



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **153324** (13) **U**
(51) МПК
A61F 2/30 (2006.01)
A61L 27/04 (2006.01)
A61L 27/06 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2023 00668</p> <p>(22) Дата подання заявки: 21.02.2023</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 15.06.2023</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 14.06.2023, Бюл.№ 24</p>	<p>(72) Винахідник(и): Васильєв Володимир Васильович (UA), Стрельницький Володимир Євгенійович (UA), Макаров Василь Борисович (UA), Ковальов Андрій Миколайович (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): Васильєв Володимир Васильович, просп. Індустріальний, буд. 55А, кв. 72, м. Харків, 61089 (UA), Стрельницький Володимир Євгенійович, вул. Єлізарова, буд. 4, кв. 281, м. Харків, 61098 (UA), Макаров Василь Борисович, вул. Набережна Січеславська, буд. 11, кв. 25, м. Дніпро, 49000 (UA), Ковальов Андрій Миколайович, вул. Заліська, буд. 5, кв. 194А, м. Харків, 61145 (UA)</p> <p>(74) Представник: Лісна Тетяна Леонідівна, реєстр. №286</p>
---	--

(54) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТЯ НА СУГЛОВОВІ ІМПЛАНТИ

(57) Реферат:

Спосіб нанесення покриття на суглобові імпланти включає нанесення на поверхню імпланта металевого підшару з одного або декількох шарів металевого покриття різного фазового складу, на який наносять один або декілька шарів алмазоподібного покриття, твердість яких збільшують від поверхні металевого підшару до зовнішньої поверхні останнього шару алмазоподібного покриття. Металеві шари і шари з алмазоподібного покриття наносять вакуумно-дуговим методом фільтрованими потоками вакуумно-дугової катодної плазми, що генеруються, відповідно, джерелом фільтрованої вакуумно-дугової плазми з металевим катодом і джерелом фільтрованої вакуумно-дугової плазми з графітовим катодом, і які направляють на охолоджувану підкладку сфокусованим на неї транспортуючим магнітним полем.

UA 153324 U

Корисна модель належить до способів нанесення покриттів, зокрема на суглобові імпланти, і може бути використана для захисту поверхонь, що труться в суглобових імплантах, виготовлених з титану і титанових сплавів, які працюють в умовах підвищених локальних навантажень.

5 Відомо, що жива кістка піддається певним циклічним напруженням, що змушує її реконструюватися і залишатися здоровою. Якщо розподіл навантаження на кістку з боку імпланта є занадто високим або занадто низьким, то ця кістка зазнає змін, які призводять до її резорбції або абсорбції, що може призвести до розломів навколо імпланта. Матеріали, такі як сплави SS і Co-Cr, що використовуються в даний час для виготовлення суглобових імплантів, 10 мають високу механічну міцність, хімічну і біологічну сумісність, яка зводить до мінімуму електрохімічну корозію імплантів. В агресивному середовищі, наприклад в організмі людини, метали мають тенденцію виділяти іони в навколишнє середовище, які можуть сприяти розхитуванню протезів імплантів, що закріплюються всередині кістки, яка їх утримує [1, 2], а також викликати токсичні та алергічні реакції, не дивлячись на те, що в сплавах SS корозія 15 зведена до мінімуму [3]. Крім цього, ці сплави мають високий модуль пружності кортикальної кістки. Така різниця модулів пружності медичних сплавів і кістки призводить до ослаблення кісткової тканини навколо імпланта, що може призвести до розхитування імпланта і розлому кістки навколо нього.

В даний час в ортопедичній хірургії все частіше використовується титановий сплав Т318 (Ti-6Al-4V). Цей сплав міцніше чистого титану і має настільки ж хорошу біосумісність [4]. Основною перевагою сплаву Т318 є те, що його модуль пружності в два рази менше, ніж у сплавів SS або Co-Cr і становить величину ~ 100 ГПа, що робить його більш привабливим для виготовлення суглобових імплантів.

