the samples was performed as well. It was found that the deposition of the glass-carbon coating increases not only the biocompatibility of the investigated material, but also leads to improvement of its mechanical properties.

Key words: titanium, glass-carbon, orthopedic implants, nanoindentation, X-ray diffraction analysis.

Получена 14.09.2021

Одобрена 28.12.2021

Принята к публикации 20.02.2022

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:
Механические свойства биосовместимых покрытий титан-стекло-углерод для применения в ортопедических имплантатах и деталях для остеосинтеза / С. Чернева, В. Петков, С. Войнарович, А. Алексиев, О. Кислица, О. Масючок // Российский журнал биомеханики. – 2022. – Т. 26, № 1. – С. 49–59. DOI: 10.15593/RZhBiomeh/2022.1.04

Please cite this article in English as noted in English version of this article.