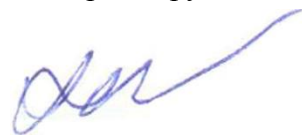


**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)**

На правах рукописи



**РАДЮК АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ТИТАН – ГИДРОКСИАПАТИТ**

**2.6.5 (05.16.06) - Порошковая металлургия и композиционные материалы.**

**Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:  
Доктор технических наук,  
Калита Василий Иванович**

**Москва – 2021**

## Оглавление

Оглавление.....	2
Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	8
1.1 Виды имплантатов .....	8
1.2 Плазменные покрытия.....	9
1.3 Химический и фазовый состав плазменных ГА покрытий в состоянии после напыления.....	14
1.4 Химическая и термическая обработки Ti имплантатов с ГА покрытиями.....	19
1.5 Исследования биоактивных покрытий, <i>in vitro</i> , <i>in vivo</i> .....	20
Заключение, цель и задачи исследования.....	30
Глава 2. Методика и материалы.....	32
2.1 Напыление Ti покрытий.....	32
2.2 Напыление ГА покрытий.....	39
2.3 Композиционные покрытия Ti ТКП + ГА.....	44
2.4 Вживление имплантатов ТКП Ti и ТКП Ti+ГА покрытиями.....	47
Выводы по главе.....	52
Глава 3. Механические свойства и структура ТКП металлических покрытий .....	53
3.1 Сдвиговая прочность ТКП Ti покрытие - Ti цилиндрическая подложка.....	53
3.2 Пористость ТКП Ti покрытий.....	61
3.3 Микроструктура, химический состав и микротвердость ТКП Ti покрытия и Ti подложки.....	63
3.4 Механизм формирования ТКП покрытия .....	67

3.5 ТКП бронзовые покрытия для теплообмена.....	69
3.6 Дополнительные исследования по испытанию бронзовых ТКП покрытий при теплообмене.....	84
Выводы по главе.....	89
Глава 4. ГА покрытия.....	90
4.1. Плазменное напыление.....	90
4.2 Макро- и микроструктура порошка и покрытий ГА.....	93
4.3 Химический и фазовый состав порошков и покрытий.....	97
4.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	102
4.5 Гидротермическая обработка ГА покрытий.....	104
4.6 Сдвиговая прочность.....	107
Выводы по главе.....	108
Глава 5. ТКП Ti + ГА покрытия.....	109
5.1 Сдвиговая прочность ТКП Ti+ керамические покрытия.....	111
5.2 Граница между ГА покрытием - Ti подложкой.....	114
5.3 Микротвердость ГА покрытия, Ti подложки и границы между ними.....	115
5.4 Исследования границы раздела ГА покрытие - Ti подложка на ОЖЕ микроскопе.....	119
Выводы по главе.....	121
Глава 6. Исследования in vivo имплантов с ТКП Ti + ГА покрытиями.....	122
6.1 Первый этап.....	122
6.2 Второй этап.....	131
Выводы по главе.....	137
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	138
Список литературы.....	140

## Введение.

Плазменное напыление успешно применяется в инженерной практике при напылении износостойких и коррозионностойких, теплозащитных и других функциональных покрытий, включая покрытия на внутрикостных имплантатах. Напыляемые частицы находятся в расплавленном состоянии и на подложке затвердевают отдельно и формируют покрытия с пористостью 1-10%, которая располагается вокруг напыленных частиц. Формирование покрытий с большей пористостью до 30% более трудная задача для плазменного напыления. Для этого используется модель формирования пористости, используемая в порошковой металлургии, когда объемное тело из сферических частиц после холодного прессования спекается для повышения механических свойств. Для реализации такой пористой структуры в покрытии увеличивают размер напыляемых частиц, уменьшают их температуру и скорость, что снижает деформацию частиц на подложке и повышает пористость вокруг частиц до 30%. Поскольку покрытия не спекают, то сдвиговая прочность такого покрытия не превышает 40 Мпа. Такие пористые покрытия из титана и гидроксиапатита используют для формирования покрытий на поверхности внутрикостных имплантатов. Аналогичные покрытия используются на поверхности теплообменников при смене агрегатного состояния хладагента. В обоих случаях применения этих пористых покрытий требуется более сложная геометрия пористого пространства. На внутрикостных имплантатах пористость должна быть удобной для врастания и последующего функционирования новой костной ткани и создания прочного соединения имплантата с костной системой [1-8]. Разработка такого трехмерного капиллярно – пористого (ТКП) покрытия ведется в ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова. ТКП состоит из гребней и впадин с высотой равной толщине покрытия. В настоящее время необходимо установить оптимальные режимы плазменного напыления ТКП покрытия. Задача усложняется при необходимости нанесения на ТКП Ti покрытие биоактивного покрытия с химическим составом близким к химическому составу минеральной

составляющей костной ткани [1-4]. Таким веществом является гидроксипатит (ГА),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Однако при напылении ГА покрытий возникает много проблем, начиная с частичного разложения ГА при его плавлении в плазме, так и при растворении этого покрытия в живом организме на имплантате. В данной работе будут сформулированы задачи для решения этих проблем.

Не менее сложные задачи использования пористых покрытий стоят перед исследователями в процессе теплообмена при смене агрегатного состояния хладагента. Жидкая охлаждающая фаза нагревается и переходит в газовую фазу. Высокая интенсивность теплообмена достигается разделением потоков жидкой и газовой фаз. Для интенсификации теплообмена увеличивают поверхность охлаждаемых изделий за счет формирования рифлёной поверхности, в том числе с использованием спеченных порошков. Формируется пористая структура из спеченных шариков, как она описана выше, традиционная для порошковой металлургии. Однако спеченные структуры с размером менее 1 мм и с определенной формой трудно получать и потом пайкой соединять с охлаждаемой поверхностью. При этом процесс теплообмена во многом контролируется геометрией паровой фазы, начиная от пузырьков с размером менее 1 мм и заканчивая большими объемами газовой фазы, препятствующей поступлению жидкой фазы к охлаждаемой поверхности, что снижает коэффициент теплопередачи. В диссертации будут приведены данные по формированию бронзовых ТКП покрытий для интенсификации теплообмена.

**Цель исследования:** разработка, исследования и установление общих закономерностей формирования плазменным напылением композиционных металл – керамических покрытий с новым типом пористой структуры.

**Задачи работы:**

1. Установление основных закономерностей процесса напыления трехмерного капиллярно – пористого (ТКП) титанового покрытия из проволоки с новым типом пористой структуры и повышенной сдвиговой прочностью, анализ пористой структуры.

2. Установление основных закономерностей процесса плазменного напыления гидроксиапатита (ГА) при изменении температуры титановой подложки в интервале 20-600°C. Анализ структуры, фазового состава, размера кристаллитов и тепловых эффектов перехода в стабильное состояние.

3. Определение сдвиговой прочности композиционного ТКП Ti - ГА покрытия. Исследования химического состава, структуры и микротвердости границы раздела Ti – ГА от температуры предварительного подогрева Ti, 20-600°C.

4. Разработка технологии напыления композиционного ТКП Ti – ГА на создаваемой роботизированной установке.

#### **Научная новизна исследования:**

1. Установлены механизмы повышения сдвиговой прочности ТКП Ti покрытия до 230 МПа от времени предварительного действия несамостоятельно дугового разряда на Ti подложку при ведении процесса напыления с дуговым разрядом на распыляемую проволоку. Установлена возможность формирования монолитной структура границы раздела между ТКП Ti покрытия и Ti подложкой с повышением микротвердости с 1,86 ГПа до 8,06 ГПа при пористости ТКП Ti покрытия 46%. Установлено тримодальное распределение пористости: во впадинах между гребнями и на стенках гребней.

2. Установлено повышение стабильности структуры ГА покрытия при повышении температуры Ti подложки с 20°C до 550°C: отсутствует аморфное гало на рентгенограмме, размер кристаллитов повышается с 20 до 36 нм, отсутствует локальный тепловой эффект при температуре 720°C.

3. Установлено повышение сдвиговой прочности композиционного ТКП Ti - ГА покрытия до 92,6 МПа при температуре ТКП Ti покрытия 550°C, экспериментальное значение микротвердости границы 3,07 ГПа соответствует расчетной подсчитанному по правилу смесей микротвердости Ti подложки и ГА покрытия. Прочность границы раздела определяется химическим

взаимодействием напыляемого ГА с Тi уже на стадии напыления, о чем свидетельствуют взаимные диффузионные потоки Тi и Са (ОЖЭ – скопия высокого разрешения).

### **Практическая значимость работы, ее реализация.**

1. Процессы напыления разработаны на стандартной промышленной установке, что позволяет реализовать результаты научных исследований по напылению титана и гидроксиапатита на практике. Установка дополнена камерой для напыления.

2. Разработанный процесс напыления композиционного ТКП Тi - ГА покрытия заложен в не имеющую аналогов плазменную роботизированную установку с двумя плазмотронами, напыляющими последовательно ТКП Тi и ГА покрытия. На способ напыления получен патент от ИМЕТ РАН.

3. Разработанная технология реализована при напылении ТКП Тi покрытий на реальные тазобедренные имплантаты в рамках хоздоговора с ООО Медикал, г. Королев.

## 1 Обзор литературы

### 1.1. Виды имплантатов

Высокие механические свойства Ti и его биоинертность позволяют изготавливать объемные имплантаты с высокими значениями пористости 39 – 68% и размерами пор (160 - 600) мкм [9]. Вторая группа высокопористых имплантатов изготавливается из CaP керамики, которая должна быть полностью заменена костной тканью в процессе вживления. Фазовый состав имплантатов подбирается так, чтобы рост новой кости опережал скорость растворения имплантата [10]. В противном случае имплантат теряет свою исходную форму, поскольку нет прочной поверхности, на которой должна формироваться новая костная ткань. Объем новой костной ткани, врастающей в имплантат, выше для пор с размером более 400 мкм [9]. Титановый имплантат Ti-6%Al-4%V с пористостью  $79\pm 5\%$  и с размером пор 400 - 1300 мкм дополнительно покрыли биоактивным покрытием двухфазным фосфатом кальция (88%ГА и 12%ТКФ) в растворе имитирующем состав биологической жидкости организма человека (SBF) и нанесли покрытие октакальций фосфата (ОКФ) [9]. Систему имплантат – костная ткань рассматривают как композиционный материал, граница раздела в котором формируется после установки имплантата в живой организм. В этом случае имплантат является упрочняющим элементом, костная ткань матрицей. В отсутствие химической связи между упрочняющим элементом и матрицей границу раздела формируют с развитым рельефом на упрочняющем элементе для повышения механической связи. Примером макрорельефа поверхности является резьбовой профиль на титановых зубных имплантатах. Трапециевидная и рифленая конфигурация поверхности имплантатов является лучшей для остеоинтеграции [11-14].



## 1.2. Плазменные покрытия

### 1.2.1. Условия формирования.

Достоинства плазменного напыления ГА порошка заключаются в возможности использования порошка с размером частиц 30–200 мкм, простая и гибкая техника, однородные покрытия на сложных формах, высокий коэффициент осаждения, низкая стоимость процесса [4]. Особенность плазменного напыления заключается в высоких температурах плазмы, при которых ГА порошок частично разлагается, и формируются нестехиометрические и аморфные фазы, возможно формирование трещин из – разности КТР Тi подложки и ГА и разнице их температур (комнатная у Тi и 2350°С у ГА напыляемых частиц) [16,17]. Декомпозиция может устраняться гидротермической обработкой, прочность сцепления может быть повышена температурой предварительного подогрева подложки. Несущая нагрузка, передаваемая через ГА покрытие может быть увеличена за счет повышения удельной поверхности подслоя под ГА покрытием. Требования к структуре пор плазменных покрытий лучше проследить по результатам вживления пористых объемных материалов, для которых накоплен большой объем исследований. При размере пор 565 мкм вращение костной ткани в пористую двухфазную керамику кальциевого фосфата (60%ГА - β-ТКФ) было более благоприятно по сравнению со случаем вращаения костной ткани в керамику с размером пор 300 мкм [18].

Сформированы Тi покрытий из порошка с пористостью 33,4%, толщиной 420 мкм и параметрами шероховатости свободной поверхности  $R_a=39,6$  мкм,  $R_z=215$  мкм,  $R_a/R_z=0,18$ . Позже эти авторы опубликовали результаты исследования покрытий, напыленных из проволоки диаметром 1,6 мм [7]. Тi покрытия, 500 мкм, напыляли металлатором из проволоки диаметром 1,6 мм в камере с защитным газом. На Тi покрытие напыляли газовым пламенем ГА покрытие толщиной 50 мкм [19].

Нет другого вещества, подобного ГА, который напыляют в таком широком интервале режимов по мощности плазмотрона, расходу плазмообразующего газа, дистанции напыления и размерам напыляемых частиц. Это есть следствие отсутствия четких требований к структуре ГА покрытия. Одни авторы напыляют плотные ГА покрытия, другие пористые, поэтому и большая разница в мощности плазменной струи. В идеале ГА покрытие должно иметь одновременно высокие значения пористости, адгезии, когезии и стабильности в живом организме [1, 4]. Традиционные ГА покрытия не выполняют эти условия. Berndt С. С. дает свои рекомендации для ГА покрытий: пористость ГА покрытия не должна быть слишком высокой, так как поры являются источником концентрации напряжений [1]. В тоже время определенная пористость, особенно в поверхности покрытия, необходима для врастания новой костной ткани в поверхность покрытия [1]. При плазменном напылении используют общепринятую схему напыления, когда подложка расположена от плазмотрона на дистанции 50 – 200 мм [1]. При напылении оксидов и материалов с близкими к ним теплофизическими свойствами используют смеси плазмообразующих газов, один из которых обладает более высокой по отношению к аргону энтальпией: водород или азот [1]. Отношение мощности плазмотрона к расходу плазмообразующего газа во многом определяет температуру напыляемых частиц при их одинаковом размере. Мощность плазмотрона изменяется в пределах 9 - 45 кВт [1-5]. Низкая теплопроводность ГА и выбранные режимы напыления определяют возможность сохранения нерасплавленного ядра у напыляемой частицы [24]. Модель структуры частицы ГА с нерасплавленным ядром может быть преобразована в модель покрытия, сформированного из подобных частиц [21]. Режимы плазменного напыления ГА покрытий из опубликованных исследований [22-36] приведены в таблице 1. Упрощая сложные явления нагрева напыляемых ГА частиц в плазменной струе, сделаем оценку приведенных режимов напыления по отношению эффективной мощности плазменной струи,  $N_{eff}$ , к общему расходу плазмообразующего газа,  $Q^{\Sigma}$ , и к среднему размеру

напыляемой частицы,  $d$ :  $N_{\text{eff}}/(Q_{\Sigma m} \times d)$  (табл. 1). В первом приближении отношение  $N_{\text{eff}}/Q_{\Sigma m}$  характеризует энергию, сосредоточенную в единичном объеме плазмы (температуру), и определяет возможность использование этой энергии для нагрева напыляемых частиц до определенной температуры.

*Режимы плазменного напыления ГА покрытий*

**Таблица 1**

N, кВт	U, В	I, А	Q <sub>1</sub> , л/мин	Q <sup>2</sup> , л/мин	Q <sup>Σ</sup> , л/мин	H, мм	d <sub>m</sub> , мм	N <sub>eff</sub> , кВт	N <sub>eff</sub> /Q <sub>Σm</sub> , МДж/кг	N <sub>eff</sub> /(Q <sub>Σm</sub> ×d), ГДж/(кг×м)	оборудование	ссылка
28	35	800	Ar	He	-	90	0,033	9,8			Miller Thermal Inc	15
12,5	50	250	19 Ar	8 N <sub>2</sub>	27	110	0,044	6,25	8,541	194,122	RP 6**	Данные автора
25,6	64	400	20 Ar	11 N <sub>2</sub>	32	95	0,044	16,4	19,883	451,888	PP 25*	Данные автора
18	-	-	70-110 Ar	N <sub>2</sub>	-	-	0,023	-			Metco 3MB GH nozzle	21
40	60	660	41 Ar	8 H <sub>2</sub>	49	75	0,085	23,80	19,300	227,063	-	22
45	-	-	40 Ar	-	40	75	0,11	13,50			CSIRO Electronic*	23
32	64	500	45 Ar	6,5 H <sub>2</sub>	51,5	90	0,12	20,50	15,196	126,631	F4-MB	24, 27
12	-	-	Ar	He	-	100	0,033	-			-	25
9,6	80	120	-	N <sub>2</sub>	-	-	-	7,7			-*	28
22	-	-	Ar	H <sub>2</sub>	50	100	0,12	13,2	8,879	73,991	SG100 Praxair*	29
24	-	-	Ar	H <sub>2</sub>	50	100	-	-			SG100 Praxair*	30
60	75	800	-	-	-	100	0,012	45			DH-1080	31
45	-	-	Ar	He	-	70	0,057	-			SG100*	32
31	69	450	40 Ar	10 H <sub>2</sub>	50	110	0,02	21,4	17,790	889,476	Plasma Technik AG	33
25	-	-	Ar	N <sub>2</sub>	-	150	0,032	-			Metco 3MB GH nozzle	34
40	-	-	41 Ar	8 H <sub>2</sub>	49	75	0,028	24,1	19,593	699,742	Plasma - Technik M-1100C	35
28	-	-	-	-		110	0,18	-			RF Tekna Plasma Systems	46

*Примечание: \* - ввод порошка внутрь анода плазматрона, \*\* - ввод порошка в область дугового разряда*

Поскольку речь в большей степени идет не о точном расчете, а об оценке эффективности применяемых режимов напыления для нагрева частицы, мы опускаем влияние состава плазмообразующего газов, а его влияние учитывается только при подсчете  $N_{\text{eff}}$ . Эффективность передачи энергии от электрической

дуги к плазме в первом приближении прямо пропорциональна напряжению на дуге (экспериментальные данные авторов данной статьи). Точные расчеты нагрева частицы в плазме можно найти в монографии [37].

Предполагаем, что основным критерием при оптимизации процесса напыления может быть коэффициент использования порошка (КИП), процент порошка, сформировавшего покрытие. Его максимально значение предполагает, что большинство напыляемых частиц достигли подложки в расплавленном состоянии. Поэтому для большей части исследований удельная энтальпия плазменного потока находится в пределах,  $N_{\text{eff}}/Q_{\Sigma m}$ , 15 - 20 МДж/кГ (табл. 1). Среднее значение отношения  $N_{\text{eff}}/(Q_{\Sigma m} \times d)$  равно 380 ГДж/(кГ×м). Увеличение значений отношения  $N_{\text{eff}}/(Q_{\Sigma m} \times d)$  с с 74 до 889,5 ГДж/(кГ×м) в основном происходит за счет уменьшения среднего размера напыляемых частиц с 120 мкм до 20 мкм.

### **1.2.2. Механические свойства.**

На ранних этапах исследования пористые Ti покрытия формировали напылением сферического порошка диаметром 200 мкм [38]. Малая площадь таких контактов определяет низкую адгезионную и когезионную прочность покрытий, не более 40 МПа [38]. В таком покрытии размер пор 30 – 200 мкм пор и они то сужаются, то расширяются, пористость до 30%. Такая пористость не оптимальна для врастания и функционирования новой костной ткани. Плотные ГА покрытия, пористостью 4, 8 и 5%, с высокой адгезией 45, 38 и 49 МПа, были получены соответственно при трех уровнях мощности дуги плазмотрона, 26, 30 и 34 кВт [39]. После 12 недель пребывания в солевом растворе (HBSS) адгезия снижается в три раза для всех трех покрытий. Увеличение размеров частиц с 20 до 125 мкм и дистанции напыления с 100 до 140 снижает микротвердость, модуль упругости, вязкость разрушения, адгезию и структурную стабильность ГА покрытий. Микротвердость и модуль упругости ГА покрытий повышается при увеличении температуры термообработки с 600 до 800 °С и остаются постоянными при температуре 900 °С [40]. Лугшайдер Е. отмечает, что адгезия

покрытия к подложке при напылении ГА равна 60-70 МПа, а при напылении фторапатита (ФА) 20-30 МПа, что достаточно для практического применения имплантатов [41]. Максимальная величина адгезии 62 - 65 МПа получена для ГА покрытия с Ti подслоем при VPS напылении [6]. Величины сдвиговой прочности: Ti подслоя равна 49,2 МПа, Ti+ГА покрытия 38,4 МПа, а ГА на Ti подложке 25,6 МПа [22].

Повышение температуры подложки с 20 до 100 и до 300 °С увеличивает химическое взаимодействия ГА частиц с подложкой, повышает смачивание между ними и играет важную роль в формировании компактной формы напыленных частиц [42]. Высокие значения адгезии плазменных ГА покрытий на окисленных Ti подложках, предварительно подогретых до 270 °С, получили даже при отсутствии рельефа и объяснили наличием слоя TiO<sub>2</sub> [43].

### 1.3. Химический и фазовый состав плазменных ГА покрытий в состоянии после напыления

Вид микроструктуры ГА покрытия в оптическом микроскопе зависит от температуры подогрева  $T_i$  подложки при напылении покрытия и последующей его термообработки. В первом приближении напыленные частицы можно разделить на «белые» и «серые» [21,23,34]. Микроструктура исходного ГА порошка для напыления имеет «белую» окраску. Белые частицы лежат в основной плоскости поверхности шлифа, серые ниже и видимо имеют более развитую поверхность, поэтому и не отражают световой поток как белые частицы, которые имеют ровную поверхность. Серые частицы видимо имеют более неравновесную структуру (аморфная фаза) [1]. После термообработки при 600 °С все частицы были светлыми [23].

Высокие температуры напыляемых частиц (2024 – 2431) °С приводят к изменению химического и фазового состава ГА покрытия (температура плавления ГА равна 1650 °С) [16]. Вследствие низкой теплопроводности оксидов температура, химический и фазовый состав в напыляемой частице существенно зависит от ее радиуса, центральная часть может не расплавиться [21]. Ближе к поверхности напыляемой частицы в результате разложения ГА образуются фазы  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ , ТТСР, ТТТСР, СаО [21]. Слой частицы, примыкающий к подложке, затвердевает в аморфном состоянии вследствие высоких скоростей охлаждения [21]. Наличие аморфной ГА фазы на границе с имплантатом может привести к снижению адгезии [1]. Увеличение тока плазмотрона, 300-450А, и дистанции напыления, 60-140 мм, повышает содержание СаО фазы с 9-22 % до 15-40 % и содержание ТТТСР с 8-25 % до 25-35 % [44]. При плазменном напылении величина отношения Са/Р для химического состава покрытия увеличивается по отношению к величине этого отношения для исходного порошка ГА с 1,67 до 2,03 при повышении мощности плазмотрона с 18 до 36 кВт [21]. Покрытие с фазовым составом 17,7% аморфной фазы, 14,6%  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ , 21,0%  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , СаО, имеет индекс кристалличности 22,9%, формируется при мощности плазмотрона

40,2 кВт (табл. 2) [35]. Точные изменения фазового состава ГА покрытия установил и R. В. Heimann для мощности 26-34 кВт (табл. 3) [45].

*Содержание фаз в ГА покрытия в состоянии после напыления и In vivo после 12 недель в HBSS [45]*

Таблица 2

Фазы	Мощность плазмотрона, кВт					
	26		30		34	
	После напыления	In vivo	После напыления	In vivo	После напыления	In vivo
ГА	66	88	51	85	61	89
ТТКФ	29	11	40	9	33	9
ТКФ	1	0,7	7	6	4	1,7
СаО	3	0,4	1	0	2	0,1
Са/Р	1,64	1,5	1,6	1,4	1,5	1,3

Аналогичные результаты по фазовому составу получены в другом исследовании при мощности плазмотрона 22,8 кВт (табл. 3) [22,26].

*Содержание фаз в ГА порошке и покрытии [22,26].*

Таблица 3

Образец	фазы	содержание, %	периоды решетки, нм	ОКР, нм	деформации, %
порошок	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	100	A=0,9402 C=0,6892	>300	0,06
Покрытие после напыления	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	75,5	A=0,9389 C=0,6904	95,4	0,16
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	—	—	—	—
	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	23,5	A=0,6979 B=1,2001 C=0,9473	—	—
Покрытие после гидротермической обработки	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	98,2	A=0,9409 C=0,6881	121,6	0,03
	СаО	1,8	A=0,4808	—	—

Ряд исследователей подробно исследовали зависимость содержания аморфной фазы в ГА покрытиях от основных параметров напыления [21,23,25,35,46]. Кристалличность ГА покрытия снижается с 90% до 65% при увеличении тока дуги плазмотрона с 400 до 700 А [47]. Содержание аморфной фазы в ГА покрытии повышалось с 35% до 92% с увеличением дистанции

напыления с 50 до 200 мм, повышалось с 38% до 60% с увеличением расхода плазмообразующего газа с 75 до 110 мм и повышалось с 0% до 100% с уменьшением размера напыляемых частиц с 80 мкм до 5 мкм при плазменном напылении с дополнительным охлаждением подложки воздухом [46]. Наличие теплового эффекта выделения тепла от перехода неравновесной фазы (аморфной) в равновесное состояние установили ДТА анализом и по уширению рефлексов на рентгенограммах. На дистанции напыления 50 мм, содержание аморфной фазы в покрытии выше у подложки, 70%, чем на поверхности, 37%, на дистанции 200 мм различие небольшое, 92 и 96%. У других авторов при плазменном высокочастотном напылении с увеличением дистанции с 90 до 110 мм повышается содержание кристаллической фазы с 45,5% до 60,2% [36]. Можно предположить, что частицы размером 150 – 212 мкм, которые нагреваются в плазме до меньших температур, чем частицы мелких фракций и с увеличением дистанции охлаждаются более интенсивно.

Три пика 510, 630 и 720 °С от выделения тепла при кристаллизации аморфной фазы покрытия установили при напылении ГА порошка с размером частиц 5 - 60 мкм при мощности плазмотрона 25 кВт, на дистанции 150 мм [34]. TGA исследования аморфной фазы в атмосфере воздуха показывает прирост массы покрытия. Прирост не наблюдали при нагреве покрытия в инертном газе (гелии). Увеличение массы связано с поглощением гидроксильных групп решеткой ГА покрытия во время кристаллизации. Сокращение объема аморфного фосфата кальция обусловлено совместным эффектом кристаллизации и гидроксирования (начало диффузионных процессов). Оптической микроскопией установили две окраски напыленных частиц, серую и белую [34]. Предположили, что частиц серого цвета имеют аморфную структуру, а белые кристаллическую. Содержание частиц белой окраски после термообработки при 500 °С не превышало 15% и увеличивается до 65% после термообработки при 600 °С и до 90% после термообработки при 650 °С [34]. Три пика (371-394), (587-618) и (675-719) °С от выделения тепла при кристаллизации



аморфной фазы установили в ГА покрытии, напыленном при мощности плазмотрона 12 кВт, на дистанции 100 мм из сферического порошка фракции 20-45 мкм [25]. Значения температур пиков выделения тепла зависит от скорости нагрева, 5 - 20 [25].

Исследования природы аморфной ГА фазы продолжаются. Электронной микроскопией на просвет порошка натурального гидроксиапатита из костной ткани обнаружили только нано размерные фазы, хотя на рентгенограммах присутствует гало, которое часто отождествляют с наличием аморфной фазы [48]. Интенсивный рост кристаллитов в натуральном гидроксиапатите с 20 до 120 нм и уменьшение удельной площадь поверхности с 25 до 3 м<sup>2</sup>/г наблюдали в интервале температур 700 – 800 °С, с максимумом выделения тепла при температуре 753,2 °С при ДСК исследованиях [48]. Аморфное гало на рентгенограмме плазменных покрытий толщиной до 536 мкм раздели на три составляющих [49]. Два гало от аморфных фаз  $D_{\max1}$  и  $D_{\max2}$  располагаются между 29,4 и 29,8 градусами и между 31,0 и 31,4 градусами. Гало от нано размерной фазы  $D_{\max3}$  располагаются между 32,0 и 32,4 градусами (размер кристаллитов менее 10 нм рассчитан для толстого покрытия). По мере увеличения толщины покрытия  $D_{\max1}$  быстро уменьшался, а  $D_{\max2}$  доминировал в покрытии толщиной 317 мкм. В покрытиях толщиной 373 и 536 мкм наблюдалось  $D_{\max3}$  с уменьшением  $D_{\max2}$  и полным исчезновением  $D_{\max1}$ . После начального шага химического осаждения аморфная фаза сразу начинает преобразовываться в кристаллический апатит [59]. Кристаллические фазы были обнаружены электронной микроскопией на просвет, но рентгеновские спектры все еще показывали только аморфную фазу [59]. Конгломераты ГА нано частиц дают широкие диффузные кольца при анализе просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (HRTEM), однако при использовании минимального размера пятна 5-7 нм микродифракция ясно показывает кристаллический характер нано частиц в этой сборке [51].