Найближчий аналог способу нанесення покриття на суглобовий імплант [5], зокрема на протез кульшового суглоба зі сплаву TiAl6Nb7, включає процес його нанесення, в якому використовувалось гібридне плазмо-активоване хімічне осадження з парової фази/фізичне осадження з парової фази (PA-CVD/HVD) з використанням системи наплення з 2-дюймовим магнетроном постійного струму. Витратні матеріали, використані в цьому прикладі, включали: тазостегновий суглоб, виготовлений зі сплаву TiAl6Nb7; 2-дюймовий магнетрон постійного струму (Advanced Energy, Форт Коллінз, США); ультразвукову очисну ванну 60 HC (Naenikon, Швейцарія) і очисний розчин, що містить суміш етанол/ацетон у співвідношенні 1:1.

Порядок нанесення покриття на протез кульшового суглоба, що використовується, включає наступні кроки.

Крок (а): протез кульшового суглоба з TiAl6Nb7 сплаву поміщають в ультразвукову ванну 35 для очищення в розчиннику, що містить суміш етанол/ацетон 1:1. Протез кульшового суглоба опромінюють ультразвуком на частоті 45 кГц протягом 10 хвилин.

Етап (b): очищений протез кульшового суглоба вставляють у вакуумну камеру 2-дюймового магнетрона постійного струму, який оснащений магнетронними катодами з Ta і Ti, джерелом радіочастотного зміщення підкладки та блоком контролерів масового потоку для газоподібних і 40 пароподібних середовищ. Вакуумну камеру відкачують до тиску менше 1×10^{-5} Па.

Етап (c): протез кульшового суглоба очищають при роботі магнетрона постійного струму з потужністю 200 Вт в атмосфері аргону при тиску 0,5 Па протягом 5 хвилин.

Етап (d): потім процес очищення проводять при високочастотному самозміщенні - 600 В в атмосфері аргону з тиском 2,4 Па протягом 90 хвилин.

Етап (e): проміжний шар наносять на очищений протез кульшового суглоба методом магнетронного розпилювання Ta при високочастотному самозміщенні - 300 В з потужністю Ta магнетрона 200 Вт зі швидкістю осадження Ta 400 нм за годину протягом 45 хвилин.

Крок (f): магнетронний розряд вимикають.

Етап (g): осадження DLC застосовують до проміжного шару Ta на протез кульшового суглоба з покриттям етапу (e) з ацетилену при тиску 2,5 Па, радіочастотному самозміщенні - 600 В протягом 1 хвилини.

Стадія (h): потік газу-носія аргон/тетраізопрооксид титану (TTIP) вводять в ацетиленовий розряд при швидкості потоку Ag 10 стандартних кубічних сантиметрів (scm) на хвилину через барботер TTIP, нагрітий до 80 °C, протягом 1 хвилини.

Етап (i): етапи (g) і (h) повторюють 10 разів, а потім протез кульшового суглоба з покриттям виймають з вакуумної камери.

В даному варіанті здійснення способу нанесення покриття на експериментально виготовлений протез кульшового суглоба, що прийнято за найближчий аналог, має багат шарове покриття DLC/Tioxide DLC, яке має виняткову гнучкість завдяки наявності тонших під шарів порівняно з протезом, який має лише один монолітний DLC шар.

Основний недолік - це утворення тріщини в АПП, нанесеного на м'який підшар, на поверхні якого зростає шорсткість, пов'язане зі збільшенням стискаючих напружень з боку АПП на цей підшар. При збільшенні навантаження на поверхню АПП з боку прилеглої до неї рухомої поверхні сусідньої деталі суглобового імпланта на місцях шорсткості поверхні АПП зростають локальні питомі навантаження, що призводить до утворення тріщини навколо них. Крім того, спосіб, за допомогою якого це покриття наносять, має суттєвий недолік, який полягає в тому, що максимальна твердість АПП, що наносять на імплант, не перевищує 22 ГПа. Це суттєво знижує їх зносостійкість, незважаючи на виняткову гнучкість цих АПП.