Предварительный подогрев Ti подложки перед напылением влияет, как на механические свойства ГА покрытия, так и на его фазовый состав. Для плазменного напыления повышение температуры предварительного нагрева подложки не означают уменьшение скорости охлаждения частиц при формировании покрытия. Подогрев подложки из стекла до 400 °С на порядок увеличивает скорость охлаждения напыляемых частиц ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [52]. При дальнейшем повышении температуры подогрева величины скорости охлаждения частиц на подложке уменьшаются. Аморфная фаза в ГА покрытии не фиксируется при напылении на нагретую до 800 °С Ti подложку и формируются дополнительные фазы, ТСР и ТТСР [53]. Ионно – плазменные ГА пленки толщиной менее 1 мкм наносили тремя слоями при разных температурах подложки (слоя): 450-500-550 или 400-500-600 или 450-550-650 °С [54]. Аморфное состояние фиксируется при температурах подложки 400 и 450 °С. При температурах подложки 650 °С формируется нано кристаллическая структура. Аморфная фаза обнаружена в частицах, напыленных на Ti подложку при 20 и 100 °С [42]. Частицы, напыленные на Ti подложку при 300 °С, имели высокие значения нано твердости, аморфно – кристаллическую структуру и хорошую адгезию вследствие тонкого слоя оксида на подложке [42]. В дополнение к основным фазам, ГА и TiO<sub>2</sub>, на границе была найдена CaTiO<sub>3</sub> фаза [53]. При подогреве Ti подложки предположили каталитическое воздействие Ti на разложение апатита покрытия в α-ТКФ и ТКФМ плюс реакцию апатита и Ti с формированием TiO<sub>2</sub>, α-ТКФ и CaTiO. Фосфатный компонент ГА покрытия не будет диффундировать из-за размера групп [34]. Окись кальция (CaO) взаимодействует с оксидом титана (TiO<sub>2</sub>) с формированием CaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и далее переходит в CaTiO<sub>3</sub> [34].

#### 1.4. Химическая и термическая обработки Ti имплантатов с ГА покрытиями

При формировании ГА покрытий существует противоречие между задачами получения плотных и прочных ГА покрытий из расплавленных напыляемых частиц и наличием неравновесных фаз, которые имеют высокую скорость растворения в организме человека. Это противоречие можно частично устранить ограничением теплового воздействия плазмы на напыляемые частицы и последующей гидротермической обработкой ГА покрытия с целью перевода его в равновесное кристаллическое состояние. После гидротермической обработки в автоклаве при 150 °С в течение 6 часов содержание дополнительных фаз в покрытии уменьшается с 71,1% до 22,2%, а степень кристалличности повышается с 22,9% до 58,5% [55]. Выполнен вариант гидротермической обработки ГА покрытия при 650 °С без автоклава, который позволяет повысить содержание ГА фазы в покрытии с 76 % до 98,2 % (табл. 4) [26]. Рутильный слой на границе раздела формируется при термической обработке ГА покрытия и предотвращает диффузию атомов Ti в ГА покрытие [56]. Апатит покрытия, прилегающий к рутиловому слою, реагирует умеренно с рутилом с образованием титаната кальция  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ -ТКФ, тогда как апатит во внешнем слое, отделенный от рутилового слоя, сохраняет свою целостность без разложения даже при длительной термической обработке в атмосфере воздуха. Термическая обработка ГА покрытий в вакууме при температурах выше 800 °С приводит к разложению ГА с выделением  $\alpha$ -ТКФ и тетракальций фосфата (ТТКФ) [56]. Разложение объяснили каталитическим воздействием Ti, процесс сопровождался формированием пор и трещин [28].

## **1.5. Исследования биоактивных покрытий, *in vitro*, *in vivo***

### **1.5.1. *In vitro***

ГА покрытие имеет отрицательный поверхностный потенциал в SBF растворе [57]. Положительно заряженные ионы кальция взаимодействуют с ГА поверхностью с образованием аморфного фосфата кальция (АФК). Поверхностный потенциал становится положительными, что приводит к осаждению отрицательных ионов фосфата на ГА поверхности. Сформированный апатит эквивалентен естественному костному матриксу. После специальной электрической поляризации ГА материала на нем увеличивалась концентрация ячеек остеобластов по сравнению с исходной поверхностью, заряженной нейтрально [57]. Поверхностное растворение ГА покрытия и появление трещин наблюдали через 4 часа в SBF растворе [58]. Первые гранулированные слои апатита формировались после 12 ч в областях пористости нижнего уровня и распространялись на самые внешние области поверхности покрытия. Вся поверхность ГА была покрыта слоем в виде апатита толщиной в 2,5 мкм после 24 часа в SBF. На шестой день наблюдались бугорки толщиной более 20 мкм [58]. Масса ГА покрытия напыленного порошком с размером частиц 30 мкм уменьшалась после 6 часов погружения SBF из-за растворения ТКФ, ТТКФ и АФК [59]. Апатит формировался на покрытии после 3 дней погружения в SBF (масса покрытия увеличивалась). На ГА покрытии, напыленном порошком с размером частиц 50 мкм, слой апатита сформировался после 7 дней. Такое различие определяется более неравновесным фазовым составом покрытия, напыленного 30 мкм порошком.

### **1.5.2. *In vivo***

#### **1.5.2.1. Вращение костной ткани в пористое пространство объемных имплантатов**

Площадь занятая новой костной тканью в двух имплантатах с  $\alpha$ -ТКФ и  $\beta$ -ТКФ с плотностью соответственно 53 и 56% после 2, 4 и 8 недель вживления увеличилась для первого имплантата соответственно с 3 до 17 и 32%, для второго

имплантата соответственно 2, 3 и 7% [60]. Два вида имплантатов из ГА с пористостью 52% и БКФ (38%ТКФ - 62% ГА) с пористостью 40% имели поры 100 – 1000 мкм и 0,1 – 10 мкм на 30 день заполнялись костной тканью в ГА на 57% в БКФ 74%, на 45 день 63% и 67%, на 90 день 72% и 76% [9]. Исследовали два материала на основе ГА в организме хомяков: пористый имплантат с пористостью более 50% и размером круглых пор 0,1-1,5 мм и вязкий гель (пасту), содержащий 5-6% nano размерных кристаллов ГА, соотношение Ca/P-1,67 [61]. Образующиеся кровеносные сосуды беспрепятственно формировались только в объеме пасты, что не наблюдали для пористой ГА керамики [61]. Высокая вязкость пасты предотвращает ее смывание в живом организме, но со временем она полностью деградирует в живом организме. Вероятно, гель может быть использован для покрытий с открытой пористостью на ранней стадии вживления, как жертвенный слой для формирования природного апатита в живом организме.

#### **1.5.2.2. Влияние покрытий на вживление**

In vivo после 1, 2, и 4 недель исследовали три вида Ti имплантатов после двух обработок, в NaOH и CaCl<sub>2</sub> [62]. Контакт кости с имплантатом повышался со временем вживления, соответственно: для Ti поверхности 5,7 %, 19,9 %, 57,4%, для NaOH обработки 27,2%, 70,9%, и 96,0 % и для CaCl<sub>2</sub> обработки 57,4 %, 70,9%, и 96,0 %. Эта работа подтверждает ускорение процесса вживления на ранней стадии при использовании биоактивного покрытия. Вростание кости в имплантат исследовали на цилиндрических образцах TiAl<sub>6</sub>V<sub>4</sub> с ребордами высотой 2 мм [63]. Использовали четыре вида образцов: обработанный абразивом R<sub>a</sub> = 3,5 - 4,0 мкм, с ГА покрытием, содержащим кристаллическую фазу (25-30) % или с (60-63)%, с покрытием фтор апатит (ФА) с (85–90)% кристаллической фазы. Толщина покрытий 40-70 мкм. Покрытие с 25–30 % кристаллического ГА полностью растворялось в течение 24 недель. Содержание кристаллической фазы в покрытиях не влияет на площадь новой костной ткани в зазоре и площадь ее контакта с поверхностью имплантата. Относительная

величина контакта новой костной ткани с поверхностью имплантата без покрытия была равна  $2,5 \pm 2,9$  %, что в 8 раз меньше площади контакта для имплантата с ГА покрытием, которая составила  $19,7 \pm 12,5$  %. Результаты работы [63] позволяют предполагать, что зазор в 2 мм может быть полностью заполнен новой костной тканью, что следует учитывать при выборе высоты поверхностного рельефа покрытия (имплантата). На две длинные противоположные стороны имплантатов в виде балочек с квадратным сечением  $3,3 \times 3,3$  мм напыляли покрытие ГА толщиной 50 мкм из порошка 15-40 мкм [35]. ГА покрытие имело низкую пористость, 3,2 и 2,6%, и высокие значения адгезии, 32,2 и 39,4 Мпа, и содержало: 17,7% - аморфной фазы, 14,6% -  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ , 21,0% -  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ,  $\text{CaO}$ . Индекс кристалличности покрытия 22,9%. У покрытия после гидротермической обработки в автоклаве при 150 °С в течение 6 часов содержание дополнительных фаз уменьшается с 71,1% до 22,2%, а степень кристалличности повышается до 58,5%. Объем новой костной ткани после 12 недель: 75,7% для первого покрытия, 79,0% - для второго. У покрытия без термообработки нет преимуществ, в предположении, что оно будет растворяться в большей степени и способствовать формированию новой костной ткани.

В фундаментальном исследовании *in vivo* исследовали 17 способов биоактивности поверхности Ti имплантатов без покрытий и с покрытиями [8]. Три поверхности Ti после механического, абразивного и дополнительного химического травления и четырнадцать керамических покрытий: лазерное ГА покрытие при двух уровнях кристалличности, электростатическое напыление ГА, плазменные ГА покрытия при трех уровнях кристалличности, четыре вида биомиметических покрытий ГА, ОКФ, ТКФ и дополнительно с вариантами легирования Sr при двух уровнях кристалличности, четыре магнетронных покрытия, ТКФ, ГА и ГА + стекло (при двух уровнях кристалличности). Все 17 имплантатов устанавливались в одну кассету для выполнения идентичных условий вживления на срок 12 недель [8]. Максимальные значения контакта кости с поверхностью имплантата ( $\text{VIC}\%$ ), площади кости в сечение ( $\text{BA}\%$ ) и

высоты врастания для новой костной ткани (ВН) получены для плазменных ГА покрытий (табл. 4). Они были в 10 раз выше значений, полученных для имплантатов без покрытия. Для большинства оставшихся покрытий эти параметры находятся на уровне имплантатов без покрытия. Промежуточные значения получены для лазерных ГА покрытий с низкой кристалличностью, биомиметических ОКФ-Sr покрытий с высоким содержанием Sr и магнетронного ГА + стекло покрытия с низким содержанием стекла. Авторы предполагают, что степень кристалличности покрытий не влияла на результаты, полученные при вживлении. Дополнительно выполнены исследования *in vitro* [8]. Уменьшение содержания кальция в SBF жидкости указывает на поглощение его большинством исследованных покрытий. Максимальное поглощение кальция у толстых покрытий (плазменные и биомиметические). Отсутствие колебаний содержания Ca в SBF было характерно для тонких покрытий.

*Показатели формирования новой костной ткани на Ti имплантатах после 12 недель вживления [8]* **Таблица 4**

Показатели	Плазменные ГА покрытия, кристалличность			Ti поверхность после обработки		
	высокая	средняя	низкая	машинной	абразивной	абразивной и травления
BC, контакт, %	15,8	21,7	19,8	0,9	2,3	2,0
BA, площадь, %	12,3	13,3	11,7	1,1	1,6	1,5
BN, высота, мкм	3373,7	3334,3	2919,4	379,3	896,2	634,0

После 12 недель контакт кости с поверхностью имплантата был  $1,9 \pm 1,1$  % для поверхности после матирования,  $10,5 \pm 3,6$  % для поверхности после абразивной обработки,  $22,4 \pm 4,5$  % для плазменного порошкового Ti покрытия и  $48,8 \pm 4,5$  % для Ti плазменного порошкового покрытия с дополнительным химическим CaP – покрытием [64]. Выполнено большое по объему и результативное исследование *in-vivo* на овцах с тремя возрастными группами [7]. Если усреднить данные исследования для трабекулярной костной ткани, то

результаты для ГА покрытия по объему новой ткани на 20% выше по сравнению с Ti покрытием. Средний для всех животных объем вросшей ткани для проволочного напыления Ti 67% против 61% для напыления порошком.

In vivo исследовали два типа плазменных покрытий: Ti и Ti с дополнительным ГА покрытием толщиной 50-70 мкм [65]. Ti покрытие имело поры с размером 200-1000 мкм. Новая кость непосредственно подходит к ГА покрытию, в то время как между Ti покрытием и костью формируется фиброзная ткань, процент которой 31,4 % и 57 % соответственно для ненагруженного и нагруженного состояния. Для нагруженного случая процент фиброзной ткани около ГА покрытия равен 4,2 %. Процент соприкосновения костной ткани с Ti покрытием 1 % и 13 % соответственно для ненагруженного и нагруженного состояния. Для ГА покрытия эти значения равны 53,3 % и 65 %. Заполнение промежутков между костью и поверхностью Ti покрытия равны 11,4 % и 26 %, а для ГА покрытия 19,4 % и 41 %. Величины сдвиговой прочности границы раздела для Ti покрытия достаточно малы: 0,63 и 0,73 МПа – для ненагруженного и нагруженного состояния соответственно. Для ГА покрытия эти величины выше: 2,18 и 7,2 МПа соответственно.

После вживления покрытия ГА, ФА и ФГА толщиной 100 мкм утонялись соответственно до толщин: 49, 63 и 98 мкм [66]. ГА покрытие с пористостью 5% на поверхности Ti покрытия после 3 месяцев вживления уменьшилась с 95-120 мкм до 20 мкм, если исходить из толщины ГА покрытия на шлифе [7]. Уровень активности пациента был единственным клиническим фактором, который коррелировал с потерей ГА покрытия у трех пациентов после вживления в течение 3-6 лет [6]. Процент остаточного объема ГА покрытия составил 56, 62 и 8%. Почти полная потеря ГА покрытия у самого активного пациента указывает на важность поверхностной текстуры металла после полного растворения ГА покрытия, особенно в свете долгосрочной фиксации [6]. Остается открытым вопрос о природе связи между костной тканью и Ti поверхностью имплантата (Ti покрытия) и ее прочности после полного поглощения ГА костной тканью,



что, видимо, определит работоспособность системы имплантат – костная система в долгосрочном периоде времени [6]. Можно предположить, что формирование биоактивного  $TiCaO_3$  слоя на границе  $Ti$  – ГА при плазменном напылении, является важным фактором при долгосрочной фиксации имплантата.

### **1.5.3. Механические свойства соединения имплантат - костная ткань**

Улучшенная фиксация была продемонстрирована у имплантатов с гофрированной и винтовой поверхностью в начальный период и спустя 1 год [11,12-14, 67]. Назначение макроструктуры в увеличении допустимой передаваемой нагрузки от имплантата на костную ткань и изменение механизма передачи этой нагрузки. Это может привести к улучшенной долгосрочной фиксации между имплантатом и костью при биологическом распаде ГА покрытия [1]. Использование пористых покрытий - другой метод улучшения условий передачи механической нагрузки на кость при вживлении имплантата [1]. ГА покрытие ограничивает возможность формирования фиброзной ткани, способствует формированию новой костной ткани, даже при наличии миллиметрового промежутка между имплантатом и костью [1]. Контрольные  $Ti$  имплантаты обрабатывали абразивом. Основные образцы обрабатывали в щелочи и терм обрабатывали при  $600\text{ }^{\circ}C$  в течении 1 часа. Процент площади контакта «кость – имплантат» после 3 месяцев вживления был пропорционален величине шероховатости  $R_a$  [68]. Напряжение вытаскивания имплантата из кости так же возрастало с повышением шероховатости покрытия с  $6,9\pm 6,4$  МПа до  $12,9\pm 10$  МПа. Для контрольного образца напряжение вытаскивания равно  $2,9\pm 3$  МПа. Для необработанных имплантатов темп роста нагрузки вытаскивания на поздних сроках вживления выше, чем для обработанных имплантатов. Для необработанных имплантатов можно предположить пассивацию (окисление)  $Ti$  поверхности имплантата, осаждение на этой поверхности природного гидроксиапатита, формирующегося в организме животного. Сдвиговая

прочность между новой костной тканью и поверхностью имплантата через 12 недель, равна 0,87 МПа для обработанной щелочью поверхности и 0,15 МПа для необработанной поверхности.

На Ti имплантатах лазером формировали углубления шириной 100, 200, 500, и 800 мкм и отверстия такого же диаметра, все глубиной 500 мкм [69]. Имплантаты с такими профилями вживляли в течение 4 недель одновременно с традиционным промышленным английским плазменным Ti покрытием с шероховатостью 270–320 мкм. Костная ткань заполняла углубления шириной 200, 500 и 800 мкм, соответственно на: 40, 100 и 79%. Для отверстий того же диаметра заполнение было: 12, 22 и 40%. Прочность на сдвиг системы имплантат костная ткань для пористого Ti плазменного покрытия, углублений и отверстий, соответственно: 2,3 МПа, 4,7 МПа и 1,3 МПа [69]. Винтовые имплантаты после микродугового оксидирования Ti поверхности вживляли в кроликов и собак [70]. На имплантатах с биоактивной пленкой зрелая кость и гаверсовы каналы появились через 8 недель и только через 12 недель на контрольной Ti поверхности. После 12 недель вживления содержание Ti и кислорода в сформированном микродуговым оксидированием слое снижалось, соответственно с 28 и 47,19% до 22,78 и 37,41%. Содержание кальция, фосфора, азота, углерода увеличивалось соответственно с 8,33; 4,86; 1,08; 5,05% до 21,51; 9,24; 1,61; 7,45%. На контрольных образцах Ti до имплантации кроме Ti обнаружили 1,88% кислорода. После имплантации (12 недель) обнаружили 0,33% Ca и 0,22% P.

Для поверхностей имплантатов после матирования, абразивной обработки, плазменного напыления Ti порошкового покрытия, и этого же покрытия с химическим CaP покрытием сдвиговая прочность после 12 недель вживления имеет следующие значения: 0,7; 3,2; 6,5 и 7,3 МПа [64]. Сдвиговая прочность увеличивалась от 1 до 7 МПа с ростом величины  $R_z$  от 5 до 130 мкм для четырех исследованных покрытий. Химическое CaP покрытие за 12 недель растворилось.

Сдвиговая прочность соединения пористого объемного Ti имплантата и костной ткани после вживления в течение 3-32 недель оставалась на уровне 0,93-1,53 МПа, а при наличии дополнительного GA покрытия сдвиговая прочность повышается с увеличением времени вживления с 3,99 до 6,07 МПа (7,29 МПа – максимальное промежуточное значение) [71]. В системе костный блок – имплантат с плотным биоактивным Ti-GA покрытием получена сдвиговая прочность  $4,27 \pm 1,24$  (после 6 недель вживления) и  $5,15 \pm 1,5$  (12 недель вживления) [22]. После 2 и 4 недель вживления имплантатов с GA покрытием поверхность разрушения при сдвиговых испытаниях проходит по кости. После 8 недель вживления поверхность разрушения проходит по GA покрытию, а после 16 недель по границе «имплантат – покрытие» [72]. GA и ТТКФ покрытия демонстрируют прочность связи с костной тканью через 3 месяца после имплантации 34,3 МПа и 26,8 МПа, соответственно, в то время как  $\alpha$ -ТКФ и Ti имеют прочности границы раздела  $10,0 \pm 3,5$  МПа и  $9,7 \pm 1,3$  МПа соответственно [73]. Гистологические исследования показали, что GA и ТТКФ приводят к превосходному формированию кости, тогда как  $\alpha$ -ТКФ и Ti вызывали ремоделирование и уменьшение контакта с костной тканью. Ti покрытие толщиной 500 мкм напыляли металлизатором из проволоки диаметром 1,6 мкм в камере с защитой атмосферой аргона, адгезия покрытия была больше 38 МПа [19]. На вторую группу образцов с Ti покрытием дополнительно напыляли GA толщиной 50 мкм газовым пламенем. Третью группу имплантаты с Ti покрытием обрабатывали щелочью. Контакт кости с покрытиями имплантатами был, соответственно 21,2 %, 72,1 %, и 33,8 % после 4 недели, 21,8 %, 70,9 %, и 30,0 % после 8 недель, и 16,3 %, 70,2 %, и 29,9 % после 16 недель. Разрушающие нагрузки при растяжении соответственно равны: 65,4; 70,7 и 90,8 Н после 4 недели, 76,1; 64,7 и 104,8 Н после 8 недель и 88,7; 92,6 и 118,5 Н после 16 недель. Имплантаты после обработки в щелочи имели более высокие разрушающие нагрузки. Неожиданно низкие усилия разрушения образцов с GA покрытием авторы объяснили низкими значениями шероховатости поверхности и не

высокой механической прочностью ГА покрытия. В тоже время контакт кости с ГА покрытия в два раза больше, чем у двух других видов имплантатов [19]. Плазменные ГА покрытия с двумя значениями кристалличности 56% и 98% после вживления (три месяца) показали сдвиговую прочность, соответственно, 27 и 40 МПа [74]. Первое покрытие фрагментировалось, а второе оставалось интегрированным в костной системе [80]. ГА покрытия с 50 и 75% содержанием кристаллической фазы имели после 16 и 32 недель имплантации площади костной ткани, соответственно: 29, 16, и 34, 40% [75]. Сдвиговая прочность после имплантации имеет аналогичные изменения: 7,3; 3,3 и 8,4; 12 МПа. После 16 недель определяющим фактором было растворение аморфной фазы, а после 32 недель определяющим фактором была большая стабильность прочностных свойств ГА покрытия с высоким содержанием кристаллической фазы. Уменьшение толщины покрытий подтверждают изменения сдвиговой прочности. После 16 недель толщина уменьшалась, соответственно на 43 и 20%. После 32 недель уменьшение толщины составило соответственно 53 и 24% [75]. Эти результаты указывают возможное строение ГА покрытия: на свободной поверхности быстро растворяющаяся фаза, а на поверхности Ti более устойчивая к растворению фаза [1]. Исследование такого слоистого композиционного ТКФ - ТКФ/ГА - ГА покрытия было и опубликовано в 1998 году [17]. Традиционные плазменные пористые титановые покрытия, состоящие из слабо деформированных частиц, продолжают использоваться в настоящее время в исследованиях несмотря на их недостатки [76-84].

Анализ имплантатов, извлеченных из пациентов, подводит определенный итог применения плазменных покрытий [2].

1. Долговечность покрытия была более успешной в областях с более низким уровнем напряжений и большей площадью охвата костной тканью.
2. Ортопедические компоненты показали предпочтительное прикрепление костей на микро текстурированных участках и меньшее прикрепление кости на более гладких участках.

3. Покрытия с малым содержанием кристаллических фаз имели трещины на границе раздела, что могло быть вызвано растворением аморфной фазы. Покрытия со средними значениями содержания кристаллических фаз имели свободные частицы на внешней поверхности покрытия. Покрытия с большим содержанием кристаллических фаз расслаивались.

### **Заключение, цель и задачи исследования.**

Первоначальные варианты формирования пористых плазменных покрытий из титана были ориентированы на методы порошковой металлургии, когда сферические порошки после прессования спекают. Пространство между частицами образует пористое пространство. При плазменном напылении покрытия с такой пористостью получают снижением деформации напыляемых частиц на подложке. Это достигается увеличением размера напыляемых частиц и снижением их температуры и скорости. Спекание таких покрытий не предполагается, вследствие чего их сдвиговая прочность не превышает 40 Мпа. Поры таких покрытий не благоприятны для врастания новой костной ткани. Современные композиционные биоактивные покрытия состоят из двух относительно плотных слоев Ti и ГА. В этом случае механическая нагрузка передается на костную ткань через ГА слой, что не надежно с учетом его низкой механической прочности, плохой работы керамики при циклической нагрузке и возможности растворения ее в организме. Сохраняется проблема согласования соединения костной ткани и металлического имплантата, имеющих существенную разницу в модулях упругости и не имеющих прочной химической связи. В тоже время ИМЕТ РАН разработал трехмерные капиллярно – пористые покрытия из титана в виде гребней и впадин с пористостью до 50-70%.

Из анализа литературы сформулированы цель и задачи исследования

**Цель исследования:** разработка, исследования и установление общих закономерностей формирования плазменным напылением композиционных металл – керамических покрытий с новым типом пористой структуры.

**Задачи работы:**

1. Установление основных закономерностей процесса напыления трехмерного капиллярно – пористого (ТКП) титанового покрытия из проволоки с новым типом пористой структуры и повышенной сдвиговой прочностью, анализ пористой структуры.

2. Установление основных закономерностей процесса плазменного напыления гидроксиапатита (ГА) при изменении температуры титановой подложки в интервале 20-600°C. Анализ структуры, фазового состава, размера кристаллитов и тепловых эффектов перехода в стабильное состояние.

3. Определение сдвиговой прочности композиционного ТКП Ti - ГА покрытия. Исследования химического состава, структуры и микротвердости границы раздела Ti – ГА от температуры предварительного подогрева Ti, 20-600°C.

4. Разработка технологии напыления композиционного ТКП Ti – ГА на создаваемой роботизированной установке.

## 2. Глава. Методика и материалы

Объектом исследования в данной работе являются титановые покрытия и керамические биоактивные покрытия на основе гидроксиапатита для внутрикостных имплантатов. Для напыления покрытий использовали две стандартные универсальные плазменные установки УПУ 3-д Ржевского завода Электромеханика с дуговым плазмотроном постоянного тока. Одна установка для напыления покрытия из титановой проволоки диаметром 1,2 мм марки ВТ1/00 (состав, основа Ti - 0.15 % Fe - 0.05%С - 0.08%Si – 0.04%Ni - 0.1%O - 0.008%Н) была дополнена разработанной камерой для напыления в среде аргона с предварительным вакуумированием. Вторая установка была использована для напыления покрытия из порошка: гидроксиапатит (ГА), три кальций фосфат (ТКФ) и  $\text{CaTiO}_3$ .

### 2.1. Напыление Ti покрытий.

#### 2.1.1 Напыление Ti покрытий, оборудование, материалы и методика.

ТКП Ti покрытия напыляли из Ti проволоки диаметром 1,2 мм марки ВТ 1/00 на стандартной установке УПУ-3д в камере в среде аргона с предварительным вакуумированием. Напыление производилось с использованием трёх дуговых разрядов, основного (катод – анод) и двух несамостоятельных между катодом и проволокой, и катодом и подложкой (Рис. 1). Дополнительный дуговой разряд непосредственно перед напылением покрытия активирует титановую подложку за счет удаления с ее поверхности абсорбированного газового слоя, эрозии и термической активации (нагрев до 550°C). Дуговой разряд между катодом и проволокой повышает эффективность плавления проволоки в 10 раз, скорость подачи проволоки в зону напыления повышается с 0,8 до 8 м/минуту. Под действием дугового разряда и плазменного потока формируется жидкая ванна в виде линзы, которая под действием плазменного потока деформируется с проволоки и дробится плазменным потоком с формированием напыляемых частиц размером 20-200 мкм.



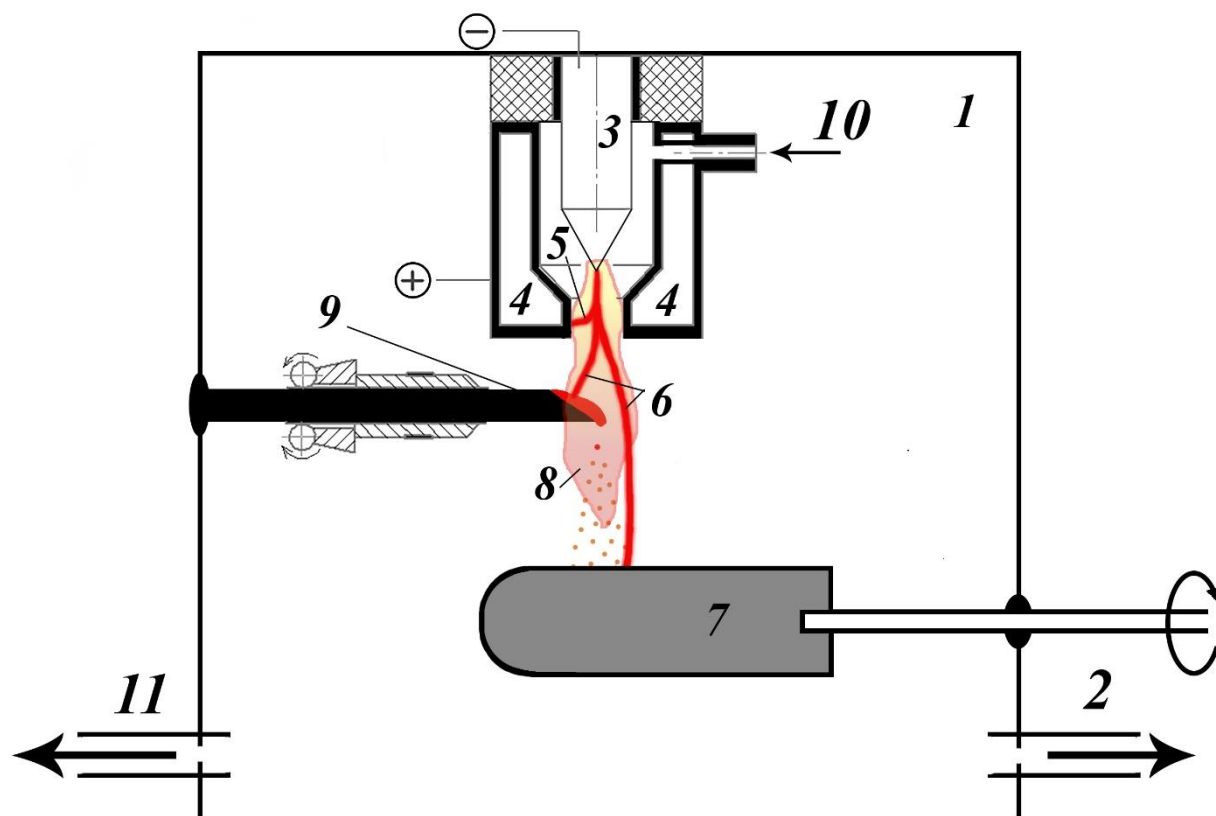


Рис. 1 Схема камеры для напыления ТКП Тi. 1 – внутренний объём камеры, 2 – вакуумный насос, 3 – катод, 4 – анод, 5 – дуговой разряд, 6 – несамостоятельные дуговые разряды, 7 – деталь (подложка), 8 – плазменный поток, 9 – Тi проволока ВТ1-00, 10 – плазмообразующий газ, 11 – выход газа.