В основу корисної моделі поставлена задача створити спосіб нанесення покриття на суглобові імпланти, в якому шорсткість АПП не буде перевищувати початкову шорсткість поверхні самої підкладки для зменшення питомої щільності локальних деформацій на поверхні АПП, яка може утворювати тріщини навколо цих місць при збільшенні на них поверхневих навантажень.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі нанесення покриття на суглобові імпланти, що включає нанесення на поверхню імпланта металевго підшару з одного або декількох шарів металевго покриття різного фазового складу, на який наносять один або декілька шарів алмазоподібного покриття, твердість яких збільшують від поверхні металевго підшару до зовнішньої поверхні останнього шару алмазоподібного покриття, згідно з корисною моделлю, металеві шари і шари з алмазоподібного покриття наносять вакуумно-дуговим методом фільтрованими потоками вакуумно-дугової катодної плазми, що генеруються, відповідно, джерелом фільтрованої вакуумно-дугової плазми з металевим катодом і джерелом фільтрованої вакуумно-дугової плазми з графітовим катодом, і які направляють на охолоджувану підкладку сфокусованим на неї транспортуючим магнітним полем.

У способі додатково наносять на імплант підшар з нанокристалічного нітриду із джерела фільтрованої вакуумно-дугової плазми з металевим катодом, виконаним з титану або титанових сплавів, в атмосфері азоту або в суміші аргону з азотом, які направляють на охолоджувану підкладку сфокусованим на неї транспортуючим магнітним полем при подачі на неї імпульсних потенціалів негативної полярності з амплітудою не нижче 1 кВ і не вище 2 кВ, з тривалістю імпульсів не вище 6 мкс і частоті їх повторення не нижче 12 кГц при тиску азоту у вакуумній камері або його суміші з аргонном, не нижче 1 Па і не вище 2 Па.

У способі металеві шари на основі титану наносять вакуумно-дуговим методом фільтрованими потоками вакуумно-дугової катодної плазми, яке генеруються джерелом фільтрованої вакуумно-дугової плазми з титановим або багатокомпонентним сплавним катодом на основі титану, які направляють на охолоджувану підкладку сфокусованим на неї транспортуючим магнітним полем при подачі на підкладку імпульсних потенціалів негативного зсуву з амплітудою не нижче 1 кВ і не вище 2 кВ при тривалості імпульсів не вище 6 мкс і частоті їх повторення не нижче 12 кГц.

У способі алмазоподібне покриття наносять на підшар нітриду охолоджувальної підкладки фільтрованими потоками вакуумно-дугової катодної плазми, які направляють на охолоджувану підкладку сфокусованим на неї транспортуючим магнітним полем з джерела фільтрованої вакуумно-дугової плазми з графітовим катодом.

У способі фокусування транспортуючого магнітного поля на підкладку здійснюють за допомогою додаткових магнітних засобів, що збільшують напруженість транспортуючого магнітного поля на поверхні підкладки вздовж нормалей до неї.

У способі алмазоподібне покриття наносять на підшар нітриду при подачі на підкладку імпульсних негативних потенціалів з амплітудою для першого шару алмазоподібного покриття не нижче 2 кВ, а для наступних шарів з поступово зменшеною амплітудою, яку поступово зменшують, з кроком не більше 0,5 кВ, при тривалості імпульсних потенціалів не вище 6 мкс і частоті їх повторення не нижче 12 кГц.

У способі час осадження кожного шару алмазоподібного покриття становить величину, кратну часу, за яке катодна пляма, що переміщується по поверхні катода, здійснює повний обхід навколо його осі.

У способі після осадження кожного шару алмазоподібного покриття процес осадження переривають на паузу, тривалість якої забезпечує примусове охолодження підкладки до кімнатної температури.

Завдяки відмінним ознакам способу нанесення покриття, згідно з корисною моделлю, збільшується адгезія покриття до поверхні підкладки, а також його твердість, яка дорівнює величині не менше ніж (40-45) ГПа, при цьому шорсткість АПП щодо початкової шорсткості поверхні підкладки не змінюється. В результаті збільшується стійкість АПП до утворення тріщини навколо місць, які піддаються високим локальним навантаженням, що можуть

реалізовуватися при контактi з поверхнею тертя iншої деталi суглобового iмпланта. Все це суттєво збiльшує зносостiйкiсть нанесених АПП в умовах високих локальних навантажень в бiологiчно активних середовищах.

5 Нанесення на м'яку поверхню титанової пiдкладки твердого пiдшару з нанокристалiчного нiтриду на основi титану або титанових сплавiв забезпечує високу твердiсть поверхневого шару на м'якому матерiалi пiдкладки. Крім цього, забезпечення низького рiвня внутрiшнiх стискаючих напружень усерединi даного пiдшару збiльшує рiвень його адгезiї до поверхнi пiдкладки [6] без суттєвої деформацiї її поверхневого шару. Виконання такого одношарового пiдшару товщиною не менше 1 мкм забезпечує досить високу жорсткiсть основи на м'якiй поверхнi пiдкладки, що
10 необхідно для нанесення твердого АПП. Це виключає утворення в ньому шорсткостi, в яких, пiд дiєю iнтенсивних локальних навантажень при контактi з iншою поверхнею, можуть утворюються високi питомi навантаження, що супроводжуються утворенням трiщини в АПП.

Нанесення на твердий пiдшар багатшарового АПП, в якого твердiсть i модуль пружностi кожного шару поступово збiльшується, починаючи вiд його першого до останнього шару, дозволяє збiльшити адгезiю нанесеного АПП до твердого пiдшару з нiтриду, а також сумарну товщину АПП без iстотного збiльшення в ньому внутрiшнiх напружень стиску порiвняно з одношаровим АПП, що має твердiсть i товщину, як для останнього шару багатшарового АПП, нанесеного безпосередньо на твердий пiдшар нiтриду.

Нанесення пiдшару нiтриду на поверхню охолоджувальної пiдкладки в атмосферi азоту фiльтрованими потоками вакуумно-дугової катодної плазми, що генеруються з джерела фiльтрованої вакуумно-дугової плазми з титановим або багатокomпонентним сплавним катодом на основi титану i направляються на поверхню пiдкладки сфокусованим на неї транспортуючим магнiтним полем, силові лiнii якого направленi уздовж нормалi до неї, забезпечує рiвномiрне нанесення високоякiсних, практично без дефектних покриттiв з нiтридiв. При цьому подача на
20 пiдкладку iмпульсних негативних потенцiалiв з амплiтудою не нижче 1 кВ i не вище 2 кВ з тривалiстю iмпульсiв не вище 6 мкс i частотою їх повторення не нижче 12 кГц при тиску азоту у вакуумнiй камерi не нижче 1 Па i не вище 2 Па забезпечує формування нанокристалiчних покриттiв з нiтриду, що мають суттєво знижений рiвень стискаючих напружень.

Проведенi експерименти показали, що такi покриття нiтридiв мають структуру (220), яка забезпечує високу твердiсть покриття на рiвнi (30-35) ГПа, низький об'ємний модуль пружностi на рiвнi 300 ГПа, низький рiвень внутрiшнiх напружень стиску (3...5) ГПа та високий рiвень їх адгезiї до поверхнi пiдкладки [6, 7, 8, 9]. При цьому, збiльшення напруженостi транспортуючого магнiтного поля на поверхнi пiдкладки вздовж нормалi до неї збiльшує ефективнiсть формування наноструктури нiтридiв з текстурою (220) при меншiй амплiтудi iмпульсних потенцiалiв негативного змiщення на пiдкладцi i одночасно забезпечує збiльшення швидкостi осадження покриття за рахунок бiльш ефективного використання плазмових потокiв, що виходять з джерела плазми [6].

Нанесення АПП на пiдшар охолоджувальної пiдкладки вакуумно-дуговим методом фiльтрованими потоками вакуумно-дугової вуглецевої плазми, якi направляються на поверхню
40 прошарку сфокусованим до її поверхнi транспортуючим магнiтним полем, силові лiнii якого направляються до її поверхнi пiд кутами, близькими до її нормалi за допомогою додаткових магнiтних засобiв, забезпечує рiвномiрне нанесення АПП покриттiв на пiдкладки сферичної або iншої складної форми.