Цилиндры диаметром 9 и длиной 100 мм из титана марки ВТ1-00 использовали в качестве подложек для напыления ТКП Тi покрытий толщиной до 1 мм для сдвиговых испытаний. Ширину гребней и впадин, а также открытую пористость и размер пор на эти же образцах определяли растровой и оптической микроскопией. Подложка при напылении вращалась со скоростью  $160 \text{ мин}^{-1}$  и совершала возвратно – поступательное движение вдоль оси образца со скоростью 0,1 м/с. Угол между осями вращения подложки и конуса напыления составлял  $30^\circ$ . Использовали следующий режим работы плазмотрона: сила тока основной дуги 300 А, напряжение 30 В, расход аргона 40 л/мин. Оптимизацию энергетических параметров дуговых разрядов на предварительном этапе

выполнили с учетом предельных технических возможностей плазмотрона и заданной производительности процесса напыления покрытия. Перед напылением поверхность подложек подвергали абразивной обработке частицами SiC ( $Al_2O_3$ ) со средним размером 700 мкм. Часть подложек дополнительно обработали стеклянными шариками со средним диаметром 120 мкм (матирование). Ранее было установлено, что дополнительная обработка стеклянными шариками освобождает поверхность от абразивных частиц, оставшихся на поверхности, и сглаживает рельеф, что необходимо для повышения циклической прочности изделий с покрытиями. Непосредственно перед нанесением покрытий поверхность подложек обрабатывали несамостоятельным дуговым разрядом между катодом и подложкой, плазменным потоком. Температуру подогрева изменяли за счет увеличения времени воздействия дугового разряд, 0, 3, 6, 9, 12 и 15 с.

## **2.1.2. Методы исследования Ti покрытий.**

### **2.1.2.1. Методы механических испытаний включали определение**

#### **величины:**

- сдвиговой прочности ТКП Ti относительно титановой подложки после запрессовки имплантата с покрытием в пластмассу, имитирующую костную ткань;

- микротвердости ТКП Ti покрытия и его границы с Ti имплантатом.

Для этих целей будет использована машина Instron1115 (UK) и микротвердомер ПМТ-3.

### **2.1.2.2. Методы структурных исследований включали:**

- приготовление шлифов сечений покрытий, перпендикулярных подложке;

- оптическую микроскопию, Carl Zeiss Jenavert Interphako микроскоп, для анализа микроструктуры покрытий;

- определение O и N в Ti покрытиях на приборах марки CS-600, фирма LECO;

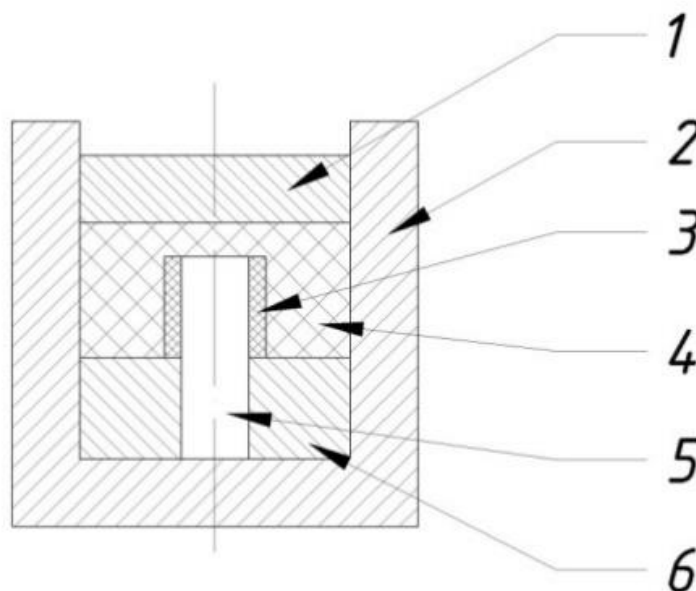
- растровую электронную микроскопию "LEO-1450VP" для количественных морфологических характеристик пор на открытой поверхности ТКП Ti покрытий с использованием пакета прикладных программ СТИМАН и структурных элементов ГА покрытий в поперечном сечении по шлифу;

- ртутную порометрию Ti покрытий на приборе Micromeritics auto - pore 920.

Ширину гребней и впадин ТКП Ti покрытия замерили методом секущих на половине высоты покрытия в бинокулярном микроскопе при увеличении 100 (триста впадин и гребней) и использовали для построения распределения этих величин по размерам.

Особенность структуры ТКП Ti покрытия, состоящего из впадин гребней, высотой равной толщине покрытия, сделала необходимым использование новой методики определения сдвиговой прочности покрытий. При испытаниях на сдвиг с использованием традиционного метода гребни ТКП Ti покрытия будут нагружаться и сдвигаться последовательно. Поэтому при разработке метода испытания исходили из того, что максимальное значение сдвиговой прочности соединения покрытия с новой костной тканью на реальных имплантатах будет достигнуто после полного врастания костной ткани в поровое пространство впадин (рис. 2). Промоделировать такое состояние испытываемого образца можно, заполнив пространство впадин веществом с механическими свойствами близкими к костной ткани. В предварительных исследованиях в качестве такого вещества была выбрана пластмасса марки MultiFast фирмы Struers со сдвиговой прочностью 62,3 МПа, которая используется для горячей запрессовки металлографических шлифов. Такая сдвиговая прочность соответствует средней сдвиговой прочности костной ткани. Разработанный способ сдвиговых испытаний не противоречит международному стандарту по сдвиговым испытаниям пористых (до 50%) покрытий медицинского назначения (международный стандарт Standard Test Method for Shear Testing of Porous Metal Coating F1044-87), в котором обязательным условием является указание марки и

прочностных свойств клея, используемого для соединения двух пластин с покрытиями между собой, поскольку понятно, что клей, заполнив поровое пространство покрытия тоже определяет величину сдвиговой прочности покрытия.



*Рис. 2 Изготовление образца на сдвиг с ТКП Ti покрытиями: 1 – пуансон, 2 – форма, 3 – покрытие, 4 - пластмасса, 5 – образец, 6 – ограничительная шайба.*

Стержни с напылённым ТКП Ti покрытием разрезали на 4 образца с высотой 8 мм. Часть покрытия срезали токарной обработкой, оставляя его на длине 3,2-3,4 мм. При большей длине покрытия сдвинуть его не удавалось из – за его высокой сдвиговой прочности (до 120 Мпа). Для гарантированного сдвига по границе «подложка – покрытие» при проточке покрытия уменьшали диаметр подложки до 6,6 мм, из-за отклонения от соосности покрытия первоначальной оси образца, а при запрессовке в пластмассу образец центрировался по наружному диаметру покрытия. Для этого использовали индивидуальные дюралевые оправки с наружным диаметром 25,4 мм (под внутренний диаметр пресс-формы) и углублением 0,5 мм с внутренним диаметром, равным диаметру покрытия. Наружный диаметр образца для испытаний с напрессованной пластмассой составлял 25,4 мм. Далее пластмассу протачивали по торцам до

касания с покрытием. Испытание покрытия на сдвиг осуществляли продавливанием образца через отверстие в испытательной матрице (Рис. 3, поз. 6). Внутренний диаметр испытательной матрицы 9,4 мм был больше диаметра подложки образца 8,95 и меньше диаметра покрытия 10,5÷13,2 мм. В этом случае мы определяли адгезию – когезию покрытия.

Для каждого режима плазменного напыления испытанию испытаны 3 образца. Нагружение проводили на испытательной машине производства фирмы Instron. Образец 1 и матрица 6 центрировались относительно друг друга втулкой 5 по диаметру 25,4 мм (рис. 3).

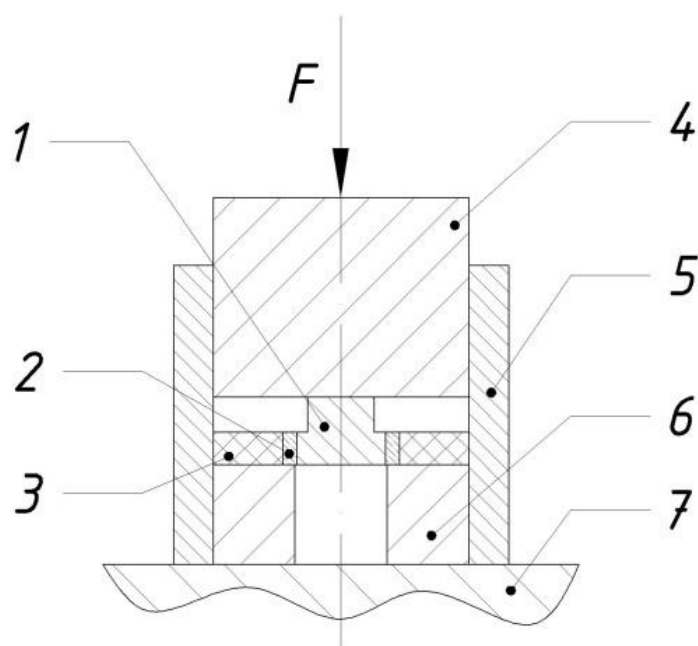


Рис. 3 Схема проведения испытания ТКП Ti покрытия на сдвиг: 1 – подложка, 2 – ТКП Ti покрытие, 3 – пластмасса, 4 – пуансон, 5 – центрирующая втулка, 6 – испытательная матрица, 7 – траверса испытательной машины.

Для сравнения сдвиговой прочности исходного титана подложки и ТКП Ti покрытия, в виду сложной формы сдвиговых образцов и высоких значений сдвиговой прочности границы раздела «покрытие - подложка» дополнительно были изготовлены три вида образцов из монолитного Ti. Образцы первого вида имели форму аналогичную форме образцов с покрытием. Второй вид образцов был в виде гладких цилиндров диаметром 9 мм и высотой 18 мм. Эти два вида

образцов испытывали на сжатие, для определения изменения наружного диаметра и высоты образцов в результате пластической деформации при нагрузках, которые были установлены при испытаниях образцов с покрытиями. Третий вид дополнительных образцов, цилиндры диаметром 8,2 мм с буртиком, наружный диаметр которого 9,7 мм и ширина 1 мм, был изготовлен для определения сдвиговой прочности материала подложки при сдвиге (срезе) буртика. Дополнительно определили сдвиговую прочность соединения «пластмасса – подложка», напессованной на титановые стержни с поверхностью после токарной обработки,  $2,84 \pm 0,29$  МПа, и после дополнительной абразивной обработки частицами  $Al_2O_3$ ,  $21,56 \pm 0,49$  МПа. Вид поверхности образцов после сдвиговых испытаний анализировали в бинокулярном микроскопе МБС-10.

По шлифам образцов – свидетелей анализировали микроструктуру Ti подложки, ТКП Ti покрытия и границу между ними в оптическом интерференционном микроскопе Jenavert. Шлифы травили в растворе 5% HF+25% HNO<sub>3</sub>+70% H<sub>2</sub>O в течение 5÷10 с, а для более глубокого травления до 180 с.

Микротвердость Ti подложки, ТКП Ti покрытия и их границы раздела определили на микротвердомере марки ПМТ-3 при нагрузках на индентор 10 и 50 Г. Содержания углерода, азота и кислорода в напыляемой проволоке и покрытии определили на приборах фирмы «LECO» CS-400, TC-436 и TC-600.

## 2.2. Напыление ГА покрытий.

### 2.2.1 Напыление ГА покрытий, оборудование и методика.

Для определения структуры и фазового состава ГА покрытия напыляли на плоские титановые подложки марки ВТ1-00 толщиной 1 мм.

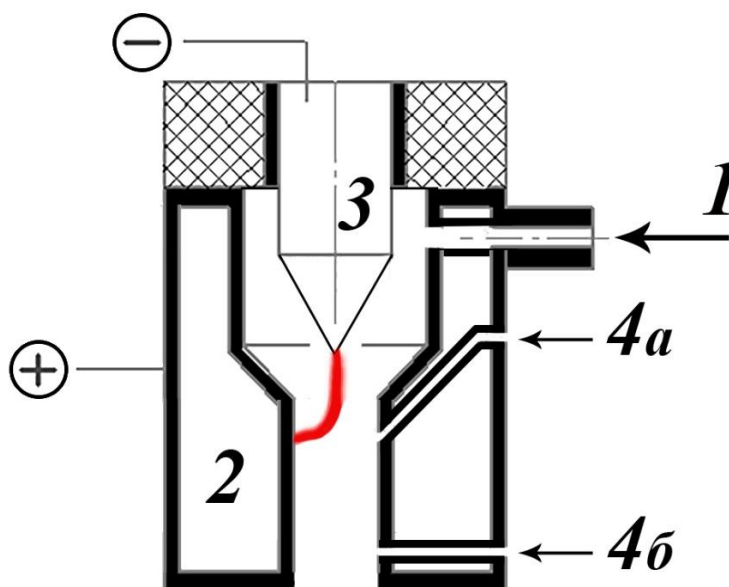


Рис. 4 Схема плазменного напыления ГА: 1 - Ввод плазмообразующего газа; 2 - Анод; 3 – Катод; 4 – Ввод порошка для напыления: а)- РП-6, б)- ПП-25.

Для напыления использовали два порошка ГА с размером частиц 25-63 мкм, изготовленных фирмой Плазмотехника, Швейцария и собственного лабораторного изготовления в ИМЕТ РАН. Порошок ТСП (86%β-ТСП + 14%α-ТСП) собственного лабораторного изготовления с размером частиц 25-63 мкм напыляли дополнительно. Делали это потому, что эта фаза одна из основных, которая формируется при напылении ГА порошка, в результате его разложения. ТКФ покрытия использовали для последующего формирования из ТКФ покрытия быстрорастворимого покрытия. Для реальных тазобедренных имплантатов разработано перспективное композиционное покрытие ТКП Ti+ГА+ТКФ. При лабораторном изготовлении порошков для напыления ГА и ТКФ продукт после химического синтеза с размером частиц 1-5 мкм прессовали при комнатной температуре и спекали при 1250°C, 6 часов в атмосфере воздуха.

Спек дробили в порошок с размерами частиц для напыления, 25-63 мкм. Оптимизация режимов плазменного напыления была проведена по величине коэффициента использования материала (КИМ). В этом случае при соударении с подложкой большая часть напыляемых частиц расплавляется в плазменной струе и при соударении с подложкой находится в жидком состоянии. По такому механизму формируются плотные покрытия, состоящие из дискообразных частиц, затвердевших на подложке при высоких скоростях охлаждения (до  $10^8\text{K/c}$ ), что определяет малый размер кристаллитов ГА покрытий.

Нанесение покрытий проводили на универсальной плазменной установке УПУ-3д, используя два плазмотрона: РП - 6 и ПП-25. В плазмотроне РП - 6 порошок подается через область дугового разряда, за счет этого он отличается от общепринятых плазмотронов более эффективным нагревом напыляемого порошка. Стандартный плазмотрон ПП-25 оснащен анодом с диаметром канала 6 мм и вводом порошка внутрь канала на расстоянии 9 мм от выходного торца анода (рис. 4). Оптимальные режимы напыления ГА покрытия по величине коэффициента использования порошка (КИП): ток 400 А, напряжение на дуге 64 В, расход плазмообразующего газа расход аргона 21 л/мин и азота 14 л/мин, дистанция напыления 95 мм. При мощности плазменной дуги 25,6кВт, расходе транспортирующего газа 4,6 и дистанциях напыления 80 - 100 мм КИП изменялся в небольших пределах и составлял 78 %. Дополнительно ГА покрытия напыляли плазмотроном РП-6 с вводом порошок на уровне дугового разряда. Это обеспечивало его более эффективный нагрев при меньшей мощности, 12,5 кВт: ток 250 А, напряжение на дуге 50 В, расход плазмообразующего газа расход аргона 20 л/мин и азота 11 л/мин, дистанция напыления 110 мм. Титановые подложки при напылении совершали возвратно - поступательные движения под плазмотроном ПП-25 и Вулкан со скоростью 300 мм/сек. При напылении плазмотроном РП-6 плоская Аl подложка толщиной 8 мм вращалась со скоростью 100 об/минуту, покрытие напыляли по круговой траектории



диаметром 20 мм. Часть подложек перед напылением нагревали до 550°C в муфельной печи. Покрытия в процессе напыления не охлаждались.

## **2.2.2. Методы исследования ГА покрытий.**

### **2.2.2.1. Методы механических испытаний включают оценку:**

- адгезии и когезии ГА покрытий с помощью штифтовой методики при испытании на растяжение;

Для этих целей будет использована машина Instron1115 (UK) и микротвердомер ПМТ-3.

### **2.2.2.2. Методы структурных исследований ГА покрытий**

#### **включают:**

- приготовление шлифов сечений покрытий, перпендикулярных подложке;

- оптическую микроскопию, Carl Zeiss Jenavert Interphako микроскоп для анализа микроструктуры покрытий;

- компьютерную рентгеновскую микротомографию ( $\mu$ КТ) Yamato TDM 1000H-II (Япония) пористости внутреннего объема ГА покрытий;

- растровую электронную микроскопию "LEO-1450VP" для количественных морфологических характеристик пор на открытой поверхности покрытий с использованием пакета прикладных программ СТИМАН и структурных элементов ГА покрытий в поперечном сечении по шлифу;

- X-ray исследования фазового состава на Ultima IV X-ray diffractometer using CuK излучение, используя метод Bragg-Bretano и программу Jana 2006. Программа MAUD будет использована для расчета размера кристаллитов и напряжений в покрытиях;

- дифференциальную количественную калориметрию ГА покрытий (DSC) на приборе Setaram Setsys Evolution microcalorimeter в Ar атмосфере при скорости нагрева покрытия 20 K/min для тепловых эффектов переходов неравновесных фаз в равновесное состояние.

ГА покрытие напыляли на плоские Ti подложки при ее температурах до начала напыления 20, 300 и 550°C. По шлифам перерезных сечений этих покрытий в состоянии после напыления и после последующей термообработке при температурах 300 – 1000°C определяли микротвердость покрытия, подложки и границы их раздела. Микроструктуру покрытий и измерения микротвёрдости образцов выполнены по поперечным шлифам покрытия. С помощью замеров микротвёрдости производилась оценка возможных взаимных диффузионных процессов между покрытием и подложкой на стадии напыления и последующей термообработки, оценка изменения прочности их и их границы раздела. Микротвёрдость определяли в покрытии ГА (нагрузка на индентор 50 Г), в Ti подложке на расстоянии от 10 до 50 мкм от границы раздела с керамическим покрытием, в Ti подложке с противоположной от покрытия стороны на расстоянии 10 мкм от края и по центру Ti подложки (нагрузка на индентор 10 Г), и на границе раздела между покрытием и подложкой (нагрузка на индентор 50 Г). Для определения микротвёрдости использовали микротвердомер марки ПМТ-3.

Выполнили два вида термической обработки ГА покрытий в течение 3 часов: гидротермическая обработка (ГТО) при 650°C и термическая обработка в вакууме (ВТО) в кварцевых ампулах при температурах 800 и 1000°C (табл. 5). Нагрев и охлаждение образцов проводили вместе с печью. ГТО проведена в специально разработанной лабораторной установке (рис. 5). В кварцевый сосуд, расположенный в трубчатой печи, на сетчатое основание помещаются образцы. Температура в зоне расположения образцов контролируется термопарой. Дистиллированная вода в герметичной колбе нагревается до кипения электронагревателем. Водяной пар подается в кварцевый сосуд с образцами за счет повышения давления паров в колбе 7. Давление 50 мм водного столба в сосуде с образцами 6 поддерживалось гидрозатвором. Таким способом были обработаны образцы 4, 5 и 6. Образцы 7-13 подвергли ВТО. Образец 10 подвергли двум видам обработок ГТО+ВТО 800 °С.



## 2.3. Композиционные покрытия ТКП Ti + ГА

### 2.3.1 Напыление композиционных покрытий ТКП Ti + ГА и оборудование.

Композитные покрытия ТКП Ti + ГА напыляли на двух установках УПУ-3д. ТКП Ti покрытия напыляли из проволоки в камере в среде аргона, ГА покрытия напыляли на воздухе. Оборудование и режимы напыления ТКП Ti и ГА покрытий описаны выше. Титановые цилиндрические подложки с ТКП Ti покрытием перед напылением керамических порошков подогревали в печи сопротивления до температур,  $T_h$ , 300, 450 или 550 °С. При напылении они вращались со скоростью 229 об/мин и перемещались вдоль оси вращения со скоростью,  $V$ , 0,13 или 0,26 м/с. Время напыления каждого образца 42-132 с, дистанция напыления,  $D$ , 30-100 мм. Толщина керамических покрытий в зависимости от времени и дистанции напыления составила,  $h_c$ , 0,08-0,35 мм. Общая толщина  $h_{\Sigma}$ , покрытий из ТКП Ti и керамики изменялась в пределах от 0,88 до 1,39 мм. Была подсчитана  $S_{HA}/S_{\Sigma}$  -  $S_{HA}$  - площадь разрушения, проходящего по поверхности керамического покрытия (или по самому покрытию),  $S_{\Sigma}$  - вся площадь поверхности разрушения. Последующую термообработку образцов после напыления проводили в муфельной печи.

### 2.3.2 Исследование композиционных покрытий Ti ТКП + ГА.

#### 2.3.2.1. Методы механических испытаний включали определение:

- адгезии и когезии Ti ТКП + ГА покрытий при испытаниях на сдвиг после запрессовки имплантата с покрытием в пластмассу, имитирующую костную ткань;
- сдвиговой прочности имплантата с ТКП Ti и ТКП Ti + ГА относительно костной ткани, исследования *in vivo*.
- микротвердости ТКП Ti + ГА покрытия и его границы с Ti имплантатом.

Для этих целей использовали машину Instron1115 (UK) и микротвердомер ПМТ-3.

### **2.3.2.2. Методы структурных исследований включали:**

- приготовление шлифов сечений покрытий, перпендикулярных подложке;
- оптическую микроскопию, Carl Zeiss Jenavert Interphako микроскоп для анализа микроструктуры покрытий и её границы с титановой подложкой;
- растровую электронную микроскопию "LEO-1450VP" для количественных морфологических характеристик пор на открытой поверхности покрытий с использованием пакета прикладных программ СТИМАН и структурных элементов ГА покрытий в поперечном сечении по шлифу;
- распределения элементов (Ca, O и Ti) на границе ГА покрытия - Ti на ОЖЕ спектрометре, JEOL J500F super-resolution scanning spectrometer;
- компьютерную томографию соединения костной ткани с покрытием с использованием PRESTO (Hitachi Medical Systems, Japan) subsecond CT scanner. Снимки компьютерной томографии проанализированы с использованием программного обеспечения 3D-Doctor (Able Software Corp);
- количественный гистологический анализ костной ткани на границе с покрытием выполнен на микроскопе Axiostar Plus (Carl Zeiss, Germany) и Видео Тест-Morpho 4.0 аппарате.

Цилиндры диаметром 9 мм и длиной 100 мм из титана марки BT1-00 использовали в качестве подложек для сдвиговых испытаний ТКП Ti + ГА покрытия. Сдвиговые испытания этих покрытий проводили по схеме испытаний ТКП Ti покрытий с разницей внутреннего диаметре испытательной матрица, 6, диаметр которой был больше диаметра ГА покрытия (рис. 6). В этом случае разрушение может пройти по поверхности с минимальной прочностью: по ГА покрытию, по границе ГА- ТКП Ti покрытие или по границе ТКП Ti покрытие – Ti подложка. Внутренний диаметр испытательной шайбы, 12,0 мм, был больше диаметра образца с покрытием максимального размера, 11,78 мм. В первой

группе были испытаны на сдвиг образцы с ТКП Ti покрытием (без керамического покрытия).

Вид поверхности образца после сдвиговых испытаний анализировали в бинокулярном микроскопе с применением программного обеспечения NEXSYS Image Expert Pro 3. Подсчитана относительная площадь поверхности разрушения, проходящая: по поверхности ТКП Ti покрытия или по керамическому покрытию. ТКП Ti покрытие при сдвиговых испытаниях не разрушалось. Продольное сечение образца после сдвиговых испытаний анализировали оптической микроскопией для уточнения положения поверхности разрушения и структуры покрытия. Для этого образец после сдвигового испытания разрезался вдоль оси и заливался во вторую пластмассу черного цвета, для выявления поверхности разрушения (граница между первой и второй пластмассами).

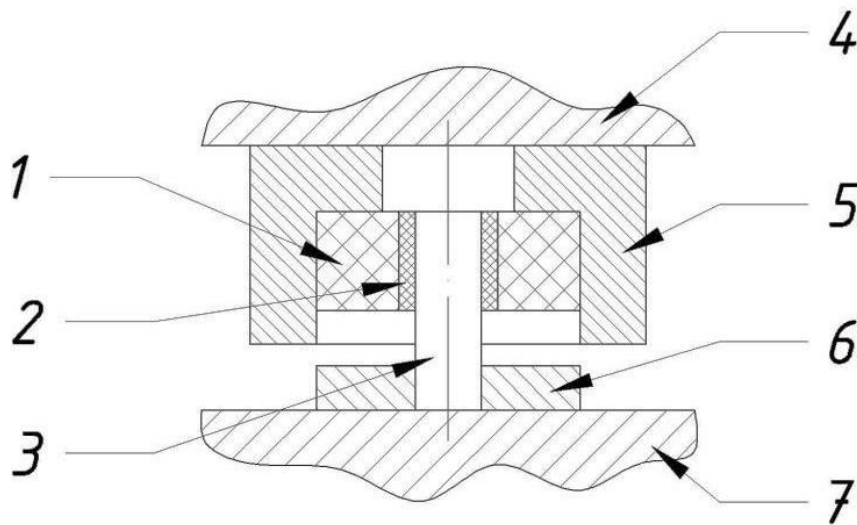


Рис. 6 Схема испытания на сдвиг соединений «имплантат – ТКП Ti покрытие - ГА покрытие - пластмасса»: 1 – пластмасса (имитатор костной ткани), 2 – пыльное композиционное покрытие; 3 – цилиндрический титановый имплантат; 4 – верхняя траверса испытательной машины; 5 – верхняя испытательная шайба; 6 – нижняя испытательная шайба; 7 – нижняя траверса испытательной машины.

#### 2.4. Вживление имплантатов ТКП Ti и ТКП Ti+ГА покрытиями

ТКП Ti и ТКП Ti+ГА покрытия напыляли титановые проволоки марки ВТ1/00 диаметром 2 мм. Эти покрытия напыляли на режимах, описанных выше. Для напыления была сконструирована специальная оснастка в виде барабана. Проволоки длиной 80 мм располагались с зазором вокруг боковой поверхности барабана диаметром 60 мм с зазором 3 мм (рис. 7). Для соблюдения теплового режима напыления масса оснастки с образцами была равна массе реальных тазобедренных имплантатов. В этом случае температура сборки «образцы – подложка» во время напыления была близка к температуре реальных тазобедренных имплантатов при плазменном напылении, а структура покрытия была подобна структуре покрытия на реальных имплантатах, что представлялось важным для лучшей корреляции между результатами экспериментального исследования и последующего напыления покрытий на реальные имплантаты.