Подача на пiдкладку iмпульсних негативних потенцiалiв з амплiтудою для першого шару АПП не нижче 2 кВ при тривалостi iмпульсiв не вище 6 мкс i частотi їх повторення не нижче 12 кГц збiльшує адгезiю АПП до пiдшару нiтриду за рахунок зменшення внутрiшнiх напружень стиску в першому шарi АПП, а також за рахунок iонного перемiшування шарiв на межi їх подiлу. Зменшення амплiтуди iмпульсного потенцiалу на пiдкладцi для наступних шарiв АПП з поступово зменшеною амплiтудою з кроком не бiльше 0,5 кВ для кожного шару АПП поступово збiльшує твердiсть цих шарiв. У результатi середнє значення внутрiшнiх напружень в багатшаровому АПП iстотно зменшується порiвняно з одношаровим АПП тiєї ж товщини. Переривчасте осадження багатшарового АПП з паузами мiж шарами забезпечують зниження температури пiдкладки до кiмнатної температури. Це збiльшує кiлькiсть алмазної фази в нанесених шарах АПП, що вiдповiдно збiльшує їх твердiсть i додатково знижує рiвень внутрiшньої напруги стиснення в кожному шарi АПП.

Спосiб нанесення покриття на суглобовi iмпланти включає нанесення на поверхню iмпланта металевого пiдшару з одного або декiлькох шарiв металевого покриття рiзного фазового складу, на який наносять один або декiлька шарiв алмазоподiбного покриття, твердiсть яких збiльшують вiд поверхнi металевого пiдшару до зовнiшньої поверхнi останнього шару
60 алмазоподiбного покриття.

Підшар з нанокристалічного нітриду наносять фільтрованими потоками із джерела фільтрованої вакуумно-дугової плазми з металевим катодом, виконаним з титану або титанових сплавів, в атмосфері азоту або в суміші аргону з азотом, які направляють на охолоджувану підкладку сфокусованим на неї транспортуючим магнітним полем при подачі на неї імпульсних потенціалів негативної полярності з амплітудою не нижче 1 кВ і не вище 2 кВ, з тривалістю імпульсів не вище 6 мкс і частоті їх повторення не нижче 12 кГц при тиску азоту у вакуумній камері або його суміші з аргонном, не нижче 1 Па і не вище 2 Па.

Металеві шари на основі титану наносять вакуумно-дуговим методом фільтрованими потоками вакуумно-дугової катодної плазми, які генеруються джерелом фільтрованої вакуумно-дугової плазми з титановим або багатокомпонентним сплавним катодом на основі титану, які направляють на охолоджувану підкладку сфокусованим на неї транспортуючим магнітним полем при подачі на підкладку імпульсних потенціалів негативного зсуву з амплітудою не нижче 1 кВ і не вище 2 кВ при тривалості імпульсів не вище 6 мкс і частоті їх повторення не нижче 12 кГц.

Алмазоподібне покриття наносять на підшар нітриду охолоджувальної підкладки фільтрованими потоками вакуумно-дугової катодної плазми, які направляють на охолоджувану підкладку сфокусованим на неї транспортуючим магнітним полем з джерела фільтрованої вакуумно-дугової плазми з графітовим катодом.

Фокусування транспортуючого магнітного поля на підкладку здійснюють за допомогою додаткових магнітних засобів, що збільшують напруженість транспортуючого магнітного поля на поверхні підкладки вздовж нормалей до неї.

Алмазоподібне покриття наносять на підшар нітриду при подачі на підкладку імпульсних негативних потенціалів з амплітудою для першого шару алмазоподібного покриття не нижче 2 кВ, а для наступних шарів з поступово зменшеною амплітудою, яку поступово зменшують, з кроком не більше 0,5 кВ, при тривалості імпульсних потенціалів не вище 6 мкс і частоті їх повторення не нижче 12 кГц.

Час осадження кожного шару алмазоподібного покриття становить величину, кратну часу, за яке катодна пляма, що переміщується по поверхні катода, здійснює повний обхід навколо його осі.

Після осадження кожного шару алмазоподібного покриття процес осадження переривають на паузу, тривалість якої забезпечує примусове охолодження підкладки до кімнатної температури.

Приклад нанесення покриття на суглобові імпланти, зокрема на сферичний елемент тазостегнового суглоба, виготовленого з титану або титанового сплаву Т318 (Ti-6Al-4V).

Даний приклад ілюструє також конкретний спосіб нанесення покриття, що заявляється, на сферичний елемент ендопротеза кульшового суглоба відповідно до втілення цієї корисної моделі. Для створення покриття на даному елементі суглобового імпланта використовувалися наступні технологічні пристрої та елементи технологічного оснащення.

1. Два прямолінійних джерела фільтрованої вакуумно-дугової катодної плазми [10], приєднані до вакуумної камери на одній осі назустріч один одному: один, наприклад, з титановим катодом або з катодом із сплавів TiAl, а інший - з графітовим катодом.

2. Охолоджуваний підкладко-утримувач з можливістю обертання навколо його осі, що перетинає вісь обох джерел плазми, на якому закріплюється сферичний елемент тазостегнового суглоба (підкладка) із забезпеченням електричного і теплового контакту з ним.

3. Додаткові магнітні засоби, що забезпечують фокусування силових ліній транспортуючого магнітного поля на поверхні підкладки під кутами, близькими до нормалей цієї поверхні.

4. Поворотна заслінка, яка перекидає плазмовий потік вакуумно-дугової катодної плазми на підкладку зі сторони одного чи іншого джерела плазми.

5. Генератор високовольтних імпульсів для подачі високовольтних імпульсних потенціалів негативної полярності на підкладку.

Процедура осадження покриття на сферичний елемент тазостегнового суглоба, що використовується в цьому прикладі, включає наступні кроки.

1. Сферичний елемент ендопротезу кульшового суглоба промивають в очищеному бензині Б-70 типу калоша і встановлюють у вакуумній камері на підкладко-утримувачі із забезпеченням електричного і теплового контакту.

2. Вакуумну камеру відкачують на високий вакуум до тиску не вище $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па.

3. Клапан високо-вакуумного насоса прикривають, занижуючи швидкість відкачування вакуумної камери не менше, ніж в 2 рази, а потім напускають аргон до тиску 4 Па.

4. Підпалюють імпульсний тліючий розряд в аргоні і виконують чистку поверхні підкладки в тліючому розряді при амплітуді імпульсів (1-2) кВ з тривалістю від (6-20) мксек. і частоті

повторення 12 кГц протягом від 20 до 30 хвилин. При цьому чистку здійснюють спочатку без магнітного поля всередині вакуумної камери, а після зникнення дугоутворення з поверхні утримувача підкладки (якщо це мало місце) в магнітному полі магнітних засобів, що фокусують, при включеному обертанні підкладко-утримувача. При цьому заслінка перебуває в положенні "Зачинено" з боку джерела плазми з металевим катодом.

5 5. Після виконання кроку 4 плавно закривають подачу аргону, вимикають магнітні поля, генератор високовольтних імпульсів, повністю відкривають клапан високо-вакуумного відкачування вакуумної камери, і відкачують її до тиску не вище $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па.

10 6. Після цього на підкладку подають імпульсні потенціали негативної полярності з амплітудою не менше 2 кВ з тривалістю 6 мкс при частоті повторення 12 кГц, включають магнітне поле, джерело плазми з металевим катодом при струмі дуги ~ 100 А і протягом 4-5 хв. проводять очищення поверхонь конструктивних елементів всередині цього джерела плазми від адсорбованих на них газів і молекул води. Потім вимикають джерело плазми, магнітне поле і генератор високовольтних імпульсних потенціалів, а заслінку переводять в положення "Відкрито" відносно джерела плазми з металевим катодом, але "Закрито" відносно джерела плазми з графітовим катодом.

15 7. Вакуумну камеру знову відкачують до тиску не вище $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па, після чого включають генератор високовольтних імпульсних потенціалів і на підкладку знову подають імпульсні негативні потенціали з амплітудою не нижче 2 кВ з тривалістю імпульсів 6 мкс, при частоті їх повторення 12 кГц, включають джерело плазми з металевим катодом і через (5-6) хв. у вакуумну камеру напускають азот до тиску ~ 1 Па або суміш аргону з азотом, наприклад у співвідношенні 1:10, потім зменшують амплітуду імпульсних потенціалів, що подаються на підкладку до 1,5 кВ (при осадженні TiN покриття) або до 1 кВ (при осадженні TiAlN), і здійснюють осадження нітриду протягом 30 хв. (при осадженні одношарового покриття) або протягом (40-60) хв. (при осадженні багатшарового покриття).

20 8. Після осадження шару нітриду за п. 7 вимикають джерело плазми, генератор високовольтних імпульсів, магнітне поле, подачу азоту або його суміші з аргонем у вакуумну камеру і здійснюють відкачування вакуумної камери на високий вакуум до тиску не вище $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па, а заслінку залишають у положенні "Відкрито" з боку джерела плазми з металевим катодом або "Закрито" з боку джерела плазми з графітовим катодом.