*Рис. 7 Имплантаты на оснастке после плазменного ТКП Ti+ГА покрытий.*

Проволоки перед напылением обрабатывали частицами SiC со средним размером частиц 700 мкм. При плазменном напылении барабан с образцами вращали со скоростью 160 мин<sup>-1</sup> и совершали возвратно - поступательное

движение со скоростью 0,1 м/с. Следует отметить, что при подобной схеме напыления, толщины покрытия по окружности проволок различалась: с «теневого» стороны проволоки (сторона, обращенная к поверхности барабана) толщина покрытия была минимальной, 0,3 мм, с противоположной стороны – максимальной, 0,8 мм.

В первом эксперименте исследовали имплантаты в виде цилиндрической проволоки диаметром 2 мм из чистого титана марки ВТ1/00 с четырьмя видами подготовки поверхности. Первый вид имплантатов, контрольный, сама проволока титана без покрытия и без дополнительной обработки. Второй вид имплантатов с трехмерным капиллярно – пористым титановым (ТКП Ti) покрытием. Третий вид имплантатов с двумя покрытиями ТКП Ti и МРО гидроксиапатита (ГА) (ТКП Ti+ ГА). Четвертый вид имплантатов с тремя покрытиями ТКП Ti+ ГА и МРО кальций фосфата (ТКП Ti+ ГА +КФ) (табл. 6).

Во втором эксперименте использовали образцы имплантатов с четырьмя видами покрытий (табл. 6). Первый вид имплантатов содержал только ТКП Ti покрытия. В следующих двух видах образцов на поверхность ТКП Ti покрытия методом импульсного микроплазменного оксидирования (МПО) были нанесены два nano структурных ФК покрытия под руководством проф. Мамаева Анатолия Ивановича в Томской ОЭЗ, на инновационном предприятии ООО «Сибспарк». ГА покрытие (ГА1) было получено в карбонатном электролите с nano размерным ГА порошком. Другое биоактивное покрытие гидроксикарбоксиапатита (ГКА) было получено в фосфатном электролите с дисперсным ГКА порошком состава  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)(\text{CO}_3)_2(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Порошок изготовлен в Институте машиноведения УрО РАН [26]. Средняя толщина этих двух биоактивных покрытий составила, соответственно, 24 и 40 мкм, пористость 15-20 %, размер пор 0,4-1 мкм и 8-10 мкм [18, 20].



Вид	Способ нанесения	Вид поверхности
Первый эксперимент		
Ti	- - -	металлический
ТКП Ti	ПН*	металлический
ТКП Ti + ГА	ПН+МПО	белая тонкая местами прозрачная пленка
ТКП Ti + ГА + КФ	ПН+МПО	белое визуально более плотное покрытие, глобулы
Второй эксперимент		
ТКП Ti	ПН	металлический
ТКП Ti + ГА1	ПН+МПО	белая тонкая местами прозрачная пленка
ТКП Ti + ГА2	ПН+МПО	белое визуально более плотное покрытие, глобулы
ТКП Ti + ГА2	ПН+ ПН	белое покрытие

Примечание \* - ПН – плазменное напыление

В четвертом виде имплантатов на ТКП Ti покрытие плазменным напылением было нанесено ГА покрытие толщиной 80-100 мкм (ГА2), (ТКП Ti +ГА2) (табл.6). Напыление ГА2 покрытия проводили на режимах, описанных выше.

Исследование проводили на беспородных половозрелых собаках массой 8-16 кг, время вживления имплантатов: первый эксперимент: 8, 16, 24 и 48 недель и второй эксперимент: 4, 8 и 16 недель проведено под руководством профессора, д.м.н. Маланина Дмитрия Александровича. Протокол экспериментов соответствовал этическим нормам, изложенным «Правилах проведения работ с использованием экспериментальных животных» и Директиве 2010/63/EU Европейского Парламента и Совета Европейского Союза по охране животных, используемых в научных целях. Оперативные вмешательства и манипуляции выполняли в условиях специализированной операционной и вивария при Волгоградском научном медицинском центре. Методика выполнения операции включала формирование каналов в суставной поверхности дистальных эпифизов бедренных костей экспериментальных животных с помощью сверления на малых оборотах отверстия равного диаметру образцов. В костные каналы путем плотной посадки помещали соответствующие

им цилиндрические имплантаты длиной 7 мм и максимальным диаметром 3,1 мм (табл. 6). Непосредственным материалом для исследования послужили интраоперационные биоптаты (костные блоки), полученные в разные сроки после имплантации. Полученный материал помещали в герметичные флаконы с физиологическим раствором NaCl и сохраняли в течение 2-3 часов при температуре +4 °С до начала исследования. До механических испытаний костные блоки с имплантатами образцы хранили во флаконах со свежим физиологическим раствором NaCl в термоконтейнере при температуре +4 °С. Динамику остеоинтеграции имплантатов оценивали по сдвиговой прочности границы соединения «кость–покрытие на имплантате» и внешнему виду поверхности покрытия до и после испытаний. Образцы для сдвиговых испытаний готовились по специальной методике. Костный блок подрезался с двух торцов, так, чтобы имплантат выступал из материала кости на 1 мм. Выступающая часть имплантата вставлялась в отверстие нижней части фторопластового кондуктора, и образец заливался эпоксидной смолой. Затем надевалась верхняя часть кондуктора, так, чтобы выступающая часть имплантата входила в отверстие верхней части. Уровень эпоксидной смолы соответствовал толщине костного блока, так чтобы она не перекрывала место выхода имплантата из кости (рис. 8). Такое изготовление определяло перпендикулярное расположение имплантата относительно нижней опорной поверхности испытательного блока. После отверждения эпоксидной смолы образцы испытывали на сдвиг. Сдвиговые испытания проводили на машине «Инстрон 1115» при скорости нагружения 0,1 мм в минуту со шкалой диаграммы до 40 кг. При испытании фиксировали сдвигающую нагрузку, а после сдвига определяли диаметр, по которому произошел сдвиг. После сдвиговых испытаний имплантат извлекался из костного блока для анализа его поверхности в бинокулярном микроскопе и в поперечном сечении в шлифах, изготовленных по традиционной технологии, запрессовкой имплантата в пластмассу. В бинокулярном

микроскопе анализировали поверхность имплантатов: исходную до имплантации и после сдвиговых испытаний.



*Рис. 8 Изготовление образца для сдвиговых испытаний: 1 – нижняя часть кондуктора, 2 – верхняя часть кондуктора, 3 - эпоксидная смола, 4 - имплантат, 5 - костный блок подрезался с двух торцов.*

### **Выводы по главе.**

1. Разработаны оптимальные способы и режимы плазменных напыления ГА покрытий и Ti покрытий в контролируемой атмосфере аргона с применением трех дуговых разрядов и композиционных покрытий с последовательным напылением Ti и ГА слоев.

2. Предложены рациональные и достаточные методы исследования Ti и ГА покрытий, оптической, растровой и ОЖЕ микроскопии, микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, дающих достоверную информацию о структуре, фазовом составе и механических свойствах (адгезия, когезия) покрытий. Разработана специальная методика определения сдвиговой прочности трехмерных капиллярно – пористых титановых покрытий. Значения микротвердости использовали для детализации механизма формирования прочного соединения Ti покрытия с Ti подложкой.

### **Глава 3. Механические свойства и структура ТКП металлических покрытий [86-93].**

#### **3.1. Сдвиговая прочность ТКП Ti покрытие - Ti цилиндрическая подложка**

Плазменным напылением на Ti цилиндрических подложках сформированы ТКП Ti покрытия, состоящие из гребней и впадин. Исследования по сдвиговой прочности ТКП Ti покрытий относительно Ti цилиндрических подложек проводили в двух сериях экспериментов. В первой серии экспериментов подложки перед напылением обрабатывали  $Al_2O_3$  абразивом и уже в напылительной камере дополнительным, несамостоятельным дуговым разрядом, действующим по плазменной струе непосредственно перед напылением. Степень воздействия несамостоятельного дугового разряда варьировали временем его воздействия на подложку, 12 секунд. После напыления образцы разрезали и запрессовывали в пластмассу для сдвиговых испытаний, как описано в методической части (рис. 9). При запрессовке образца с покрытием пластмасса полностью заполняет объем впадин и достигает поверхности подложки. В исследованных образцах при испытании на сдвиг поверхность разрушения проходила по границе подложка – титановое покрытие и подложка – пластмасса, в зависимости от времени действия дугового разряда на подложку.



*Рис. 9 Образец с ТКП Ti покрытием и напрессованной пластмассой после сдвигового испытания.*

При воздействии дугового разряда на подложку происходит ее нагрев и эрозия поверхности. В момент напыления ТКП Ti покрытия, температура образца повышается и в конце эксперимента может достигать температуры плавления покрытия (затвердевание напыляемых частиц из общей ванны), в наших опытах такое состояние наблюдали только при 15 с нагрева. Поэтому при изготовлении образцов на сдвиг этот режим не использовали. При увеличении времени воздействия дугового разряда на подложку от 0 до 12 секунд сдвиговая прочность покрытия относительно подложки повышалась (табл. 7).

Размеры покрытий и их сдвиговая прочность

Таблица 7

Время нагрева подложки дуговым разрядом, с	Толщина покрытия, мм	Площадь поверхности сдвига, мм <sup>2</sup>	Сдвигающая нагрузка, кг	Сдвиговая прочность, МПа	
				текущая	средняя
0	0,84	76,65	450	57,6	71,2±8,13
	1,11	91,2	715	76,9	
	0,84	87,17	710	79,9	
	0,99	88,97	640	70,6	
6	0,76	91,99	2110	224,9	115,8±90
	0,74	74,36	400	52,8	
	1,25	91,33	650	69,8	
9	0,86	91,43	780	83,7	68,1±17,9
	0,7	84,92	310	35,8	
	1,25	88,88	680	75	
	1,06	94,26	750	78	
12	0,83	90,48	2150	233	120,6±65,8
	0,64	88,12	910	101,3	
	1,03	89,91	960	104,7	
	0,79	90,38	400	43,4	

В первой серии экспериментов установлена тенденция повышения сдвиговой прочности ТКП  $T_i$  покрытия относительно  $T_i$  подложки с увеличением времени воздействия несамостоятельного дугового разряда. Однако зависимость эта была нестабильной и поэтому была выполнена вторая серия экспериментов, в которой кроме влияния времени воздействия дугового разряда и варьировали обработку подложек абразивом для определения влияния рельефа подложки на адгезионную прочность покрытий. Подложки перед напылением покрытия обрабатывали двумя видами абразивной обработки:  $Al_2O_3$  и  $Al_2O_3$  + стеклянные шарики. Дополнительная обработка стеклянными шариками удалила остаточные частицы  $Al_2O_3$  абразива в подложке и устранила поверхностный рельеф, сформированный  $Al_2O_3$  абразивом. Во второй серии экспериментов время действия дугового разряда на подложку увеличили до 15 секунд. Средняя толщина ТКП  $T_i$  покрытия на подложках, обработанных

абразивом  $Al_2O_3$ , равна 1,47 мм, а на подложках, обработанных абразивом и стеклянными шариками - 1,24 мм. Вид кривых зависимости нагрузки от величины деформации при сдвиговых испытаниях образцов с покрытиями и монолитных Ti образцов без покрытий не имели качественных отличий (рис. 10 а, б). Сдвиговая прочность титановой подложки, полученная на образцах свидетелях, составила  $432 \pm 29$  МПа.

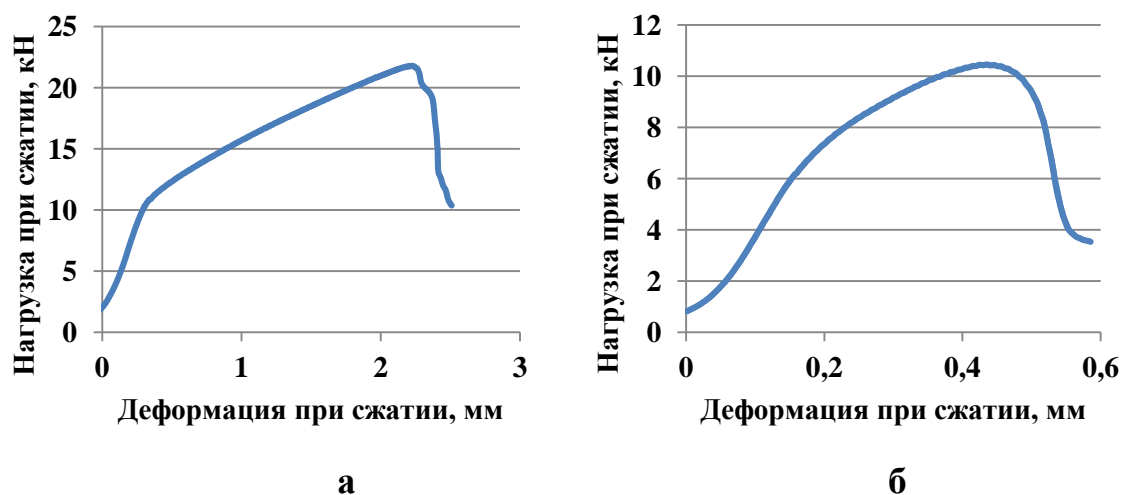


Рис. 10 Диаграмма нагружения образцов при сдвиговых испытаниях: (а) - образца с покрытием напыленным на подложку, обработанную абразивом  $Al_2O_3$  и стеклянными шариками, и подогретую плазмой в течение 9 с, (б) - образца в виде монолитного Ti цилиндра с буртиком шириной 1 мм из монолитного Ti.

При испытаниях на сжатие Ti образцов без покрытия, изготовленных по форме образцов с покрытиями, установили, что при нагрузке 32,3 кН, которая несколько превышала максимальные значения нагрузки, полученной при сдвиге ТКП Ti покрытий, 29,7 кН, увеличение диаметра исследуемой части образца 8,9 мм составило 0,4 мм. Тем самым при испытаниях на сжатие Ti образцов без покрытия было подтверждено, что диаметр границы раздела «покрытие – подложка» во время испытания на сдвиг не превышал диаметр отверстия матрица 9,4 мм, что было важно для подтверждения того, что сдвиг происходил именно по границе «покрытие-подложка», а не по материалу подложки.

Более высокие значения сдвиговой прочности имели образцы с покрытиями на подложках после обработки частицами  $Al_2O_3$  (рис. 11).



Максимальная сдвиговая прочность для этих образцов,  $249,4 \pm 17$  МПа, была получена при нагреве подложки плазмой и дуговым разрядом в течение 9 сек, а минимальная прочность на образце - без подогрева подложки  $200,1 \pm 1,7$  МПа. В серии образцов, с подложкой дополнительно обработанной стеклянными шариками, максимальное значение средней сдвиговой прочности получено так же после 9 с нагрева плазмой,  $229,8 \pm 16$  МПа, а минимальное - без нагрева  $68,52 \pm 4,16$  МПа. Разницу в этих двух значениях объяснили большей удельной поверхности подложки после абразивной обработки  $Al_2O_3$  частицами. При проведении испытаний под действием приложенной нагрузки увеличивался диаметр Ti подложки и покрытия на ней, в результате происходило растрескивание напессованной пластмассы. На кривых нагружения этот момент не фиксировался, вполне возможно потому, что пластмасса была обжата снаружи центрирующей втулкой (рис. 2), напряженное состояние образца не изменялось после растрескивания пластмассы.

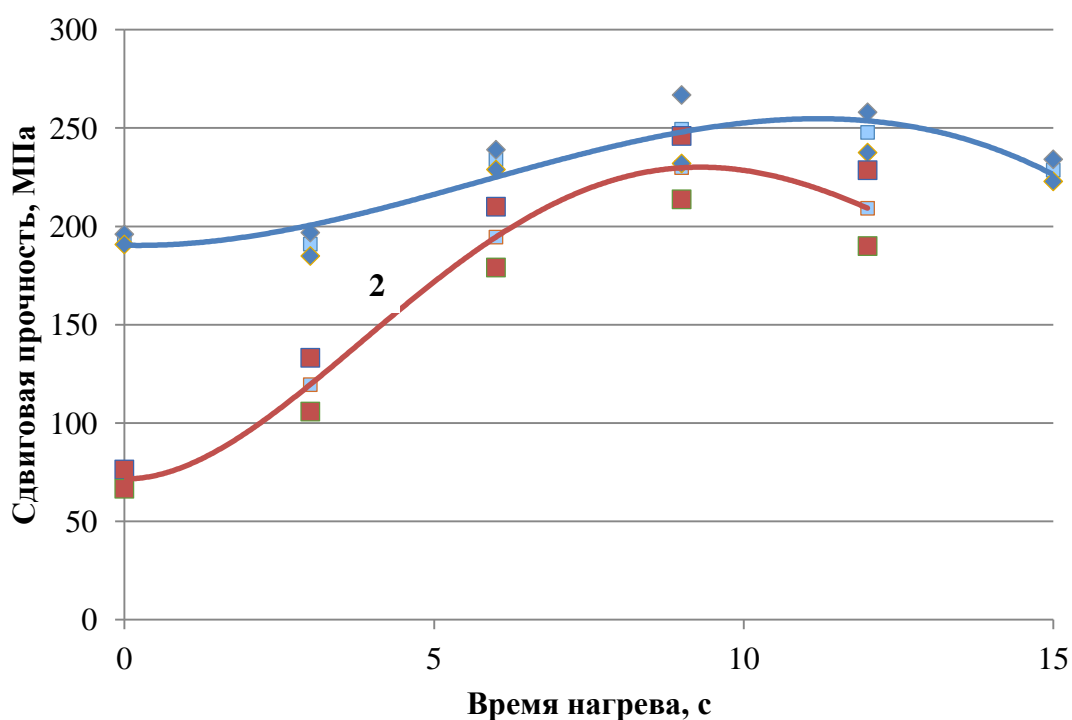
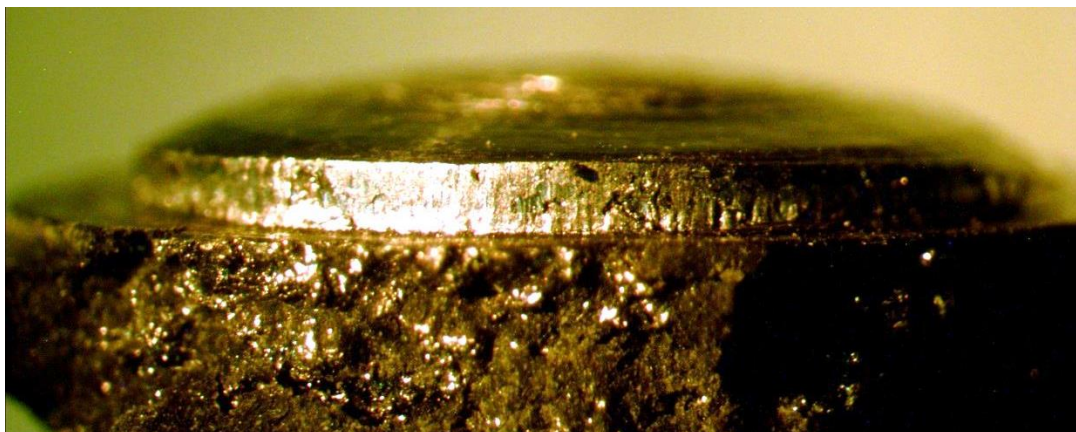
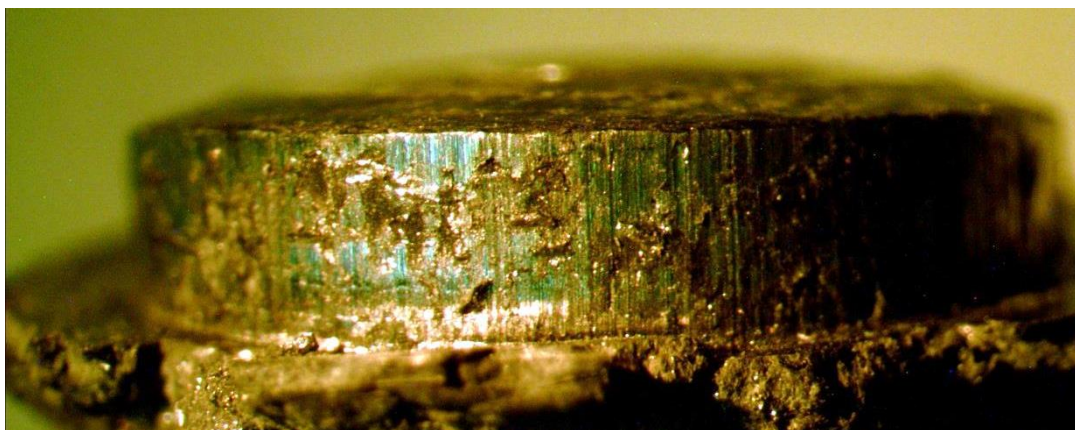


Рис. 11 Зависимость сдвиговой прочности образцов с ТКП Ti покрытиями от времени их предварительного подогрева плазменной струей и дуговым разрядом при обработке подложки перед напылением: 1 – абразивом  $Al_2O_3$  и 2 – абразивом  $Al_2O_3$  и стеклянными шариками.

После испытаний образцов с покрытиями провели анализ поверхности сдвига (рис. 12 и 13). Установили, что сдвиг прошел по материалу покрытия, на фото видны полости в ТКП Ti покрытия, заполненные пластмассой. На большинстве образцов не зависимо от вида обработки подложки и времени ее подогрева в плазме не увидели различий в характере поверхности разрушения после сдвига.



*Рис. 12 Вид образца после сдвига, покрытие было нанесено на подложку, обработанную абразивом  $Al_2O_3$  и стеклянными шариками, подогретую плазмой в течение 9 секунд.*



*Рис. 13 Вид образца после сдвига, покрытие было нанесено на подложку, обработанную абразивом  $Al_2O_3$  и стеклянными шариками и подогретую плазмой и дуговым разрядом в течение 12 секунд.*

Только в случае нанесения покрытий на подложки, дополнительно обработанные стеклянными шариками без подогрева и при нагреве в течение 3 с, разрушение при сдвиге носило адгезионный характер, проходило по границе между покрытием и подложкой, а покрытие осталось недеформированным и

отделялось от образца вместе с окружающей его пластмассой (рис. 14). Во всех других образцах разрушалось покрытие и образовывались трещины на окружающей его пластмассе.



*Рис. 14 Вид покрытия с напрессованной на него пластмассой после испытания на сдвиг; покрытие было нанесено на подложку, дополнительно обработанную шариками, без подогрева плазмой и дугowym разрядом.*

Диаграммы нагружения образцов имеют участок остаточной пластической деформации (рис. 11). Величина участка пластической деформации, определяемая по перемещению траверс испытательной машины (за вычетом упругой деформации), увеличивается с 0,5 мм до 3,25 мм при увеличении сдвиговой прочности с 153 МПа до 249 МПа. В образцах монолитного Ti с геометрией образцов аналогичной образцам с покрытиями при сжимающей нагрузке 32,3 кН величина пластической деформации по высоте образца составила 1,73 мм. Существенной разницы, по характеру зависимости пластической деформации до разрушения и сдвиговой прочностью между образцами, напыленными на подложки после абразивной обработки  $Al_2O_3$  и после дополнительно обработке поверхности стеклянными шариками, не обнаружили. Кривые на графике идут параллельно (подобны) друг другу, но со смещением. Образцы с покрытиями на подложке, дополнительно обработанной шариками, деформируются при меньших нагрузках.

При одинаковой сдвиговой прочности, например, 200 МПа, остаточная пластическая деформация образца при обработке только  $Al_2O_3$  абразивом равна 1,45 мм и при дополнительно обработке шариками, 1,95 мм. Можно говорить о меньшем сопротивлении пластическому деформированию образцов при сдвиге после дополнительной обработки подложки шариками. Это может быть вследствие двух факторов: меньшая шероховатость границы раздела и ее меньшая прочность, величина которой определяется и формируется во время напыления из-за меньшей шероховатости подложки. Большое сопротивление пластическому деформированию при сдвиге имеют монолитные Ti образцы, и это понятно, впадины ТКП Ti покрытия заполнены менее прочной, по сравнению Ti, пластмассой (рис. 11, б).

На образцах, прошедших сдвиговые испытания, в случае, когда сдвиговая прочность превысила 170 МПа, нижний торец, находящийся над отверстием испытательной матрицы, приобретал выпуклую форму (рис. 12, 13). В образце, напыленном на подложку после абразивной обработки  $Al_2O_3$  и подогретую в течение 9 с при прочности на сдвиг 279 МПа, остаточная величина прогиба торца составила 1,1 мм. При напылении на подложку после обработки абразивом и шариками без предварительного нагрева и при нагреве в течение 3 секунд, подобного прогиба не было обнаружено, сдвигающая нагрузка у них не превышала 16,6 кН, сдвиговая прочность была до 133 МПа (образцы с адгезионным сдвигом по границе «подложка-покрытие»).

### 3.2. Пористость ТКП Ti покрытий

Выполнены исследования структуры пористости ТКП Ti покрытия (рис.15). Ширина гребней и впадин на половине высоты покрытия находилась в пределах от 0,1 мм до 2 мм. Средняя ширина впадин составляют 0,55 мм, а гребней 0,65 мм. Анализ распределения по размерам впадин и гребней проводили, разбив весь массив данных на интервалы шириной 0,3 мм (рис.16).

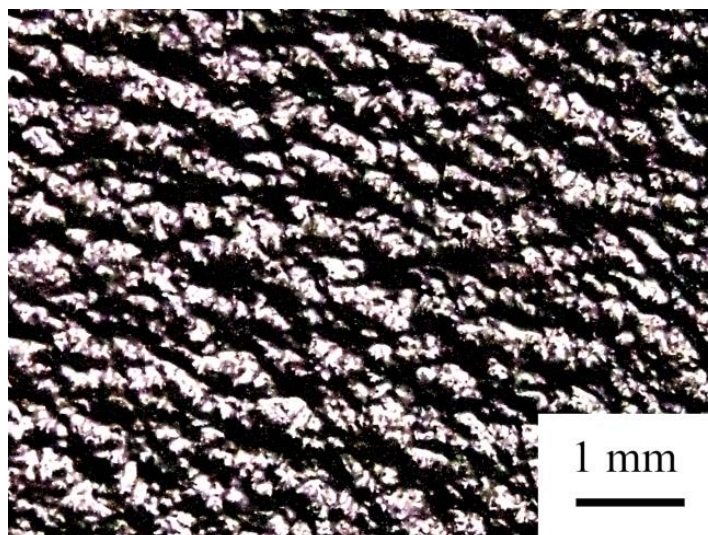


Рис.15 Вид свободной поверхности ТКП Ti покрытия

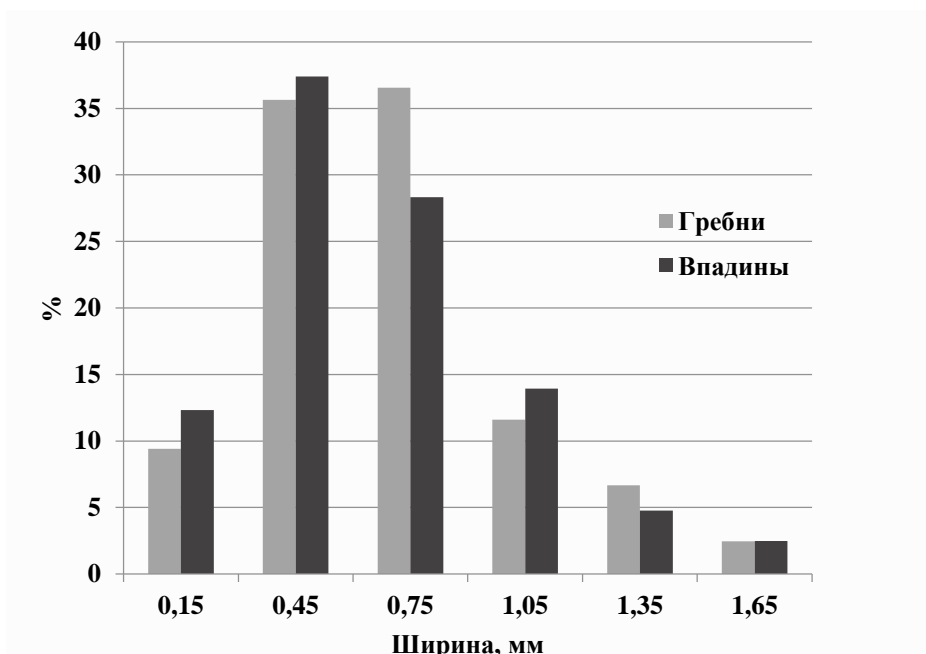


Рис.16 Распределение ширины гребней и впадин по размерам для ТКП Ti покрытия, экспериментальные значения процентного содержания установлены в середине размерных интервалов.

Предполагая, что основной объем пор сосредоточен во впадинах, подсчитали величину пористости,  $P$ , исследуемых ТКП Ti покрытий, как отношение средней величины впадин к средней сумме ширины впадин и гребней на половине высоты покрытия:

$$P = \frac{bcav}{bcav + br}$$

где  $b_{cav}$  – средняя ширина впадин (cavities);

$b_r$  - средняя ширина гребней (ridgers).

Полученная величина пористости в процентах 46,2% хорошо соответствует величине пористости, найденной ранее в исследованиях ТКП Ti покрытий с использованием лазерного профилографа, 45,1%. Более подробно пористость стенок гребней ТКП Ti покрытий была исследована растровой микроскопией с использованием специальных программ анализа изображений Стиман [98].

### 3.3. Микроструктура, химический состав и микротвердость ТКП Тi покрытия и Тi подложки.

Граница между покрытием и подложкой на шлифах без травления не выявлялась. При малом времени травления вдоль границы проявляется полоса шириной от 10 до 20 мкм с более светлого цвета, чем цвет Тi (рис. 17). При увеличении времени травления на границе проявляется цепочка пор, длина которых относительно длины всей границы, зависит от времени травления и составляет от 10 до 80 % (Рис. 18). Около границы отмечено увеличение размера зерна Тi, как в подложке, так и в покрытии. На некоторых участках границы зёрна прорастают из Тi подложки в Тi покрытие (эпитаксия или рекристаллизация).

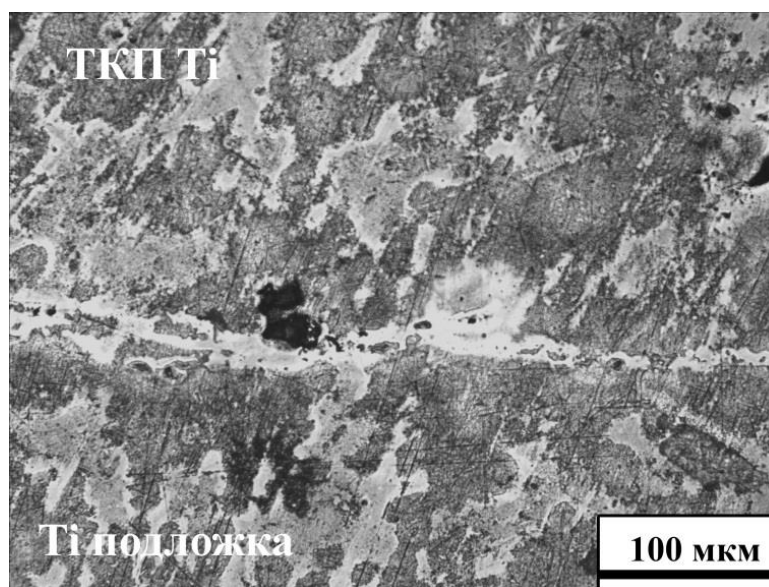
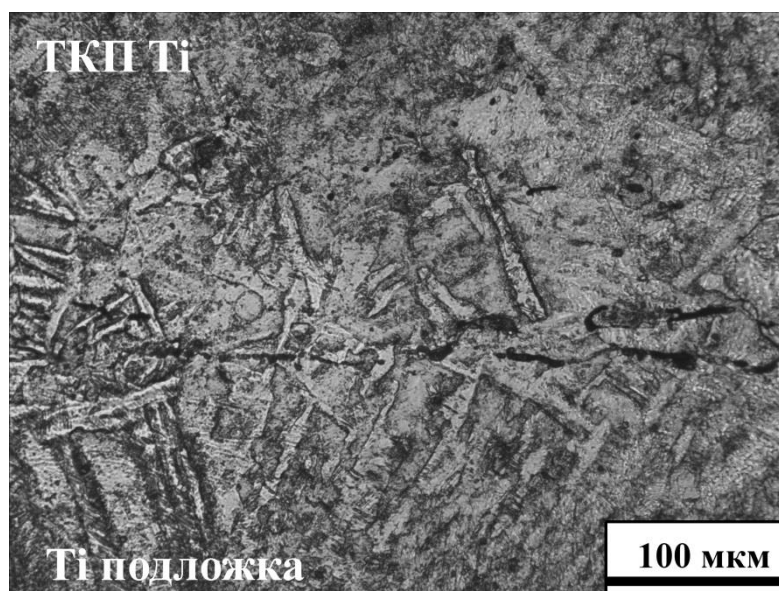


Рис. 17. Структура границы между подложкой и покрытием при напылении на подложку, обработанную  $Al_2O_3$  абразивом с предварительным подогревом 12 секунд, время травления 3 секунд.



*Рис. 18. Структура границы между подложкой и покрытием при напылении на подложку, обработанную  $Al_2O_3$  абразивом с предварительным подогревом 12 секунд, время травления 3 минуты.*

Измерение микротвердости ТКП Тi покрытия и Тi подложки проводили на шлифе образца, напыленного на подложку при воздействии дугового разряда в течении 12 секунд. Малую нагрузку на индентор, 10 Г, использовали с целью определения характеристик материалов в локальных зонах: подложки, покрытия и границы между ними. Минимальная твердость зафиксирована в центральной части центра подложки, это значение близко к микротвердости исходного титана (табл. 8). При приближении к поверхности подложки микротвердость повышается и достигает максимальных значений на границе между подложкой и покрытием (светлая зона) (рис.19). В покрытии значения микротвердости сначала снижаются при удалении от границы с подложкой к центральной части гребня и потом увеличиваются к свободной поверхности гребня.



Микротвердость, Н, ГПа, образца с покрытием, нанесенным на подложку после нагрева ее плазмой в течение 12 секунд

Таблица 8

Расположение участка замера	Нагрузка на индентор, г		$H_{200}/H_{10}$
	200	10	
покрытие гребень, у вершины	-	4,651±0,899	
покрытие гребень, в центре	2,253±0,315	2,909±0,088	0,77
покрытие 10-20 мкм от границы	-	3,483±0,318	
граница, светлая фаза	-	8,077±0,868	
подложка 10-20 мкм от границы	-	4,341±1,014	
подложка 2 мм от границы	1,704±0,102	2,701±0,178	0,63
подложка в центре	1,525±0,104	1,860±0,154	0,82

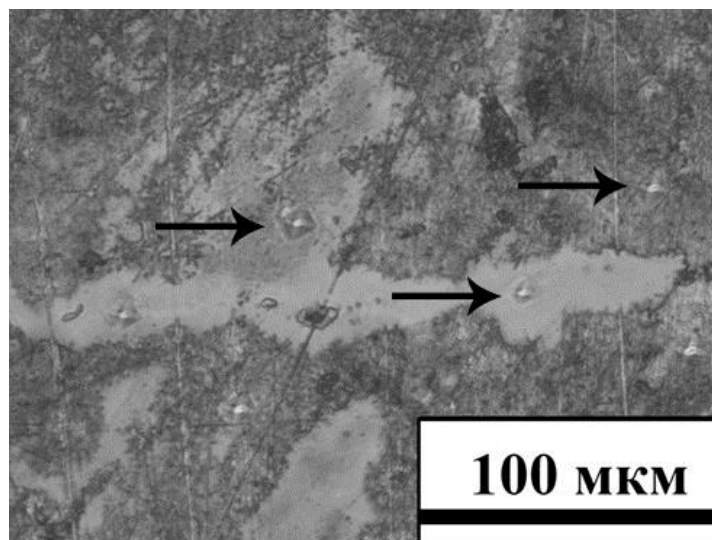


Рис. 19. Граница между подложкой и покрытием при напылении на подложку, обработанную  $Al_2O_3$  абразивом с предварительным подогревом плазмой и дуговым разрядом 12 секунд. Отпечатки от алмазной пирамидки при нагрузке 10 г отмечены стрелками.

Среднее по покрытию содержание кислорода и азота в ТКП Ti покрытия увеличилось по сравнению с исходной проволокой, кислорода с 0,089% до 0,249 (в 2,8 раза), азота 0,001% до 0,015% (в 15 раз) (табл. 9), что объяснили

взаимодействием Ti с остаточным содержанием кислорода и азота в зоне напыления. Титановые сплавы с содержанием кислорода до 0,6 – 0,8% применяются и считаются экономно легированными. В нашем исследовании микротвердость Ti подложки при нагрузке 200 Г 1,525 ГПа повышается до 4,341 в 2,8 раза, что объяснили воздействием кислорода и азота. Твердость белой зоны 8,077 ГПа на границе соответствует твердости оксида титана. Такое упрочнение границы объясняет высокие значения сдвиговой прочности между Ti подложкой и ТКП Ti покрытием даже при пористости покрытия 46%.

*Содержание элементов С, О и N в проволоке, используемой для напыления покрытия и в покрытии образца напыленного на подложку после абразивной обработки с предварительным нагревом плазмой 15 секунд.*

**Таблица 9**

Образец	Содержание элементов в весовых %			Отношение O/N
	С	О	N	
проволока	0,0052	0,089	0,001	89
покрытие	0,07	0,249	0,015	16,6

### 3.4. Механизм формирования ТКП покрытия

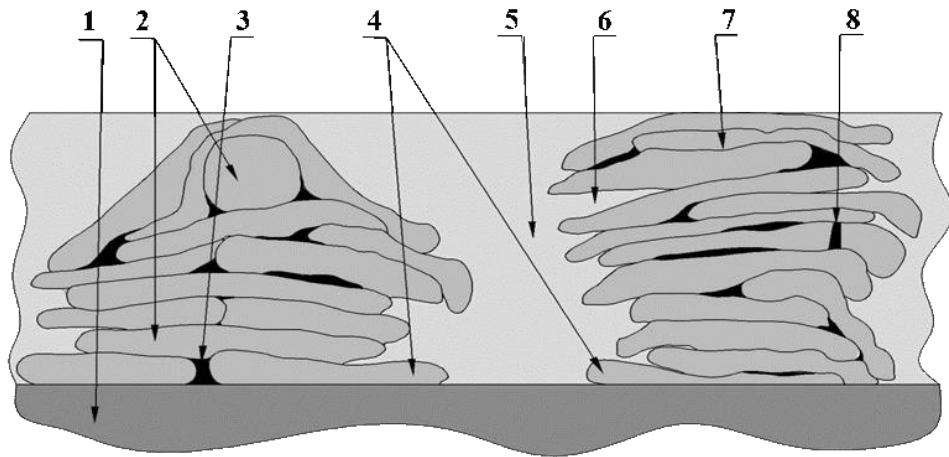


Рис. 20. Модель поперечной сечения ТКП покрытий: 1 - подложка; 2 –напылённые частицы; 3 – пора на стыке двух частиц; 4 - гребни; 5 - впадины; 6 - капилляры на стенке гребня; 7 - капилляры между напылёнными частицами; 8 – пора от выхода газа.

Механизм формирования ТКП Ti покрытий важен для регулирования структуры и механических свойства покрытия. Модельные представления поперечного сечения ТКП покрытия представлено на рис.12. Ширина гребней зависит от размера напыляемых частиц и угла их соударения с подложкой,  $\theta$ . В первом приближении, ширина впадин,  $j$ , зависит от угла соударения частиц с подложкой,  $\theta$ , и высота “препятствия”, экранирующей подложку от напыляемой частицы,  $h$ , согласно  $h = j \times \text{tg}\theta$ . Одиночная напыляемая частица после затвердевания на подложке имеет определенную толщину и в первом приближении может определять значение препятствия  $h$ . Размеры впадин ТКП Ti покрытий, в данном исследовании, изменяется от 0.1 до 2 мм (рис. 16). Среднее значение диаметр напыляемых частиц равен 250 мкм. Высоты препятствия,  $h$ , вычисленный для крайних значений ширины впадины, 0.1 и 2 мм, соответственно равны 0.056 и 1.115 мм. Эти величины в три раза выше, чем толщины частиц в покрытии. Причину этого различия надо проанализировать. Формирование ТКП Ti покрытий подробно анализировано при напылении титанового порошка со средними размерами 49.5, 80.5, и 112.5 мкм, используя три уровня мощности плазмотрона и углы соударения частиц с подложкой от 0

до  $90^\circ$  для каждый из порошков [85]. Для этих трех порошков, средней впадины ширины в покрытиях, сформированных под углом брызг  $30^\circ$ , были 0.19, 0.23, и 0.3 мм, соответственно, для средних размеров напыляемых частиц 49.5, 80.5, и 112.5 мкм. Высоты препятствия  $h$ , вычисленных с использованием средних значения ширины впадины равны соответственно 55, 65, и 89 мкм. Эти величины коррелируют со средними диаметрами распыляемые частицы. Однако толщина частиц в напылённых покрытиях из этих порошков находится в диапазоне 5-10 мкм. Расчетное значение высоты препятствия  $h$  выше, чем толщины частицы в покрытия из-за статистического распределения частиц на поверхности покрытия. Экспериментальные величины рельефа покрытия при напылении под углом  $90^\circ$  могут быть индикатором не однородного распределения частицы на покрытии. При напылении порошков со средними размерами частицы 55, 65, и 89 мкм местные пиковые величины высоты изменялись от 25 до 175 мкм. Местная пиковая высота находится в соответствующем соглашении с расчетной высотой препятствия 55 - 89 мкм.

### 3.5. ТКП бронзовые покрытия для теплообмена.

Все исследования по теплопередаче с образцами ИМЕТ РАН проведены в Институте Теплофизики РАН в г. Новосибирске им. С.С. Кутателадзе под руководством член-корр. А.Н. Павленко, результаты совместных исследований совместно опубликованы [94-101].

Применение ТКП покрытий не заканчивается на имплантатах. Одной из важных сфер их применения могут быть покрытия для теплообмена при смене агрегатного состояния хладагента. Благодаря увеличению площади поверхности охлаждаемого изделия за счет гребней ТКП покрытий и капилляров на их поверхности можно было предполагать увеличение теплового потока и коэффициента теплопередачи. Острые кромки гребней служат концентраторами формирования пузырьков газовой фазы, что увеличивает интенсивность теплообмена. Исследования проведены в инициативном порядке и по проекту РФФИ. Для напыления использованы принципы напыления ТКП покрытий для внутрикостных имплантатов, порошки бронзы (Cu-9%Al-2%Mn) напылились на режимах, дающих максимальное значение КИП, при котором максимальное количество частиц достигает подложки в расплавленном состоянии. При таких режимах плазменного напыления гребни покрытия формируются с минимальной пористостью, менее 10% (рис.21). Такая структура покрытий во многом определила их поведение при теплообмене. С учетом ранее предложенной модели формирования ширины гребней и впадин при напылении использовали порошки нескольких фракционных составов, мкм: 20-32, 50-71, 71-100.



*Рис. 21. Бронзовое покрытие, напыление под углом 30-45°.  $U=28В$ ,  $I=350А$ ,  $Q=80$ дел, фракция порошка 71-100 мкм. Образец 1348,13.*

Увеличение размеров порошка увеличивает ширину гребней и впадин. Такие изменения структуры ТКП покрытия могут полезны для регулирования процесса теплообмена, который определяется повышением удельной поверхности (длиной контактной линии), абсолютными размерами ширины гребней и впадин. Впадины во многом определяют формирование и отрыв паровой фазы от охлаждаемой поверхности. ИМЕТ РАН разработал и изготовил ТКП бронзовые покрытия и предложил Институту Теплотехники РАН г. Новосибирска испытать и исследования эти покрытия при теплообмене, хладагенты: жидкий азот, фреон R21 и вода (рис. 21-26, табл. 10). На рисунке 21 представлена схема экспериментальной установки. В качестве рабочего тела использовался жидкий азот, находящийся на линии насыщения при атмосферном давлении. Испытательные участки с гладкой теплопередающей поверхностью (без покрытия) представляли собой цилиндрические нагреватели из нержавеющей стали с внешним диаметром 3 мм и толщиной стенки 0,5 мм, а также медные цилиндрические трубки с внешним диаметром 16 мм с толщиной стенки 3 мм. мм и длиной 50 мм [93].

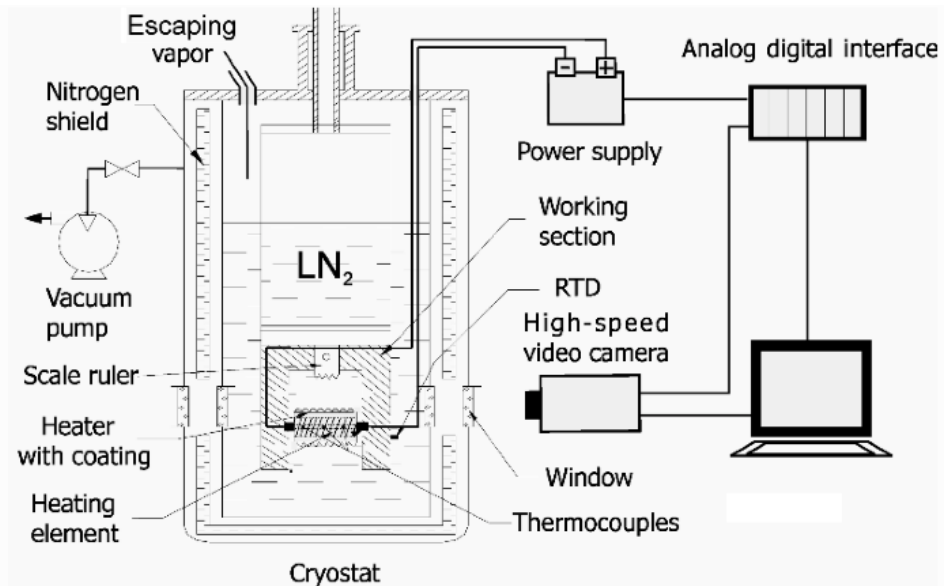
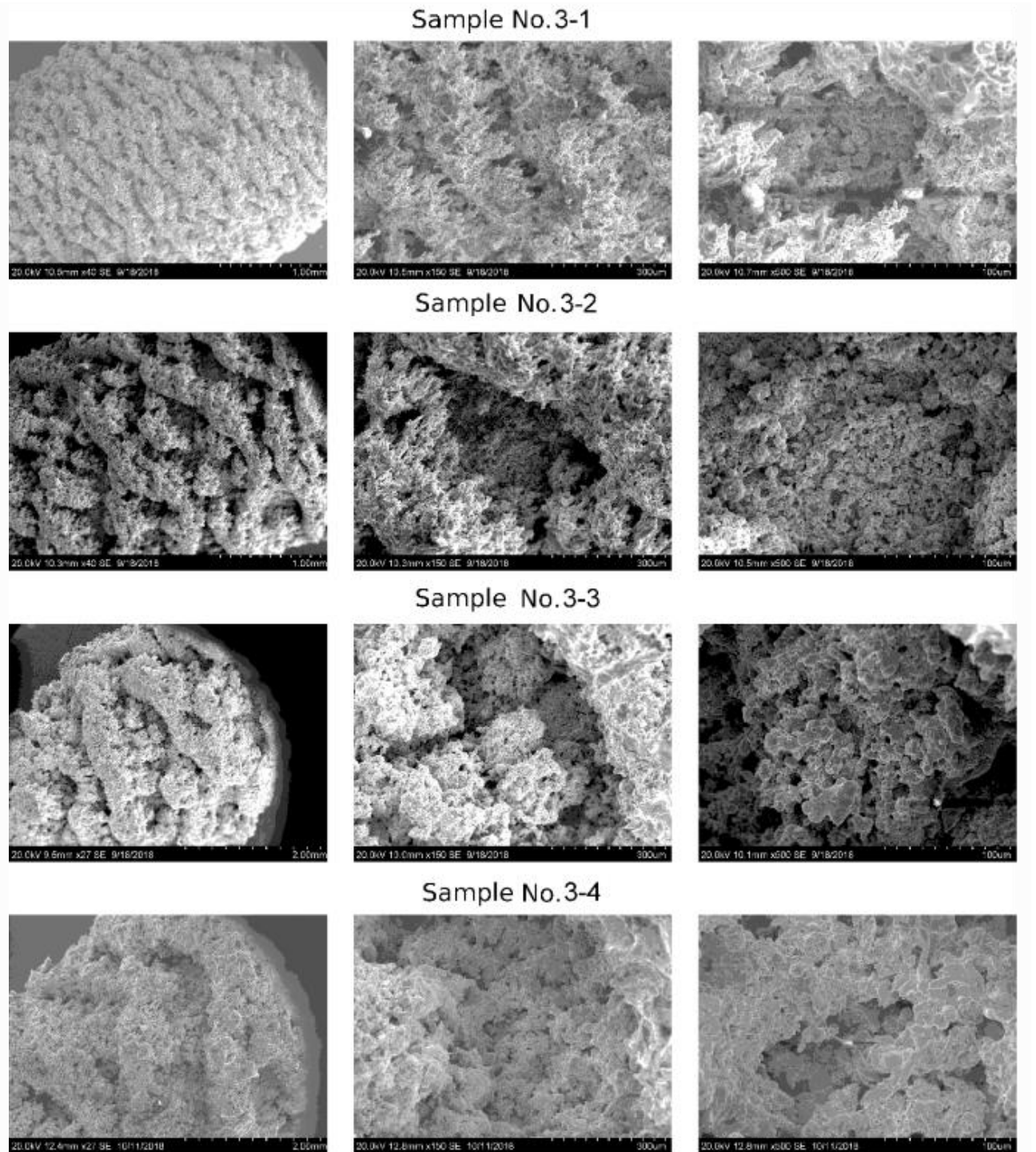


Рис. 22. Схема экспериментальной установки для исследования ТКП бронзового покрытия при теплообмене в жидком азоте [101].

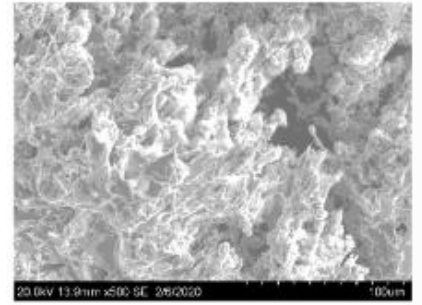
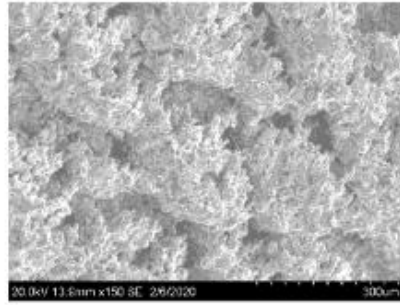
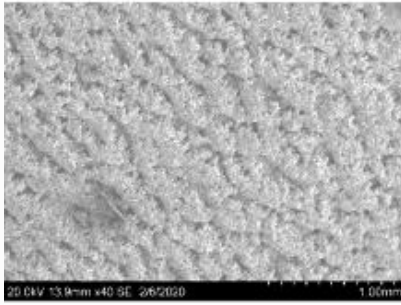
Поверхность ТКП покрытий анализировали растровой микроскопией (рис. 23, 24), количественный анализ рельефа их поверхности выполнен по профилограммам (рис. 25, 26) [101].



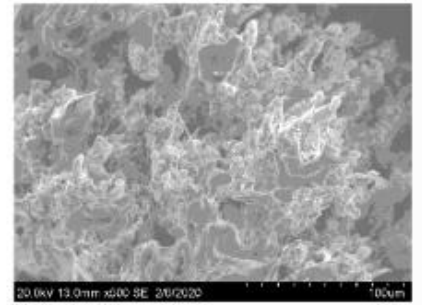
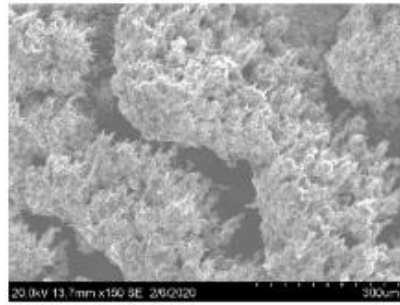
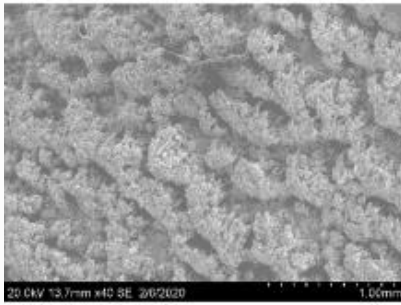
*Рис. 23. СЭМ-изображения труб с бронзовыми покрытиями на нержавеющей трубках диаметром 3 мм [101].*



Sample No.16-1



Sample No.16-2



Sample No.16-3

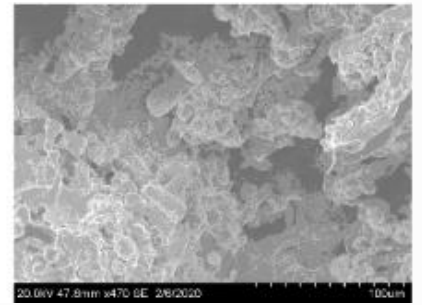
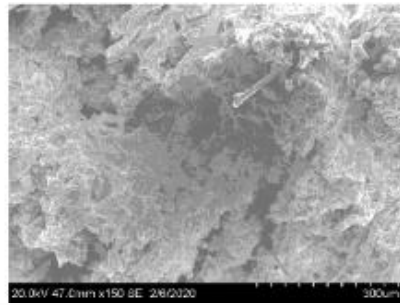
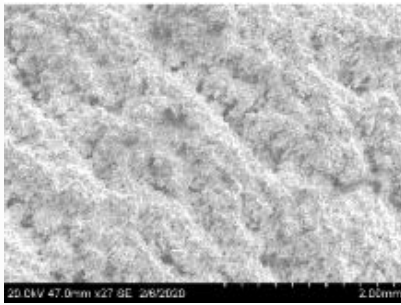


Рис. 24. СЭМ-изображения труб с бронзовыми покрытиями на медных трубках диаметром 16 мм [101].

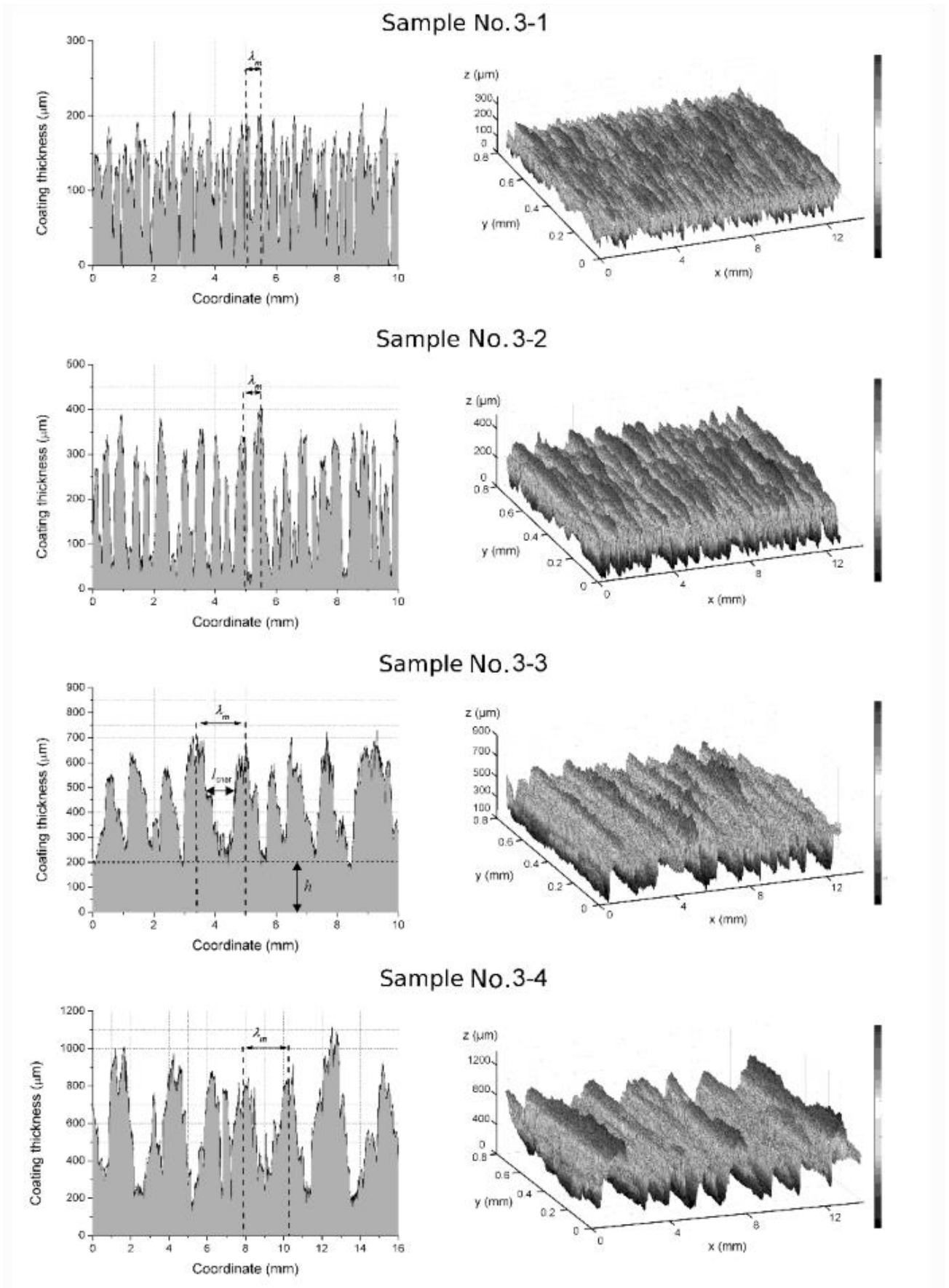


Рис. 25. Профилограммы бронзовых покрытий на нержавеющей трубках диаметром 3 мм [101].