25 9. Після досягнення у вакуумній камері заданого тиску включають джерело високовольтних імпульсів і на підкладку подають імпульсні негативні потенціали з амплітудою не нижче 2 кВ з тривалістю імпульсів 6 мкс, при частоті їх повторення 12 кГц, включають магнітне поле, включають джерело плазми з графітовим катодом при струмі дуги ~ 100 А і протягом 4-5 хв. проводять очищення поверхонь конструктивних елементів всередині джерела плазми з графітовим катодом від адсорбованих на них газів і молекул води, після чого вимикають джерело плазми, магнітне поле і генератор високовольтних імпульсних потенціалів.

30 10. Вакуумну камеру знову відкачують до тиску не вище $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па, а потім знову включають джерело високовольтних імпульсів і на підкладку подають імпульсні негативні потенціали з амплітудою не нижче 2 кВ з тривалістю імпульсів 6 мкс, при частоті їх повторення 12 кГц, включають магнітне поле, включають джерело плазми з графітовим катодом при струму дуги ~ 100 , а заслінку переводять в положення "Відкрито" з боку джерела плазми з графітовим катодом і наносять шар АПП протягом часу, кратному часу середнього обходу КП дуги навколо осі катода, але не менше часу двократного обходу.

35 45 11. Після нанесення кожного шару АПП при послідовному зменшенні амплітуди імпульсного негативного потенціалу на підкладці з кроком не більше 0,5 кВ процес осадження переривають на паузу, яка забезпечує примусове охолодження підкладки до первісної (кімнатної) температури. При осадженні кожного наступного шару виконують кроки 9, 10 і 11.

В результаті виконання цих дій отримують тверді АПП покриття з твердістю не нижче 40 ГПа на м'якій Ti підкладці з твердістю $\sim (3-5)$ ГПа. У такій конструкції покриття пригнічується тріщиноутворення в АПП на титановій підкладці навколо місць з інтенсивним навантаженням.

Джерела інформації:

1. Granchi D, Cenni E, Tigani D, Trisolino G, Baldini N, Giunti A. Sensitivity to implant materials in patients with total knee arthroplasties. *Biomaterials*; 29:1494-500, 2008.

55 2. Granchi D, Cenni E, Trisolino G, Giunti A, Baldini N. Sensitivity to implant materials in patients undergoing total hip replacement. *Journal of biomedical materials research Part B, Applied biomaterials*; 77:257-64, 2006.

3. *Joint Replacement Technology*. Woodhead Publ Mater: 1-675, 2008.

60 4. Veiga C, Devim JP, Loureiro AJR. Properties and Applications of Titanium Alloys: A Brief Review. *Rev Adv Mater Sci*; 32: 133-48, 2012.

5. United State Patent, Thorwarth et.al. Coating for a titanium alloy substrate. Patent No. US 9,308,090 B2. Date of Patent: Apr. 12. 2016.

6. Akkaya S.S. Structure and properties of TiN coatings produced with PIII&D technique using high efficiency rectilinear filter cathodic arc plasma / S.S. Akkaya, V.V. Vasylyev, E.N. Reshetnyak, K. Kazmanli, N. Solak, V.E. Strel'nitskij, M. Ürgen // Surface & Coatings Technology. - 2013. - V.236. - P. 332-340.

7. Belous V. Cavitation and abrasion resistance of Ti-Al-Y-N coatings prepared by the PIII&D technique from filtered vacuum-arc plasma / V. Belous, V. Vasylyev, A. Luchaninov, V. Marinin, E. Reshetnyak, V. Strel'nitskij, S. Goltvyanytsya, V. Goltvyanytsya // Surface & Coatings Technology. - 2013. - V. 223. - P.68-74.

8. Васильев В.В. Механические свойства и эрозионная стойкость вакуумно-дуговых покрытий (Ti, Al) N, модифицированных иттрием / В.В. Васильев, В.И. Коваленко, А.А. Лучанинов, В.Г. Маринин, Е.Н. Решетняк, Г.Н. Толмачева, В.Е. Стрельницкий // Вопросы атомной науки и техники, серия: "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение". - 2011. -Т. 74, № 4. - С.160-164.