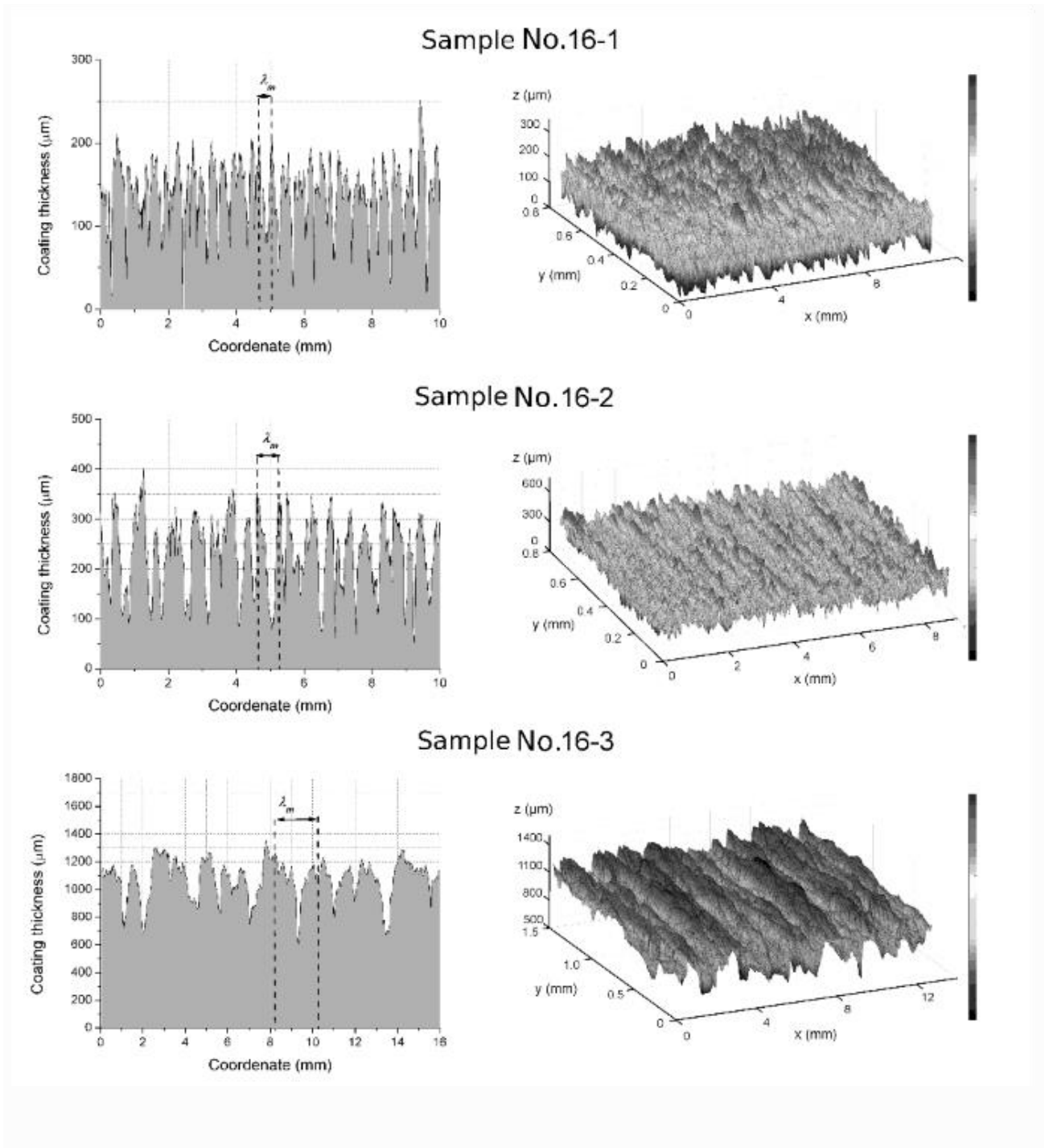


Рис. 26. Профилограммы бронзовых покрытий на медных трубках диаметром 16 мм [101].

Образцы для исследования теплообмена: диаметр исходной трубки,  $D$ , максимальная толщина покрытия,  $\delta$ , ширина впадин,  $l_{char}$ , расстояние между гребнями с максимальной высотой,  $\lambda_m$ , высота покрытия в основании впадин,  $h$ , пористость покрытия,  $\varepsilon$ , критический тепловой поток,  $q_{CHF}$ , [101]

Таблица 10

№	$D$ , мм	Порошо	Угол	$\delta$ , кмк	$\lambda_m$	$h$ , кмк	$l_{char}$	$\varepsilon$ , %	$q_{CHF}$
Без покрытия	3	—		—	—	—	—	—	13.0
3-1	3	20–32	30	200	330	—	110	55	16.4
3-2	3	20–32	20	380	460	30	240	76	22.7
3-3	3	50–71	30	700	1080	200	510	48	21.0
3-4	3	71–100	30	1000	1600	200	850	42	14.9
Без покрытия	16	—		—	—	—	—	—	13.1
16-1	16	20–32	30	200	350	50	120	50	18.2
16-2	16	20–32	20	350	460	100	240	64	23.2
16-3	16	71–100	30	1270	1410	700	450	30	16.7

Выполним расчеты  $L_{char}/\delta$  отношение экспериментальных величин ширины впадины к ее высоте,  $b$ - ширина гребня как разность между шириной периода и шириной впадины,  $J$  – расчетная ширина впадин по принятой модели теневой зоны,  $L_{char}/J$  – отношение экспериментальной величины ширины впадины к расчетной ширине впадин. Согласно принятой модели  $h = J \times \text{tg}\theta$ . Примем высоту препятствия  $h$ , равной максимальному диаметру напыляемых частиц и подсчитаем расчетное значение ширины впадин.  $J = h/\text{tg}\theta$ . тангенс  $30^\circ = 0,577$ , тангенс  $20^\circ = 0,364$ . Расчетные данные в таблице (табл. 11) Известно, что при углах напыления  $30^\circ$  пористость покрытия близка к значениям 50%.

Расчетные значения  $L_{char}/\delta$  – отношения экспериментальной величины ширины впадины к ее высоте,  $b$  – ширина гребня как разность между шириной периода и шириной впадины,  $J$  – расчетная ширина впадин по принятой модели теневой зоны,  $L_{char}/J$  – отношение экспериментальной величины ширины впадины к расчетной ширине впадин.

Таблица 11

№	$L_{char}/\delta$	$b$ , мкм	Пористость	$J^{***}$	$L_{char}/J$
3-1	0,55	220	33	55,5	1,98
3-2	0,63	220	52	87,9	2,73
3-3	0,72	570	47	123,1	4,1
3-4	0,85	750	53	173,3	4,9
16-1	0,60	230	34	55,5	2,16
16-2	0,68	220	52	87,9	2,7
16-3	0,35	960	32	173,3	2,6

Примечание мое: \* -  $b$  - ширина гребня как разность между шириной периода и шириной впадины, \*\* - пористость считал по ширине периода и ширине впадин, \*\*\* -  $J$  - ширина впадины расчетная.

Расчетные значения ширины впадины в 2-4 раза меньше экспериментальных значений, замеренных со свободной поверхности и по профилограммам. Ранее мы проводили замеры по шлифам поперечных сечений покрытий и полученные значения совпадали с расчетными значениями. Такие различия объясняются с не одинаковой высотой гребней. Очевидно, что часть гребней на определенном этапе перестают расти в результате экранирования соседними гребнями, что фиксируется на зависимости длины волны (периода структуры) ТКП покрытия от его высоты.

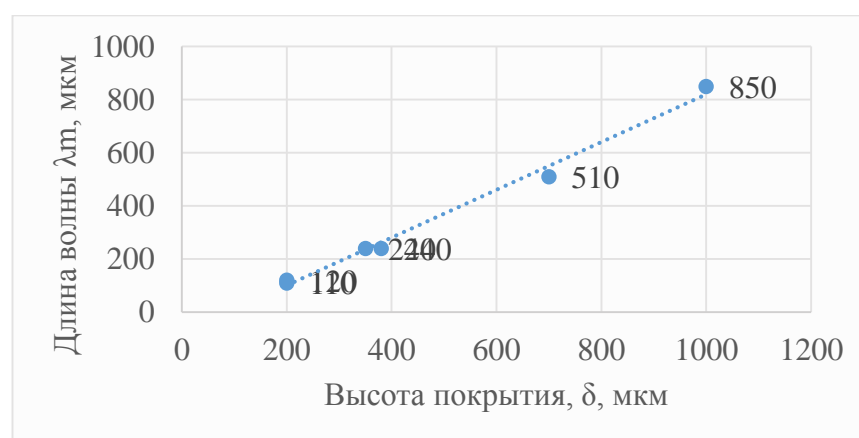


Рис. 27. Зависимость периода структуры ТКП покрытиям от его высоты.

Можно предположить, что ширина впадин будет зависеть от величины  $h/\operatorname{tg}\theta$  – расчетная величина впадин и высоты покрытия,  $\delta$ :

$$J = h/\operatorname{tg}\theta + kH$$

В этом случае при  $H=0$  мы получили бы значение ширины впадины  $h/\operatorname{tg}\theta$ , однако наша зависимость на рисунке 27 не пересеклась с осью ординат, это означает, что зависимость ширины впадины от высоты покрытия более существенна.

При использовании покрытий, использованных в экспериментах, при относительно малых тепловых потоках наблюдалось существенное усиление теплоотдачи (до 3 раз) независимо от типа жидкости. Причем для всех исследованных покрытий отношение коэффициента теплоотдачи к коэффициенту теплопередачи для гладкой поверхности уменьшается с увеличением плотности теплового потока. При кипении маловязких жидкостей с сильным смачиванием, таких как азот и фреон, усиление связано с большим количеством тепла, передаваемым за счет испарения в зонах многочисленных жидких менисков, образующихся при росте и слиянии пузырьков пара в областях между регулярными выступами покрытия. Усиление связано с большим количеством тепла, передаваемого за счет испарения в зонах многочисленных жидких менисков, образующихся при росте и слиянии пузырьков пара в областях между регулярными выступами покрытия. Исследования показали, что при кипении воды на покрытых поверхностях при малых тепловых потоках усиление теплоотдачи по сравнению с гладким нагревателем в первую очередь связано с увеличением плотности активных центров зародышеобразования (NSD). Несмотря на достаточно обширные исследования влияния таких структур на установившийся теплообмен при кипении различных жидкостей [93-95], сложность морфологии покрытия затрудняет проведение строгого сравнительного анализа роли каждого из ключевых параметров, пористость, ширина каналов между соседними гребнями, амплитуда покрытия, толщина остаточного слоя и т. д.

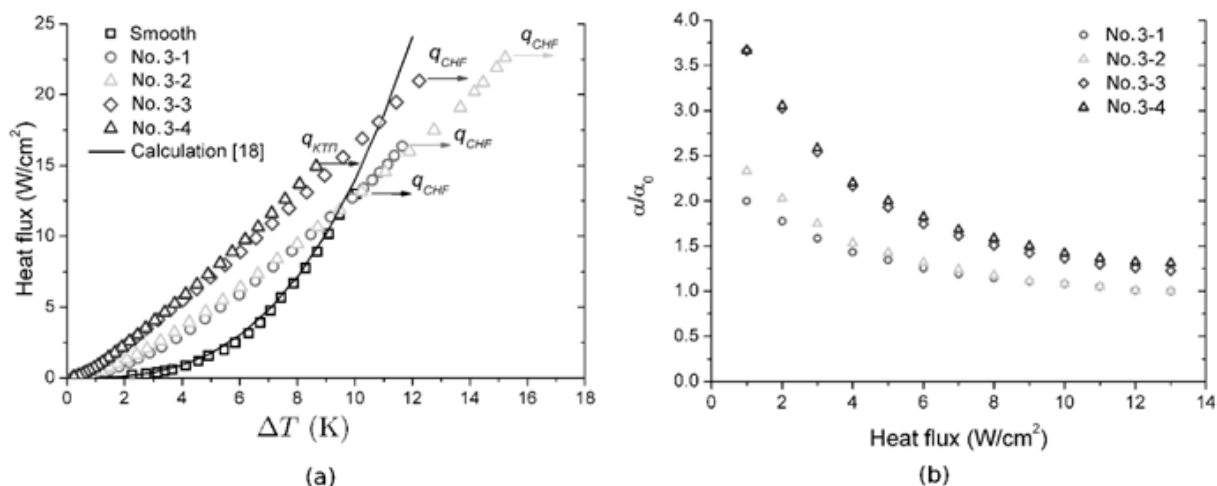


Рис. 28. Результаты экспериментов для трубок диаметром 3 мм: а - кривые кипения, б - степень интенсификации [101].

На рисунке 28 (а) показаны кривые кипения и критические тепловые потоки для гладкого нагревателя и нагревателей малого диаметра (3 мм) со структурированными капиллярно-пористыми покрытиями. Наличие капиллярно-пористого покрытия на поверхности нагревателя приводит к значительному увеличению критического теплового потока. Наивысшее значение критического теплового потока CHF наблюдается для образца № 3-2 с максимальной пористостью, 76%. Для этого образца значение CHF было почти в 1,8 раза выше соответствующего CHF значение для гладкой трубы без покрытия. На рисунке 28 (б) представлена обработка экспериментальных данных по степени усиления теплоотдачи, полученных как отношение коэффициентов теплоотдачи нагревателей с покрытиями к коэффициентам теплоотдачи гладкого участка при заданном значении теплового потока. Как видно, для всех исследованных участков с ТКП-покрытиями наблюдается значительное усиление теплоотдачи в широком диапазоне тепловых нагрузок. При малых плотностях теплового потока наблюдаются две характерные тенденции: максимальное усиление теплоотдачи более чем в 3,5 раза для образцов № 3-3 и 3-4 с большой шириной каналов покрытия и меньшей интенсификации до 2,5 раз для образцов № 3-1 и 3-2. Кроме того, наблюдается тенденция снижения степени

усиления теплоотдачи по мере приближения плотности теплового потока к критическому тепловому потоку CHF.

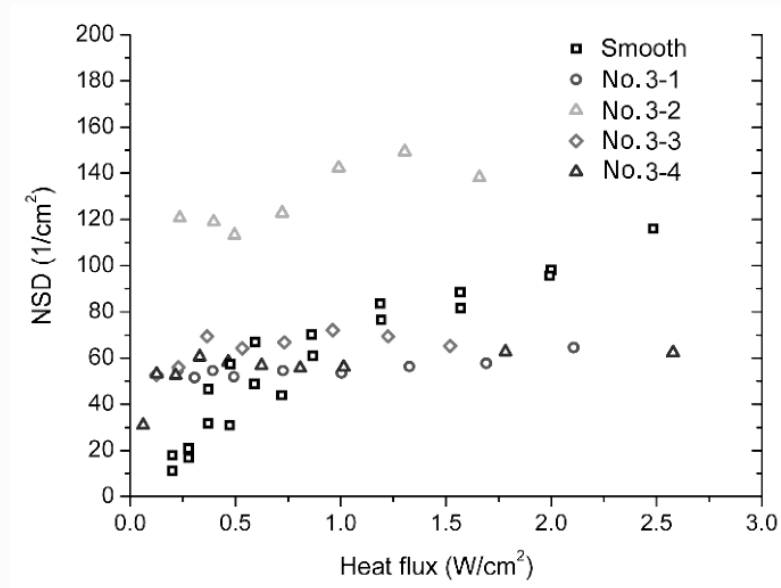


Рис. 29. Плотность центров зарождения для трубок диаметром 3 мм [101].

На основе анализа высокоскоростной видеозаписи количественно определена плотность активных центров зародышеобразования (рис.29) при тепловых потоках до 3 Вт / см<sup>2</sup>, когда можно было идентифицировать отдельные пузыри. Как видно, для гладкого нагревателя наблюдается практически линейное увеличение NSD с увеличением тепловыделения, тогда как на нагревателях с ТКП покрытием это значение остается практически постоянным [101].



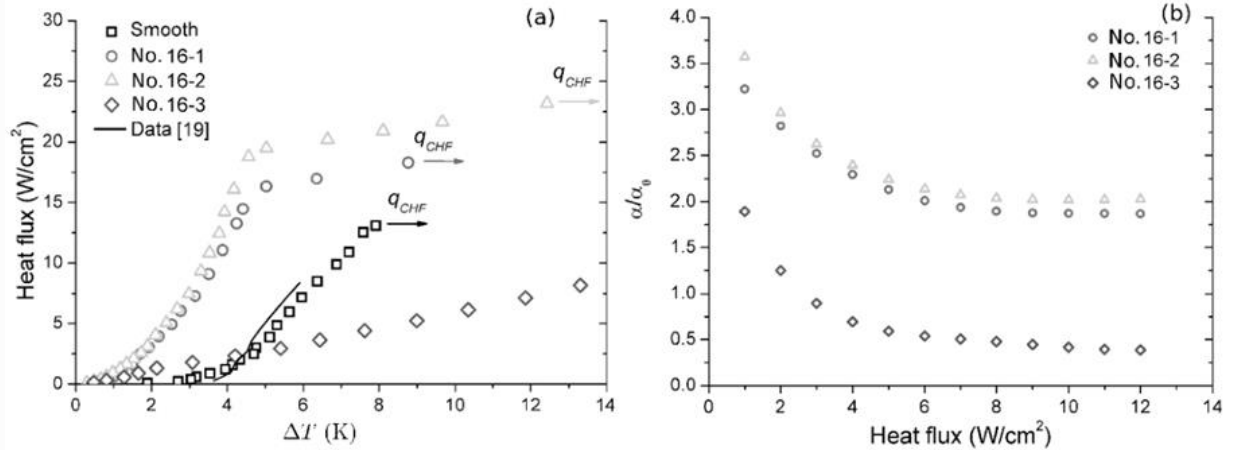


Рис. 30. Результаты экспериментов для трубок диаметром 16 мм: а - кривые кипения, б - степень интенсификации [101].

На рисунке 30 (а) показаны кривые кипения и критические тепловые потоки для гладкого медного образца и образцов с ТКП-покрытием с внешним диаметром 16 мм. Максимальное значение CHF наблюдается для образца № 16-2, который имеет наибольшую пористость и практически совпадает с CHF значение для ТКП покрытия № 3-2 с аналогичными параметрами микроструктуры, но нанесенного на трубку диаметром 3 мм. На рисунке 30 (б) показана степень увеличения теплоотдачи образцов с ТКП-покрытием на трубках большого диаметра. Для образцов № 16-1 и 16-2 наблюдается усиление теплоотдачи до 3,5 раз по отношению к трубке без покрытия при малых тепловых потоках, которое снижается, но выше до 2 раз по сравнению с трубкой без покрытия при тепловых потоках, близких к критическим, CHF. Следует отметить, что для модифицированных образцов диаметром 3 мм усиление теплоотдачи стремилось к единице при увеличении мощности тепловыделения. В то же время для образца № 16-3 увеличение коэффициентов теплоотдачи относительно гладкого рабочего участка наблюдается только при тепловых потоках до 2 Вт/см<sup>2</sup>. Дальнейшее увеличение мощности тепловыделения приводит к существенному ухудшению коэффициентов теплоотдачи. Для этого рабочего участка образца №16-3 толщина слоя у основания впадины 700 мкм. Этот слой существенно увеличивает

гидравлическое сопротивление при фильтрации пара из нижних слоев покрытия и ограничивает интенсивность теплоотдачи.

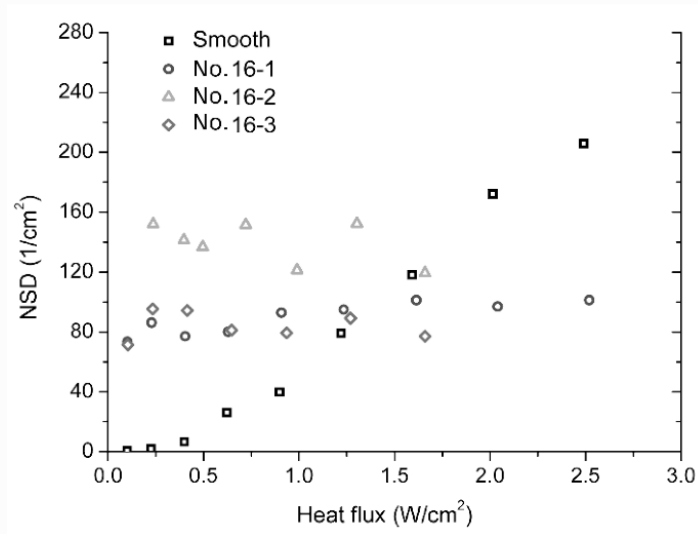


Рис. 31. Плотность центров зародышеобразования для трубок диаметром 16 мм [101].

На рисунке 31 представлены данные о плотности активных центров зародышеобразования в зависимости от мощности теплообмена. Полученные результаты по плотности центров зародышеобразования качественно совпадают с аналогичными данными для трубчатых нагревателей малого диаметра. Видно, что плотность узлов на гладком участке становится выше, чем на модифицированных образцах, уже при тепловых потоках (1–2) Вт/см<sup>2</sup>[101].

Анализ данных высокоскоростной видеосъемки показал, что центры зародышеобразования, возникающие при кипении жидкого азота на гладких участках при малых тепловых потоках, нестабильны. В частности, наблюдалась периодическая дезактивация отдельных участков в течение длительного времени (относительно времени роста и ухода парового пузырька). В то же время на всех ТКП покрытиях наблюдалось непрерывное парообразование. Поры действуют как ловушки пара и увеличивают количество остаточного пара после выхода пузырька, облегчая зарождение новой фазы и обеспечивая стабильность центров зародышеобразования, что приводит к существенному усилению теплопередачи при низких тепловых потоках. Появление крупных парообразований в каналах ТКП покрытий приводит к увеличению площадей тонких менисков жидкости

между паровой и твердой фазой боковой поверхности гребней и, как следствие, к значительному увеличению количества передаваемого тепла за счет интенсивного испарения в макрослое. в указанных зонах. Этот эффект объясняет наивысшую степень усиления на образцах №№ 3-3 и 3-4. Такие высокопористые структуры, создаваемые плазменным напылением под острым углом, обеспечивают эффективный капиллярный приток криогенной жидкости к зонам макрослоя, тем самым приводя к значительному усилению теплопередачи для широкого диапазона тепловых потоков вплоть до критического потока CHF.

### 3.6. Дополнительные исследования по испытанию бронзовых ТКП покрытий при теплообмене.

Два образца в виде нержавеющей трубок диаметром 3 мм с покрытиями напыленными порошками 20–32 и 71–100 мкм, толщиной соответственно 400 и 1360 мкм были испытаны при теплообмене жидким азотом в условиях, описанных в разделе 3.5 для установления дополнительных закономерностей (табл. 12, рис. 32, 33).

Характеристики исследуемых образцов [96]

Таблица 12

№	Размер порошка, мкм	Угол напыления, °	$\delta$ , мкм	$\varepsilon$ , %	$\lambda_m$ , мкм
1	20–32	30	400	71	530
2	71–100	30	1390	68	2000

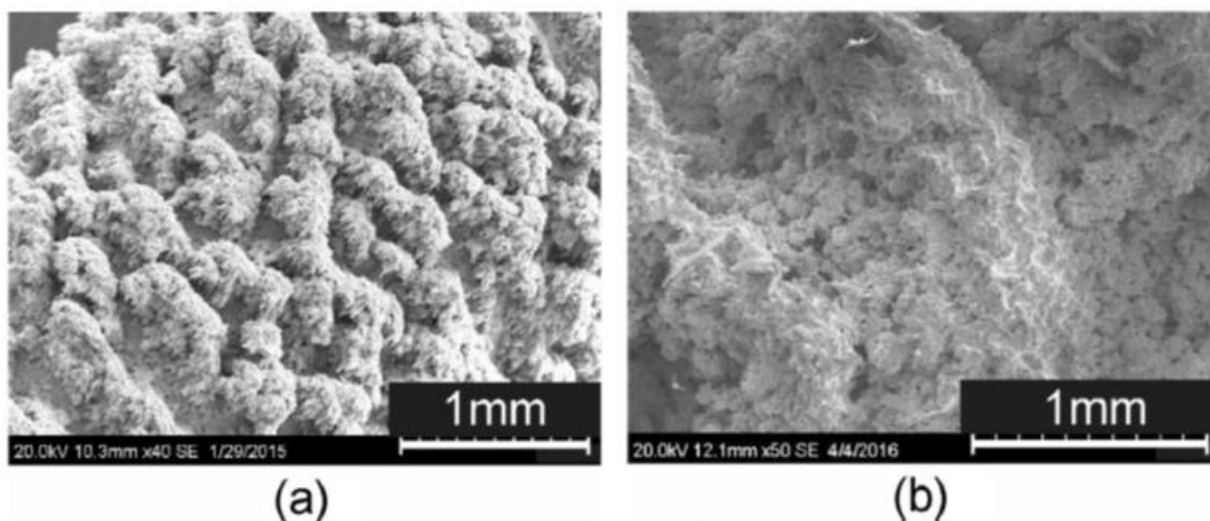


Рис. 32 Поверхность исследуемых образцов, РЭМ: (а)  $\delta=400$  мкм, (б)  $\delta=1390$  мкм [96].

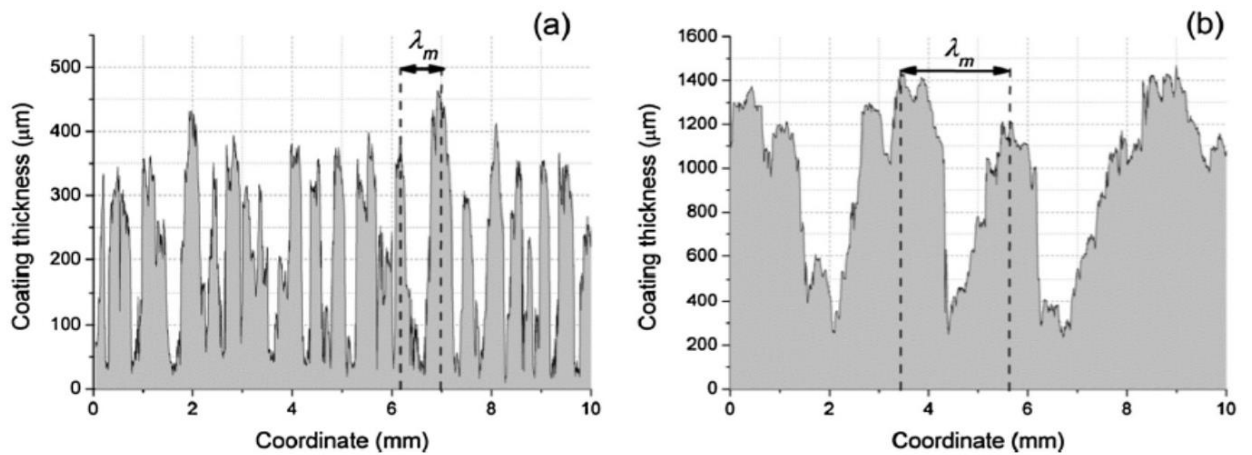


Рис. 33 Профилограммы покрытий: (а)  $\delta=400$  мкм, (б)  $\delta=1390$  мкм [96].

В диапазоне низких тепловых потоков ( $q < 5$  Вт / см<sup>2</sup>) передача тепла коэффициенты для нагревателей с толщиной покрытия  $d = 400$  мкм выше, чем для гладкой трубки (рис. 34). Согласно анализу высокоскоростного видео, это связано с изменением плотности зарождения места. Для покрытых поверхностей число активных зародышей участков заметно выше, чем для гладкой поверхности при малом тепловом потоке плотности. Это связано с тем, что для покрытых поверхностей вероятность паров, удерживаемых в микротрещинах и микропорах, намного выше. Это облегчает активацию центров зародышеобразования при низком жидкостном перегреве. В то же время, в диапазоне высоких температур, интенсивность теплопередачи отчетливо уменьшается (до 20%), когда используется покрытие 400 мкм по сравнению с гладкой трубкой (рис. 35). Когда используя покрытия толщиной 1390 мкм, теплопередачу усиление наблюдается во всем диапазоне тепловых потоков (рис. 34). Однако, отношение коэффициентов теплоотдачи при кипении для покрытия поверхность 1390 мкм на поверхность без покрытия уменьшается с увеличивая тепловой поток и стремится к одному в докризисных режимах теплопередача (рис. 35).

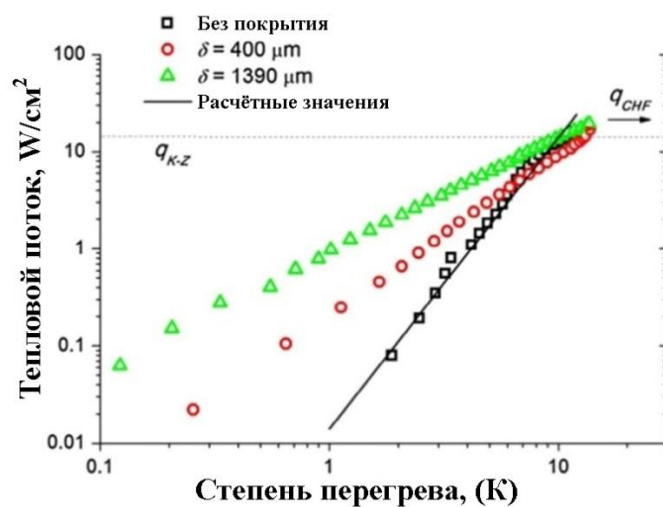


Рис. 34. Зависимость теплового потока от величины температурного напора образцов с ТКП покрытиями и без покрытия [96].

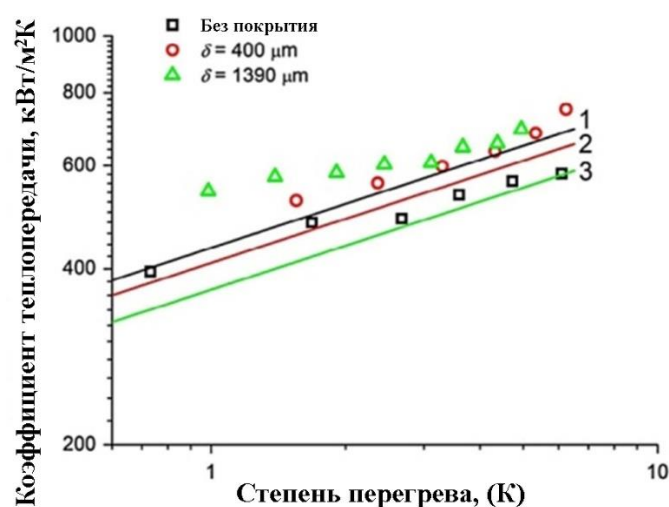


Рис. 35 Зависимость коэффициента теплопередачи потока от величины температурного напора для образцов без покрытий и с ТКП покрытиями [96].

При низких тепловых потоках паровая фаза случайным образом распределены по поверхности нагревателя без покрытия. В то же время для нагревателя с плазменным покрытием паровые пузырьки в основном образуются в каналах покрытия. Следует также отметить, что формы пузырьков пара в

процессе роста и отрыва близки к сферическим кроме начального момента слияния отдельных растущих пузырьков. Средний диаметр вылета пузыря для образца без покрытия составляет около 270 мкм в диапазоне перегрева  $\Delta T = 3 - 6$  К. Для нагревателя с покрытием форма пузырьков пара далека от сферической. Пузырьки пара растут в каналах покрытия, сливаются и образуют крупные паровые конгломераты, которые имеют форму канала покрытия. Размеры вылета конгломератов пара при кипении на нагревателях с покрытием толщиной 1390 мкм превышают вылет диаметр пузырька пара на гладком нагревателе и варьируется в диапазон 400-900 мкм. При дальнейшем увеличении теплового потока одиночные пузырьки пара не наблюдаются для нагревателя с покрытием. Вместо этого неустойчивый слой пара образуется во впадинах ТКП покрытий с периодическим отрывом паровых конгломератов от наружной поверхности. Удаление пара происходит из впадин ТКП покрытия, а поток жидкой фазы в зону испарения происходит вдоль боковой поверхности гребней, что соответствует известным экспериментальным результатам М. Кавиани. Возможный механизм повышения теплоотдачи образца с покрытием  $\delta = 1390$  мкм может быть описан как резкое увеличение времени роста пара конгломератов в каналах покрытия до их отрыва от нагретой поверхности покрытия в условиях образования тонких жидких пленок на боковой поверхности гребней. Увеличение области тонких жидких менисков между паровой фазой и твердой фазой гребней приводит к значительному увеличению переноса тепла из-за интенсивного испарения и улучшению теплопередачи по сравнению с жидким кипением на гладкой поверхности [95].

Дополнительный вклад в повышение теплопередачи при низких тепловых потоках также обусловлен увеличением плотности центров зародышеобразования на образцах с капиллярно-пористыми покрытиями. Очевидно, что для нагревателя с покрытиями активация зародышеобразования сайты с увеличением величины температурного напора ограничены в теплопередачи сравнении с гладким нагревателем, в том числе из-за частичного

заполнения впадин ТКП покрытий паровой фазой, которая изолирует охлаждаемую поверхность от поступления жидкой фазы. Толщина паровой пленки увеличивается с увеличением теплового потока, это приводит к увеличению теплового сопротивления, препятствует потоку жидкости в нижней части каналов капиллярно-пористой структуры и, следовательно, вызывает дальнейшее замедление роста коэффициент переноса тепла с увеличением теплового потока. Частичное высыхание в пористой структуре ТКП покрытия  $\delta=400$  мкм приводит к снижению коэффициент теплопередачи при высоких тепловых потоках,  $8 \text{ Вт/см}^2$ , в сравнении с данными образца без покрытия. Для образца с покрытием  $\delta=1390$  мкм коэффициент теплопередачи превышают данные для покрытия  $\delta=400$  мкм и образца без покрытия почти во всем диапазоне тепловых потоков. Кипение на нагревателях с покрытием с максимальной толщиной характеризуется более эффективной организацией противоточных потоков пара и жидкость с высокой интенсивностью теплообмена в области тонкий жидкий мениск, образованный в каналах покрытия. Следовательно, эффект частичного высыхания в пористой структуре с толщиной 1390 мкм от теплопередачи не так ярко выражен, как для покрытия толщиной 400 мкм. Максимальное повышение теплопередачи, 150-300%, было достигнуто при толщине покрытия 1390 мкм в диапазон низких тепловых потоков ( $q < 5 \text{ Вт / см}^2$ ), что определяется не только толщиной покрытия, но и в другой их структуре, впадины покрытия толщиной 1390 мкм более широкие как вследствие напыления порошка с большими размерами, так и повышением ширины впадин при приближении гребней к свободной поверхности покрытия.



**Выводы по главе**

1. Установлено повышение сдвиговой прочности ТКП Ti покрытия до 249,4 МПа при повышении времени воздействия плазмы и дугового разряда на титановую подложку в инертной атмосфере. Установлен механизм достижения такой сдвиговой прочности за счет взаимодействия остаточного кислорода в зоне напыления с титановой подложкой, находящейся при высокой температуре.

2. Разработаны ТКП бронзовые покрытия, повышающие теплоотдачу при смете агрегатного состояния хладагента более чем 3,5 раза.

## 4. ГА покрытия [102-115]

### 4.1. Плазменное напыление

Выполнены две серии исследования по напылению ГА покрытий. Это связано с выработкой комплексного подхода к формированию композиционного покрытия ТКП Ti + ГА. В первой серии экспериментов исследовались покрытия напылённые на Ti подложку при комнатной температуре, чтобы установить изменение фазового состава ГА при плазменном напылении (табл. 13). Известно, что оптимальные режимы напыления определяют высокие температуры напыляемых частиц, 2024 – 2431°C (температура плавления ГА 1650°C), и приводят к изменению химического и фазового состава ГА покрытия [116]. Максимальный коэффициент использования порошка (КИП, процент порошка, формирующего покрытие) на плазматроне ПП-25 был получен при следующих режимах плазматрона: ток 400А, напряжение 65 В, расход смеси Ar-N 32л/мин, дистанция напыления 95 мм, размер порошка 25-63 мкм (табл. 13). Покрытия первой серии экспериментов подвергались последующей гидротермической обработке (ГТО) для фиксации равновесного фазового состояния ГА покрытия и повышения содержания ГА фазы в покрытии.

*Состояние покрытия, его толщина*

**Таблица 13**

Образец	Порошок	Плазматрон	Покрытие		
			Толщина, мкм	КИП, %	состояние после
1.с	1	Вулкан	100	42,6	напыления
1.с.т.			100	42,6	гидротермической обработки: 650°C, 1 ч
2.с	1	ПП-25	100	78	напыления
2.с.т.			100	78	гидротермической обработки: 650°C, 1 ч
3.с.1	2	ПП-25	100	78	напыления
3.с.1.w			100	78	Гидро обработки: 25°C, 5 дней
3.с.1.w.1			100	78	Гидро обработки: 25°C, 30 дней
3.с.1.t			100	78	гидротермической обработки: 650°C, 1 ч
3.с.2			200	78	напыления
3.с.2. t			200	78	гидротермической обработки: 650°C, 1 ч

При оптимизации технологии напыления ТКП Ti покрытия по его механическим свойствам на сдвиг было установлено повышение температуры этого покрытия на момент окончания процесса напыления до 600°C. В этом случае можно напылять ГА покрытие на ТКП Ti покрытия при его высокой температуре, что позволит получить плотно, прочное покрытие со стабильной структурой, необходимой для длительного пребывания в живом организме. Для реализации такой технологии разработали оборудование с двумя плазмотронами: ГА покрытие напыляется на ТКП Ti сразу после напыления Ti покрытия, без выдержки по времени. Поэтому во второй серии экспериментов ГА покрытия напыляли при предварительных температурах подогрева Ti подложки в интервале температур 20-600°C. ГА покрытия во второй серии экспериментов напыляли по оптимальным режимам напыления первой серии экспериментов. В этом случае предполагается формирование ГА покрытия с высокими механическими свойствами, стабильной структурой и фазовым составом, что необходимо для долгосрочной эксплуатации имплантата с композиционным покрытием ТКП Ti + ГА.

Предположили, что оптимальные структура и свойства ГА покрытия достигаются при максимальном значении коэффициента использования напыляемого материала. Для его установления варьировали мощностью дуги плазмотрона,  $N$ , (ток, напряжение) и расходом плазмообразующих газов,  $Q_{\Sigma}$ , (Ar-N<sub>2</sub>) (табл. 14). В этом случае большая часть напыляемых частиц соударяется с подложкой в расплавленном состоянии, что определяем минимальную пористость и максимальные значения адгезии и когезии. Такой подход к напылению ГА покрытия соответствует стратегии формирования композиционного покрытия ТКП Ti –ГА: пористость формируется в ТКП Ti покрытии, а ГА покрытие формируется плотным и прочным. Отношение  $N_{\text{eff}}/Q_{\Sigma}$  вместе с размером напыляемых частиц, 25-63 мкм, определяет температуру напыляемых частиц, их полное плавление, где  $N_{\text{eff}}$  – эффективная мощность

плазменной струи. Этот критерий подсчитан для оптимальных режимов напыления ГА покрытий плазмотроном ПП-25,  $N_{\text{eff}}/(Q_{\Sigma} \times d) = 11,6 \text{ Дж/м}^3 \times \text{мм}$ .

*Оптимальные режимы плазменного напыления ГА покрытия плазмотроном ПП25*

**Таблица 14**

N, кВт	U, В	I, А	Q l/min	Q l/min	Q <sub>Σ</sub> l/min	H, мм	d, мм	N <sub>eff</sub> , кВт	N <sub>eff</sub> /Q <sub>Σ</sub> , Дж/м <sup>3</sup>	N <sub>eff</sub> /Q <sub>Σ</sub> ×d
25,6	64	400	20Ar	11N <sub>2</sub>	32	95	0,044	16,4	0,51	11,6

*Примечание: \* - ввод порошка внутрь анода плазмотрона,*

## 4.2 Макро- и микроструктура ГА порошка и покрытий

Макроструктура покрытия ГА после плазменного напыления имеет плотную упаковку. Большая часть напыленных частиц имеет дискообразную форму, которая сформировалась при деформации и затвердевании жидких частиц на подложке (рис. 36, б). Микроструктура напыленных частиц в покрытии состоит из нано размерных зерен (рис. 36, б-г). Точные размеры кристаллитов установлены в рентгеновских исследованиях в 4.3 разделе.

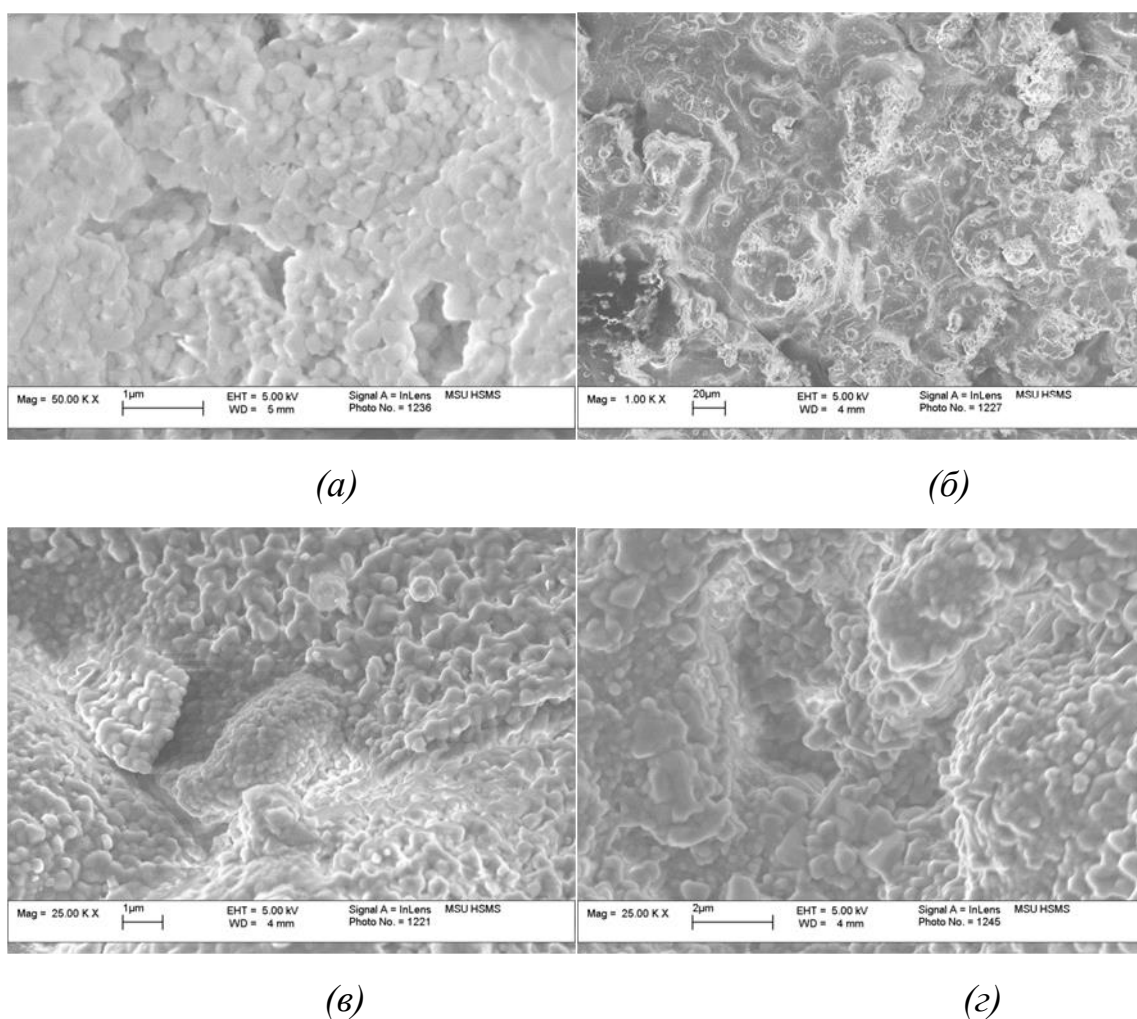


Рис. 36 Структура поверхности ГА: (а) – исходный порошок 2, (б) и (в) – покрытие 3.с в состоянии после плазменного напыления, (г) – покрытие 3.с.т. в состоянии после гидротермической обработки при 650°C, 1 час.

Макроструктура ГА покрытий во второй серии экспериментов была плотная, состоящая преимущественно из дискообразных частиц. При

исследовании микроструктуры в оптическом микроскопе установили “белую” или “серую” окраску напыленных частиц (рис. 37).

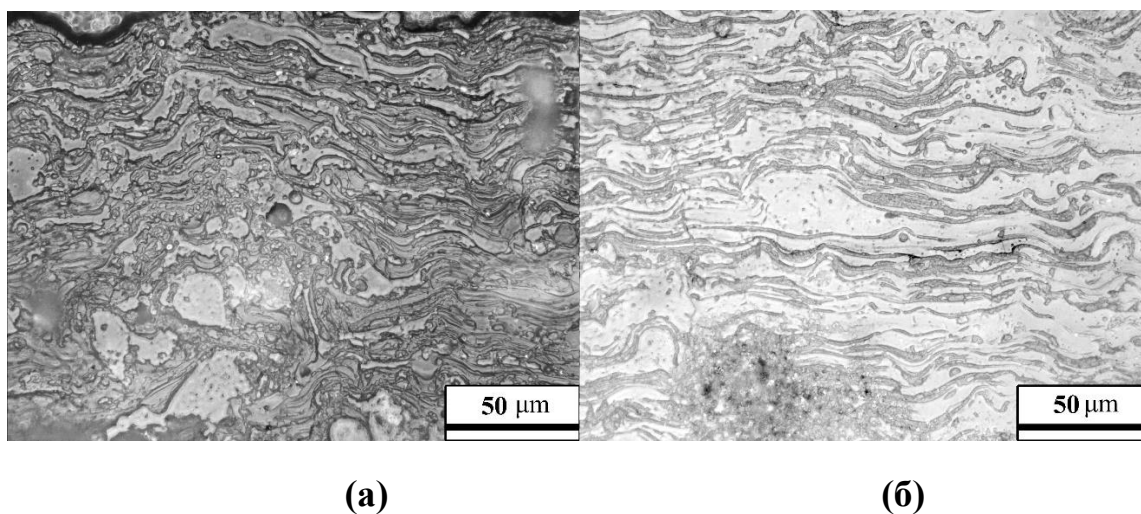


Рис. 37 Микроструктура ГА покрытия при напылении на Ti подложку при начальной температуре, °C: (а) 20, (б) 550.

“Серые” частицы лежат ниже “белых” частиц, последние лежат в плоскости шлифа. Это было установлено фокусировкой на серые и белые частицы в оптическом микроскопе. Серые частицы расположены в тени белых частиц и поэтому имеют серую окраску. Серые частицы имеют белую окраску при настройке на них фокуса в микроскопе. Можно предположить, что серые частицы уменьшали свою высоту при изготовлении шлифа в результате травления от воздействия воды. Такой процесс можно объяснить большей неравновесностью серых частиц. Структура из серых и белых частиц в ГА покрытии наблюдали и ранее и объяснили следующим образом: белые частицы имеют кристаллическую структуру, серые аморфную [117-119].

Скорость охлаждения частиц при затвердевании на подложки зависит и от их толщины. Поэтому установили распределение белых и серых частиц по их толщине (рис. 38). Средняя толщина серых частиц при напылении без подогрева подложки равна 2,5 мкм, а белых 4,3 мкм. Можно предположить, что серые и белые частицы есть две части одной частицы. Средняя суммарная толщина частиц равна 6,8 мкм в этом случае. Толщина серых частиц равна 2,2 мкм, белых

4,1 мкм при напылении на подогретую до 550°C подложку. Средняя суммарная толщина серых и белых частиц равна 6,3 мкм. Очевидно, что деформация напыляемых частиц на подложке почти не зависит от температуры подложки до начала напыления и формирование структуры и фазового состава.

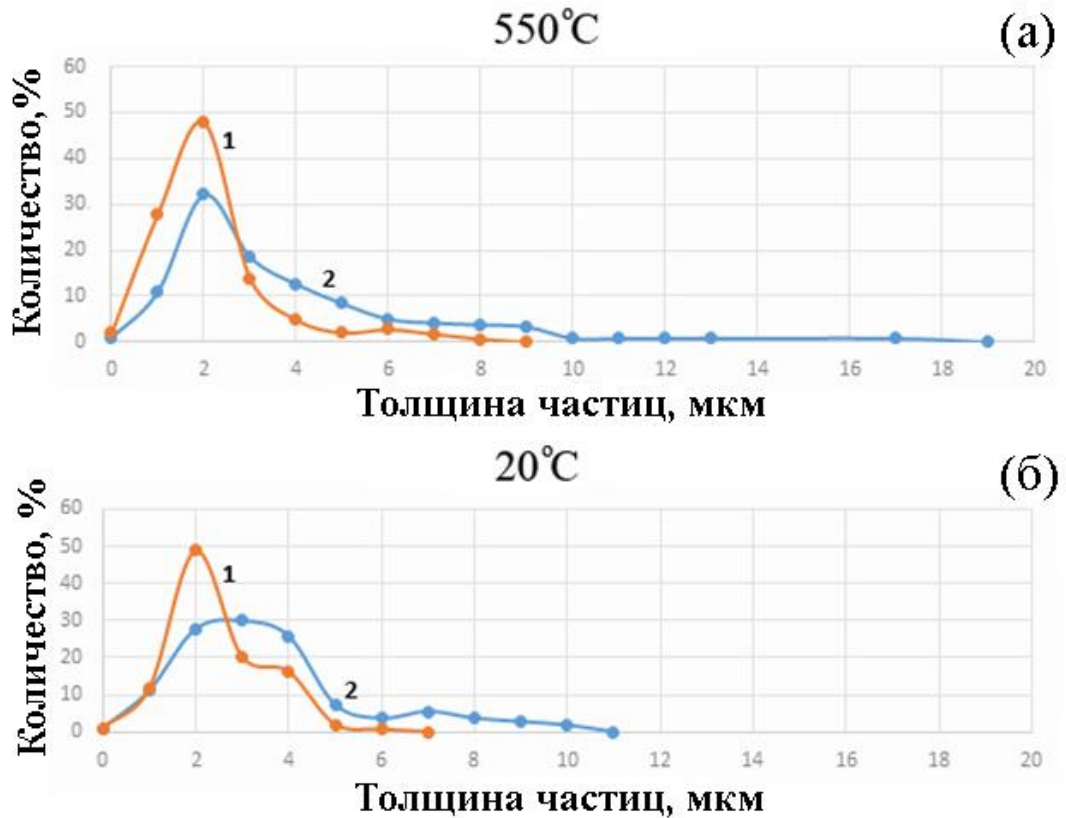
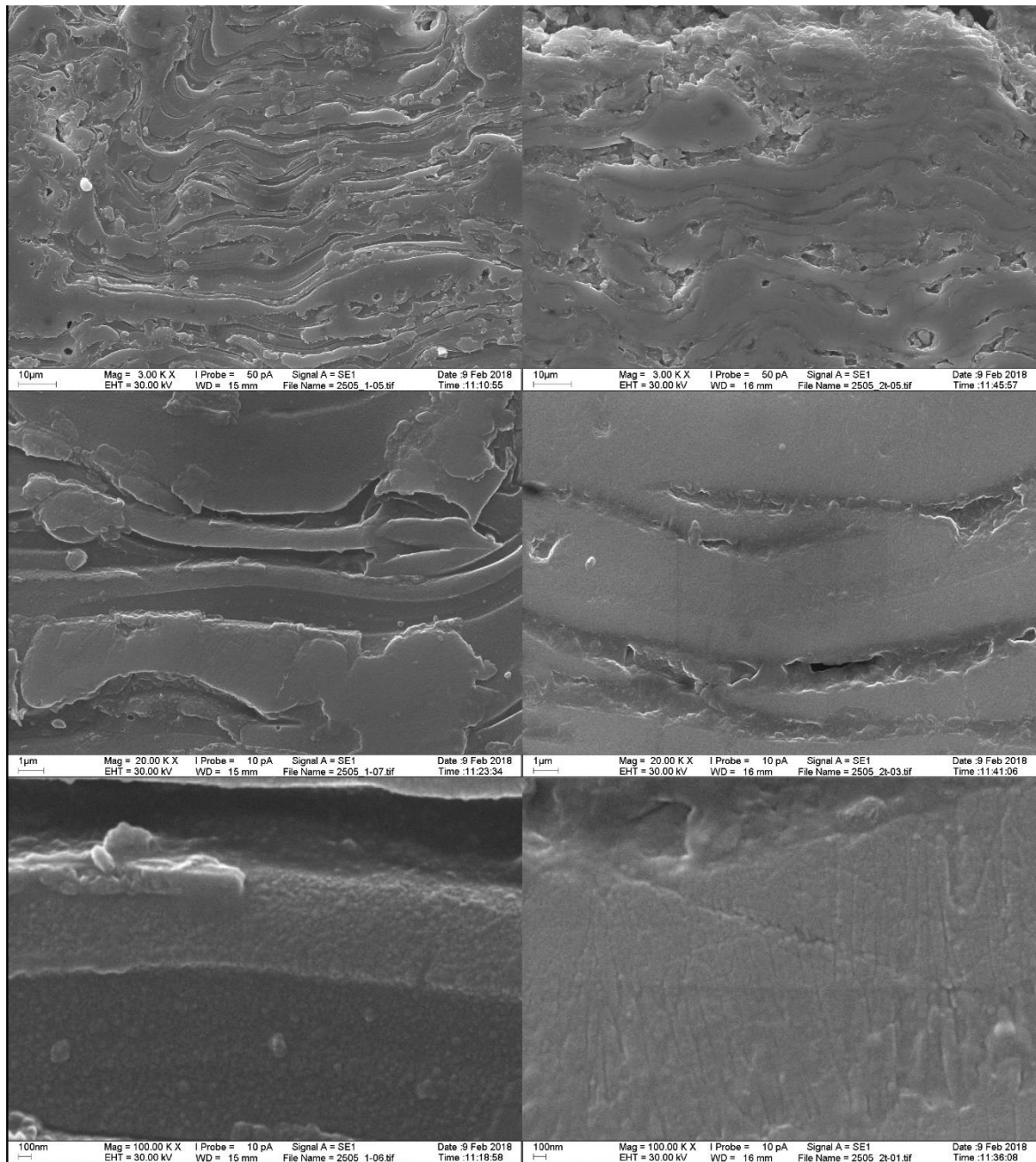


Рис.38 Распределение толщина серых (1) и белых (2) частиц в покрытии, напыленных на подложки с начальной температурой: (а) 550°C и (б) 20°C.

Суммарная площадь серых частиц выше при напылении на подложку без предварительного подогрева равна 64%, а для образца с исходной температурой подложки 550°C равна 36%. Детали микро- и субструктуры ГА покрытий анализировали РЭМ. Округлые объекты с размером менее 50 нм установлены в структуре серых частиц покрытия, напыленного на подложку с начальной температурой 25°C (рис.39, а). При температуре подложки 550°C установлена ячеистая структура кристаллов с поперечным размером 100 нм с ориентацией перпендикулярно поверхности теплоотвода (подложки) (рис.39, б). Отмечена эпитаксия в структуре напыленных покрытий: последующие напыленные

частицы в этом покрытии наследовали структуру ниже лежащей частицы (рис.39, б).



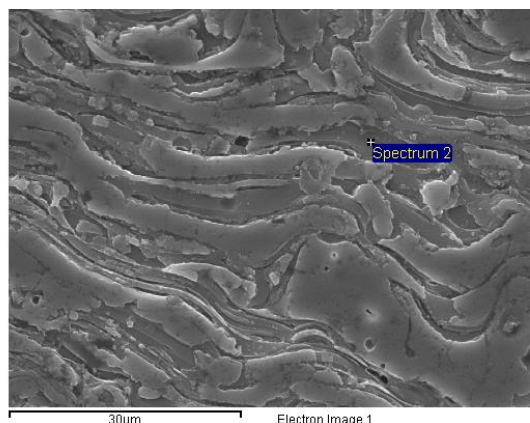
a)

б)

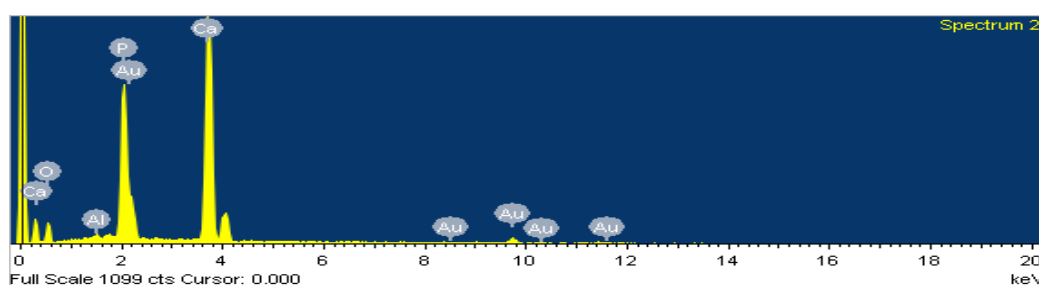
Рис. 39 Микроструктура ГА покрытий напыленных на подложки с начальной температурой, °С: (а) 20, (б) 550. Центры изображений покрытий на фотографиях с разным увеличением совпадают.