9. Васильев В.В., Влияние импульсного потенциала смещения на структуру и твердость Ti-N покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы / В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, Г.Н. Толмачева, В.Е. Стрельницкий // Сборник трудов 4 Международной научной конференции "Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур" (ФММН 2010, Харьков, Украина). - 2010. - Т. 1. - С. 85-89.

10. V.V. Vasylyev, High-productive source of the cathodic vacuum-arc plasma with the rectilinear filter / V.V. Vasylyev, A.A. Luchaninov, E.V. Strel'nitskij // Problems of Atomic Science and Technology, Series "Vacuum, pure materials, superconductors". - 2014. Vol. 89, №1-P. 1-4.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб нанесення покриття на суглобові імпланти, що включає нанесення на поверхню імпланта металевого підшару з одного або декількох шарів металевого покриття різного фазового складу, на який наносять один або декілька шарів алмазоподібного покриття, твердість яких збільшують від поверхні металевого підшару до зовнішньої поверхні останнього шару алмазоподібного покриття, який **відрізняється** тим, що металеві шари і шари з алмазоподібного покриття наносять вакуумно-дуговим методом фільтрованими потоками вакуумно-дугової катодної плазми, що генеруються відповідно джерелом фільтрованої вакуумно-дугової плазми з металевим катодом і джерелом фільтрованої вакуумно-дугової плазми з графітовим катодом, і які направляють на охолоджувану підкладку сфокусованим на неї транспортуючим магнітним полем.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що додатково наносять на імплант підшар з нанокристалічного нітриду плазмовим потоком із джерела фільтрованої вакуумно-дугової плазми з металевим катодом, виконаним з титану або титанових сплавів, в атмосфері азоту або в суміші аргону з азотом, які направляють на охолоджувану підкладку сфокусованим на неї транспортуючим магнітним полем при подачі на неї імпульсних потенціалів негативної полярності з амплітудою не нижче 1 кВ і не вище 2 кВ, з тривалістю імпульсів не вище 6 мкс і частоті їх повторення не нижче 12 кГц при тиску азоту у вакуумній камері або його суміші з аргоном, не нижче 1 Па і не вище 2 Па.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що металеві шари на основі титану наносять вакуумно-дуговим методом фільтрованими потоками вакуумно-дугової катодної плазми, які генеруються джерелом фільтрованої вакуумно-дугової плазми з титановим або багатокомпонентним сплавним катодом на основі титану, які направляють на охолоджувану підкладку сфокусованим на неї транспортуючим магнітним полем при подачі на підкладку імпульсних потенціалів негативного зсуву з амплітудою не нижче 1 кВ і не вище 2 кВ при тривалості імпульсів не вище 6 мкс і частоті їх повторення не нижче 12 кГц.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що алмазоподібне покриття наносять на підшар нітриду охолоджувальної підкладки фільтрованими потоками вакуумно-дугової катодної плазми, які направляють на охолоджувану підкладку сфокусованим на неї транспортуючим магнітним полем з джерела фільтрованої вакуумно-дугової плазми з графітовим катодом.

5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що фокусування транспортуючого магнітного поля на підкладку здійснюють за допомогою додаткових магнітних засобів, що збільшують напруженість транспортуючого магнітного поля на поверхні підкладки вздовж нормалей до неї.

6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що алмазоподібне покриття наносять на підшар нітриду при подачі на підкладку імпульсних негативних потенціалів з амплітудою для першого

шару алмазоподібного покриття не нижче 2 кВ, а для наступних шарів з поступово зменшеною амплітудою, яку поступово зменшують, з кроком не більше 0,5 кВ, при тривалості імпульсних потенціалів не вище 6 мкс і частоті їх повторення не нижче 12 кГц.

5 7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що час осадження кожного шару алмазоподібного покриття становить величину, кратну часу, за який катодна пляма, що переміщується по поверхні катода, здійснює повний обхід навколо його осі.

10 8. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що після осадження кожного шару алмазоподібного покриття процес осадження переривають на паузу, тривалість якої забезпечує примусове охолодження підкладки до кімнатної температури.