### 4.3 Химический и фазовый состав порошков и покрытий.



(a)



(б)

Рис. 40 (а) покрытие №2505.1, напыленное на подложку с начальной температурой 20°C (б) спектр его химического состава

Состав напыленного покрытия установлен микроанализом (рис 40). Отношение Ca/P для покрытия с начальной температурой подложки 20°C равно 1,42-1,87 при среднем значении для девяти измерений 1,56. Отношение Ca/P для покрытия с начальной температурой подложки 550°C равно 1,43-1,88 при среднем значении для шести измерений 1,62. Теоретические значение отношения Ca/P для исследованных фаз равны: ГА =1,67, ТКФ=1,5, ТТКФ=2,0. Разницу экспериментальных отношений Ca/P в исследованных покрытиях объяснили разным содержанием ТТКФ, ТКФ фаз в покрытиях. Известно, что отношение Ca/P в покрытиях увеличивается с ростом мощности плазмотрона при плазменном напылении [119].

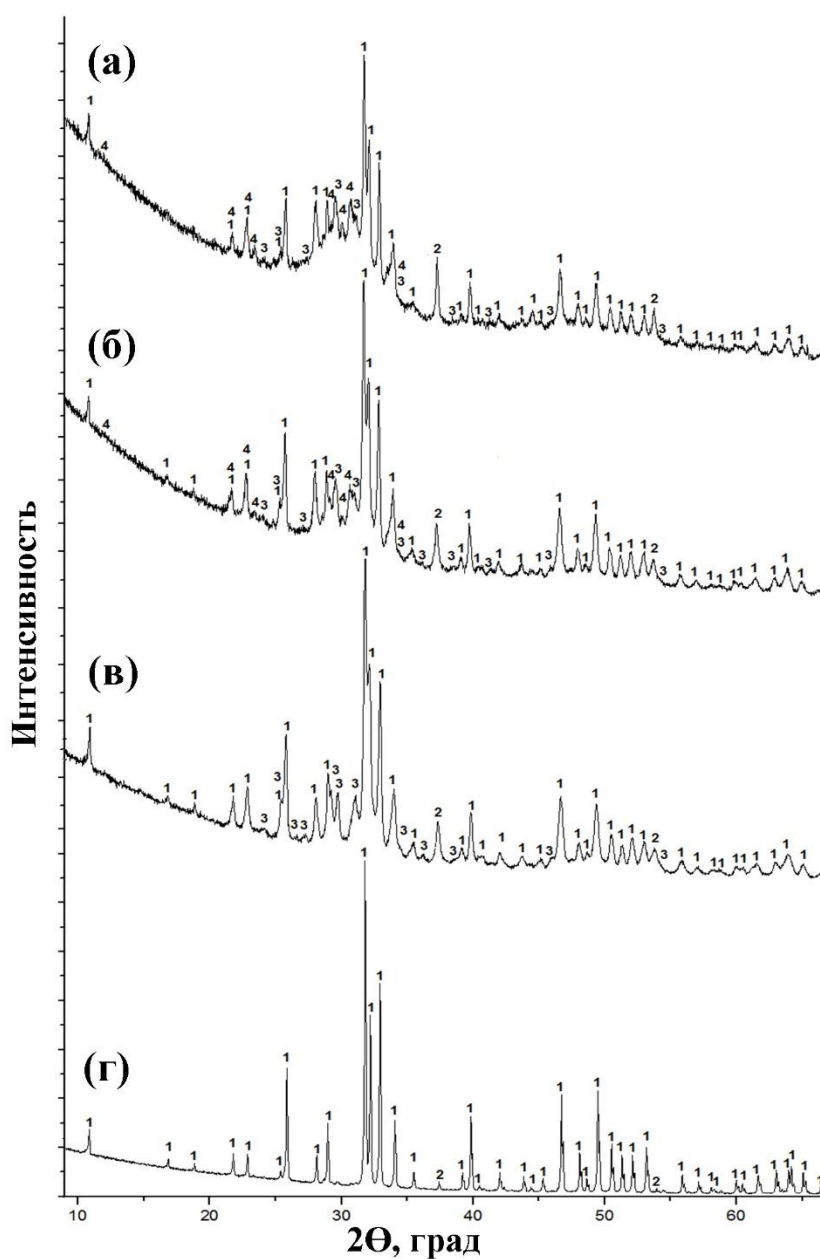


Рис. 41 Рентгенограммы ГА: (а) – покрытие, начальная температура подложки  $20^{\circ}\text{C}$ , дистанция 150 мм, 1 образец; (б) - покрытие, начальная температура подложки  $20^{\circ}\text{C}$ , дистанция 95 мм, 2 образец; (в) - покрытие, начальная температура подложки  $550^{\circ}\text{C}$ , дистанция 95 мм, 3 образец; (г) - порошок для напыления. Фазы обозначены цифрами: 1 - ГА, 2 -  $\text{CaO}$ , 3 -  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  и 4 -  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Внешний вид рентгенограмм ГА покрытий напыленных на Ti подложку с начальной температурой  $25^{\circ}\text{C}$  свидетельствует о неравновесной структуре, на рентгенограмме присутствует гало, которое часто ассоциируют с наличием аморфной фазы (рис. 41, а, б). Уменьшение дистанции напыления и подогрев

подложки до 550°C приводят покрытия к более равновесному состоянию, близкому к порошку для напыления (рис. 41, в, г).

Фазовый состав порошков и покрытий ГА

Таблица 15

№ образца	H, мм	T, °C	Фаза, %		Период решётки, нм			Размер кристаллитов, нм
					A	B	C	
1	150	20	HA	60,9	0,9398	0,9398	0,6875	12,18
			ТТСП	5,5	0,6976	1,1905	1,5221	-
			α-ТСП	30,1	1,2889	2,7284	1,5221	-
			CaO	3,5	0,4806	0,4806	0,4806	-
2	95	20	HA	71,6	0,9409	0,9409	0,6881	21,12
			ТТСП	10,4	0,7030	1,2000	0,9482	
			α-ТСП	16,7	1,2920	2,7349	1,5258	
			CaO	1,3	0,4804	0,4804	0,4804	
3	95	20	HA	63,5	0,9403	0,9403	0,6890	20,02
			ТТСП	17,5	0,6993	1,1934	0,9432	
			α-ТСП	15,9	1,2883	2,7271	1,5214	
			CaO	3,1	0,4812	0,4812	0,4812	
4	118	20	HA	66,4	0,9378	0,9378	0,6928	26,18
			ТТСП	33,6	0,7015	1,1973	0,9463	
6	95	550	HA	69,5	0,9396	0,9396	0,6893	27,18
			ТТСП	25	0,7027	1,1993	0,9478	
			CaO	5,5	0,4802	0,4802	0,4802	
7	95	550	HA	73	0,9397	0,9397	0,6891	36,25
			ТТСП	22,8	0,7022	1,1984	0,9471	
			CaO	4,2	0,4809	0,4809	0,4809	
8*	-	-	HA	97,1	0,9412	0,9412	0,6885	74,56
			CaO	2,9	0,4808	0,4808	0,4808	
9**	-	-	HA	84,1	0,9411	0,9411	0,6887	65,76
			α-ТСП	15,9	1,2868	2,7240	1,5197	

Примечание 8\* и 9\*\* - Спекание 1250°C 6 часов.

Порошком 8 напыляли покрытия 1-3, 6-7. Порошком 9 напыляли покрытие 4.

Содержание ГА в покрытии уменьшается с увеличением дистанции напыления с 95 до 150 мм в связи с частичным разложением ГА фазы на α-ТКФ, ТТКФ, оксид кальция и с частичной потерей гидроксильной группы при напылении на не подогретые подложки. Следует отметить, что в наших

экспериментах оксид кальция, видимо, наследуется от порошка для напыления (табл. 15). Содержание оксида кальция в покрытии было нулевым, когда в порошке для напыления не было оксида кальция (табл. 15). Содержание ГА фазы при напылении на дистанции 118 мм было средним между содержанием ГА фазы на дистанции 95 и 150 мм. Соотношение содержания между  $\alpha$ -ТКФ и ТТКФ фазами зависит от дистанции напыления и начальной температуры подложки. Максимальная дистанция напыления, 150 мм, и не подогретая подложка, определяют больший процент неравновесных фаз в покрытии: 30,1%  $\alpha$ -ТКФ и 5,5% ТТКФ. Такой эффект определяется меньшим тепловым воздействием плазменного потока на формируемое покрытие при увеличении дистанции напыления. Покрытие имеет максимальное содержание высокотемпературной фазы  $\alpha$ -ТКФ в результате закалки из жидкого состояния. Покрытие толщиной 2 мм при напылении на не подогретую подложку на дистанции напыления 118 мм нагревается до более высоких температур,  $\alpha$ -ТКФ отсутствует. При уменьшении дистанции до 95 мм содержание высокотемпературной  $\alpha$ -ТКФ фазы снижается в 2 раза, а ТТКФ фазы увеличивается в 2 раза. Фазовый состав покрытия стремится к равновесному состоянию под действием тепловых потоков от плазмы, напыляемых частиц и подложки (в случае ее подогрева). Более равновесное состояние ГА покрытия формируется при напылении на предварительно подогретую до 550°C подложку:  $\alpha$ -ТКФ фаза не фиксируется, содержание ТТКФ фазы повышается в 1,5 раза.

Покрытие напыленное из порошка ТКФ (86%  $\beta$ -ТКФ + 14%  $\alpha$ -ТКФ) на подложку при начальной температуре 550°C имеет двухфазную структуру, 64%  $\alpha$ -ТКФ + 36%  $\beta$ -ТКФ. Такие покрытия можно формировать дополнительно на поверхности ГА покрытия, они необходимы для быстрого растворения в живом организме для последующего формирования природного ГА, роста новой костной ткани.

Фазовый состав порошка и покрытия ТКФ.

Таблица. 16

Образец	Н, мм	Т, °С	Фаза	%	Период решётки, нм		
					А	В	С
Порошок	-	-	β-ТКФ	86	1.0402(3)	1.0402(3)	3.7307(12)
			α-ТКФ	14	1.2823562	2.7145711	1.5144082
Покрытие	95	550	β-ТКФ	36	1.0404119	1.0404119	3.7356325
			α-ТКФ	64	1.2845690	2.7192554	1.5170215

В порошке для напыления после спекания при 1250°С, 6 часов размер кристаллитов равен 66-75нм (табл.15). Размер кристаллитов ГА покрытий повышается с 12 до 20-21 нм при уменьшении дистанции напыления с 150 до 95 мм при напылении покрытия на не подогретые подложки. При начальной температуре подложки 550°С размер кристаллитов равен 27 и 36 нм при дистанции напыления 95 мм. При дистанции напыления 118 мм размер кристаллитов близок к последним значениям, 26 нм из перегрева покрытия (толщина 2 мм). Очевидно, что размер кристаллитов удобный количественный параметр для оценки субструктуры ГА покрытий при оптимизации технологии плазменного напыления. Объем кристаллической решётки ГА фазы покрытия,  $U_i = 0,6072165 - 0,60917 \text{ нм}^3$  меньше объема эталона для ГА фазы,  $U_0 = 0,6121518 \text{ нм}^3$ ,  $U_i \times 100\% / U_0 = 99,15-99,51\%$ . Такие изменения объёма кристаллической решётки объяснили изменением химического состава ГА фаз.

#### 4.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия.

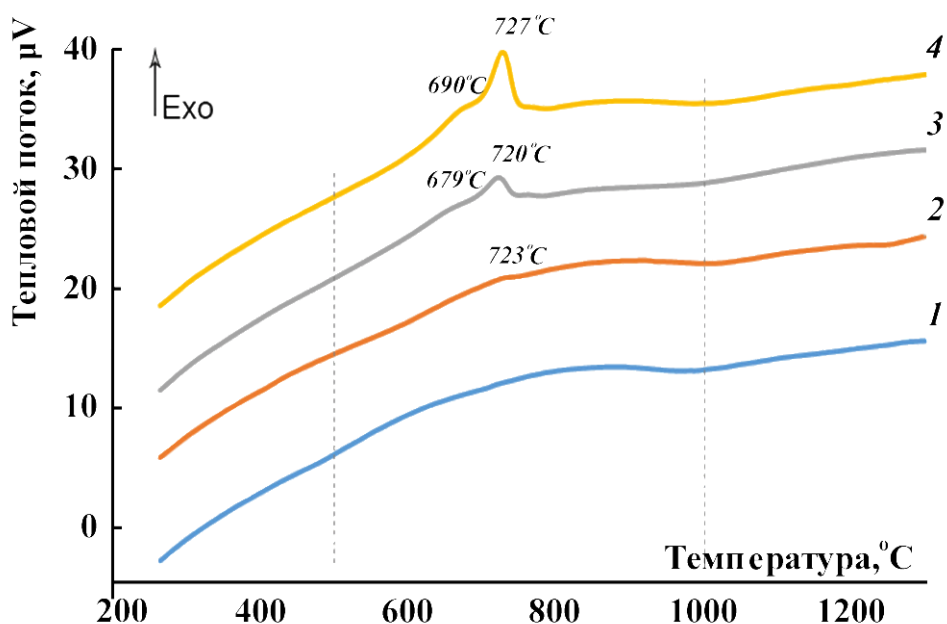


Рис.42 ДСК диаграммы ГА покрытий и порошков (№ образцов в табл. 15): 1 порошок для напыления образец 10 (спекание 1250°C 6 часов, в инертной атмосфере), 2 покрытие образец 7, дистанция напыления 95 мм, исходная температура подложки 550°C, 3 покрытие образец 2, дистанция напыления 95 мм, исходная температура подложки 20°C, 4 покрытие образец 1, дистанция напыления 150 мм, исходная температура подложки 20°C.

Все образцы порошков и покрытий имеют небольшой тепловой эффект в температурном интервале 500-1000°C на DSC-кривых, природа которого не установлена в настоящем исследовании (рис.42). Незначительный тепловой экзо-эффект с температурой пика 723°C есть у 7 образца, напыленного на дистанции 95 мм на подложку с начальной температурой 550°C (рис.42, кривая 2). Заметные экзо-эффекты на DSC-кривых с температурами пиков 720 и 727°C видны соответственно у 1 и 2 образцов, напыленных на подложки с начальной температурой 20°C (рис.42, кривые 3 и 4) (табл. 17). Величина теплового эффекта повышается в 1,5 раза с увеличением дистанции напыления с 95 мм до 150 мм, видимо, из-за уменьшения теплового воздействия плазмы на покрытие. Температуры начала перехода неравновесной фазы в равновесное

состояние ( $T_x$ ) для этих двух образцов примерно равны 615 и 618°C соответственно (табл. 17). Эта температура для 7 образца имеет более высокое значение  $T_x = 685^\circ\text{C}$ , что, видимо, связанное с частичным переходом неравновесной фазы в равновесное состояние уже при напылении (табл. 17). Сделан вывод, что тепловые потоки от подогретой подложки, плазмы и напыляемых частиц снижают вероятность формирования неравновесной (аморфной) фазы в формируемом ГА покрытии.

Данные DSC- исследований.

Таблица 17

№	Образец	Дистанция напыления, мм	Температура подложки, °C	$T_x$ , °C	$T_{p1}$ , °C	$T_{p2}$ , °C	$T_{p3}$ , °C	источник
1	Покрытие	150	20	618		690	727	[102,103]
2	Покрытие	95	20	615		679	720	
7	Покрытие	95	550	685		-	723	
9	Порошок	-	-		-	-	-	
-	Покрытие	150	20		510	630	720	[25]*
-	Покрытие	100	20		371	587	675	[25]

*Примечание:*

$T_x$  – температура начала перехода неравновесной фазы в равновесное состояние

$T_{p1}$  – температура 1-ого пика теплового эффекта

$T_{p2}$  – температура 2-ого пика теплового эффекта

$T_{p3}$  – температура 3-ого пика теплового эффекта

\* - DSC в атмосфере воздуха.

#### 4.5. Гидротермическая обработка ГА покрытий

Гидротермическая обработка (ГТО) покрытий проводилась на образцах напыленных на подложку без предварительного подогрева. Рентгеновскими исследованиями первой серии экспериментов установлены размеры кристаллитов для исходного ГА порошка и покрытий из него, которые коррелирует со значениями поперечных размеров кристаллитов на растровых снимках этих материалов (рис. 36 а, в, г, табл. 15). Установлены средние размеры кристаллитов для порошка 300 нм, для покрытия 95,4 нм, покрытие после гидротермической обработки 121,6 нм (табл. 15). Несоответствие размеров кристаллитов в разных исследованиях можно объяснить разной методикой определения размера кристаллитов.

Исходные порошки для напыления, 1 и 2, содержат основную фазу ГА. После плазменного напыления среднее содержание этой фазы в покрытиях снижается до 76,4 % (табл. 18, 19 и 20). Наблюдается присутствие других кальция содержащих фаз в покрытии:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaO}$ , которые формируются в результате разложения ГА при термическом воздействии плазменного потока. Гидротермическая обработка покрытий приводит к обратному протеканию химических реакций в покрытии. После обработки в парах воды при 650°C содержание фазы ГА в покрытии восстанавливается до среднего значения по экспериментам 94,2 % (табл. 18, 19 и 20). Установлено, что относительно высокое содержание ГА фазы достигается при обработке покрытий и без интенсивного термического воздействия: выдержка образцов с ГА покрытиями в дистиллированной воде при температуре 25 °C в течение 5 или 30 дней (табл. 18 и 19).

Можно предположить, что в результате гидротермической обработки неравновесные фазы в покрытиях переходят в равновесное состояние, что фиксируется по уменьшению ширины пиков от фаз и снижению уровня фона на рентгенограммах (рис. 43). Это подтверждается и анализом изменений периодов решетки ГА фазы в дополнительных рентгеновских исследованиях (табл. 20).



Период решетки ГА фазы в исходном порошке после напыления покрытия уменьшается по оси А с 0.9402 нм до 0.9389 нм, а период решетки ГА фазы по оси С увеличивается с 0.6892 нм до 0.6904 нм. После гидротермической обработки происходит обратное изменение периодов решетки (табл. 20). При этом период решетки в покрытии по оси А больше периода решетки в исходном порошке для напыления, а по оси С меньше. Это может быть связано с более высоким значением температуры окончательного синтеза порошка для напыления (750°C), по сравнению с температурой гидротермической обработки покрытия (650°C), и наличием водяных паров при гидротермической обработке покрытия.

Плазменные покрытия после напыления имеют уровень микронапряжений, 0,16 % (табл. 20). Гидротермическая обработка существенно снижает уровень микронапряжений, до 0.03 %, что даже ниже, чем в исходном порошке для напыления, 0,06 %.

*Фазовый состав покрытий, напыленных из 1 порошка.*

**Таблица 18**

Образец	Фазовый состав, %					
	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaO
1.c	79,6	11,2	0,1	-	-	9,2
1.c.t	95,2	-	-	-	-	4,8
2.c.	72	-	-	24,2	-	3,6
2.c.*	66,8	9,1	11,8	-	-	12,4
2.c.t	98	-	-	-	2	-
2.c.t*	90,9	-	-	-	-	9,1

*Примечание \* - повторный рентгеновский анализ покрытий.*

*Фазовый состав покрытий, напыленных из 2 порошка*

**Таблица 19**

Образец	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	CaO
3.c.1	81,3	6,8	8,3	3,7
3.c.1.w	92,5	-	6,5	0,9
3.c.1.w.1	93,5	-	4,7	1,8
3.c.1.t	90,9	-	-	9,1
3.c.2	83,2	7,5	6,4	2,8
3.c.2.t	91,7	-	-	8,3

Образец	фазы	содержание, %	периоды решетки, нм	Размер кристаллитов, нм	микронапряжения, %
порошок 3	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	100	A=0.9402 C= 0.6892	>300	0,06
3.с.2	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	75,5	A=0.9389 C= 0.6904	95,4	0,16
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1	—	—	—
	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	23,5	A=0.6979 B=1.2001 C= 0,9473	—	—
3.с.2.t	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	98,2	A=0,9409 C= 0,6881	121,6	0.03
	CaO	1,8	A= 0,4808	—	—

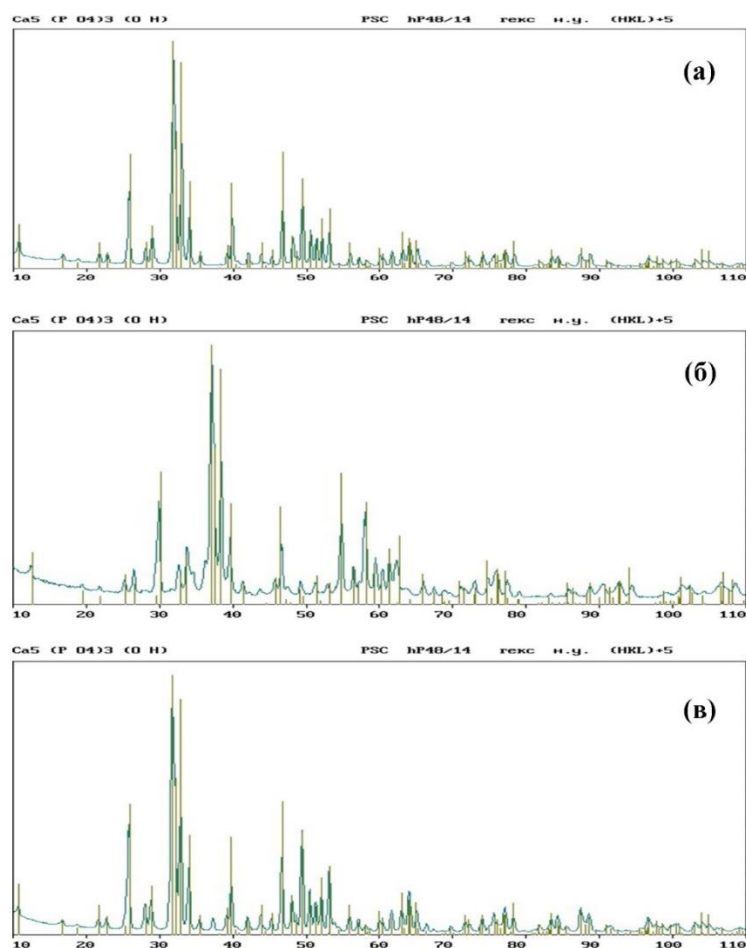
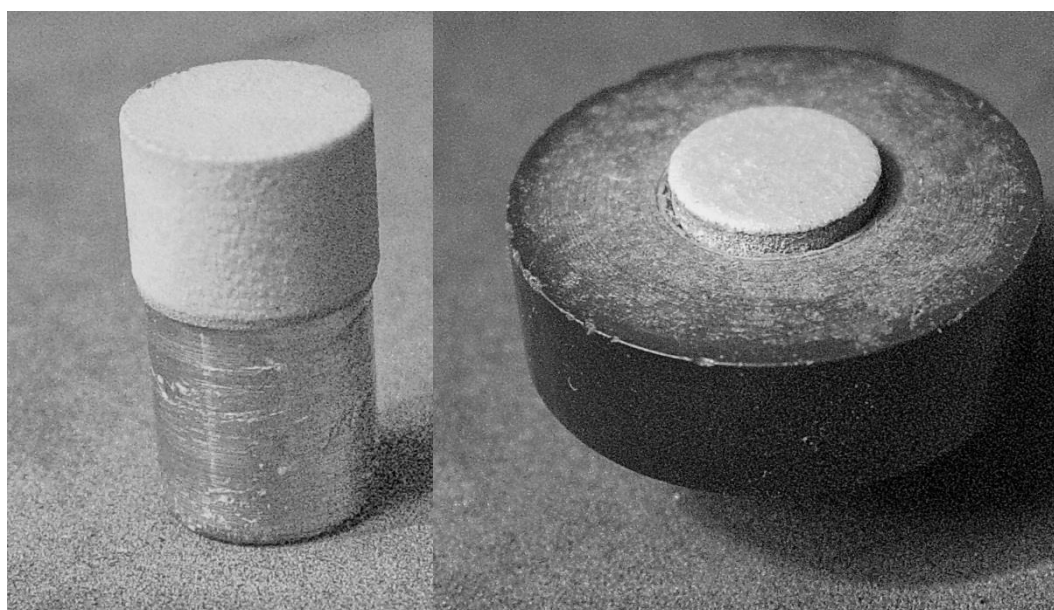


Рис. 43 Рентгенограммы приведены с наложением пиков фазы  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ : (а) – порошок 2, (б) – покрытие 3.с. в состоянии после напыления и (в) – покрытие 3.с.т. после гидротермической обработки при 650 °С в течение 1 часа.

#### 4.6. Сдвиговая прочность

Сдвиговую прочность образцах с ГА покрытиями напыленными на подложку при комнатной температуре определяли после на прессовки на образцы пластмассы. Разрушение происходило по границе раздела подложка – покрытие (рис. 44). Полученные результаты по величине сдвиговой прочности,  $22,7 \pm 0,9$  МПа, соответствуют известным литературным данным для ГА покрытий, напыленных на подложку при начальной температуре подложки  $20^\circ\text{C}$  (табл. 21) [120].



(a)

(б)

Рис. 44 Образец с ГА покрытием после напыления (а) и после сдвигового испытания (б).

Сдвиговая прочность образцов

Таблица 21

титановая подложка	значение сдвиговой прочности, МПа	
	текущее	среднее
после токарной обработки	2,7	2,9±0,3
	2,8	
	3,2	
после токарной и абразивной обработок	21,4	22,0±0,5
	22,2	
	21,4	
после абразивной обработки и напыления ГА покрытия	23,4	22,7±0,9
	22,9	
	21,8	

### Выводы по главе

1. Установили режимы плазменного напыления, формирующие ГА покрытия с высокими значениями коэффициента использования порошка и степени деформации напыляемых частиц на подложке, 95%, и прочностными свойствами на сдвиг 22,7 Мпа при начальной температуре подложки 25°C.

2. Частичное разложение ГА при плазменном напылении и неравновесное состояние покрытия при начальной температуре подложки 25°C, компенсируется последующей гидротермической обработкой при 650°C с повышением содержания ГА с 79% до 95%.

3. Оптической и растровой электронной микроскопией установили различие структуры с предельными случаями неравновесности. При температуре подложки 550°C установлена ячеистая структура кристаллов с элементами эпитаксии с поперечным размером 100нм, растущая в направлении теплоотвода (в подложку). При начальной температуре подложки 25°C формируется глобулярная структура со средним диаметром менее 50нм, видимо из-за перехода аморфной структуры в нано кристаллическую структуру без текстуры непосредственно при плазменном напылении.

4. Степень равновесности ГА покрытий при начальной температуре подложки 20°C повышается при уменьшении дистанции напыления со 150 мм до 95мм, размер кристаллитов повышается с 12 нм до 21нм. С увеличением температуры подложки до 550°C происходит дальнейшее повышение равновесности ГА покрытия, размер кристаллитов увеличивается до 36 нм, при размере в порошке для напыления 75 нм. Повышение равновесности ГА покрытий подтверждается ДСК исследованиями в атмосфере аргона: есть локальные тепловые эффекты при 770°C в покрытии напылённом на подложку 20°C, H=150мм, и отсутствуют у покрытия напылённого на подложку 550°C, H=95мм.

## 5. ТКП Ti + ГА покрытия [121-126]

Образцы с композиционными ТКП Ti+ГА покрытиями для определения сдвиговой прочности напыляли последовательно на двух плазменных установках. Для реализации основной идеи по напылению композиционного покрытия ТКП Ti+ГА без перерыва по времени, ГА покрытие напыляли на ТКП Ti при температуре 550°C, именно эту температуру имеет ТКП Ti на момент окончания его напыления. После напыления композиционного покрытия ТКП Ti+ГА, образцы разрезали на нужную длину и запрессовывались в пластмассу, имитирующую костную ткань, врастающую в покрытие, и испытывали на сдвиг, как описано в 2 главе.

Выполнены две серии опытов для определения сдвиговой прочности композиционных ТКП Ti + керамических (ГА) покрытий, 1-6 группы – первая предварительная серия, 7 и 8 группы - вторая серия заключительная. В первой серии опытов изменяли время напыления, дистанцию напыления и температуру предварительного подогрева образца перед напылением керамического покрытия (табл. 22). Керамическое CaAlO покрытие использовали, как модельное (за одно сэкономили дефицитный ГА порошок), оно также разрабатывалось как биоактивное покрытие.

Режимы опытов

Таблица 22

№ группа	№ образец	h <sub>Ti</sub> , мм	Керамическое покрытие, напыление						h <sub>Σ</sub> , мм	Сдвиг		
			вид	T <sub>h</sub> , °C	D, мм	Время, с	V, м/с	h <sub>c</sub> , мм		напряжения		S <sub>HA</sub> /S <sub>Σ</sub> ×100%
									τ <sub>s</sub> , МПа	τ <sub>Ti</sub> , МПа		
1	0-3	1,01	без керамического покрытия						1,01	49,39±5,2	63,9	0,92
2	5-2	0,76	CaAlO	300	45	59,2	0,13	0,12	0,88	46,4±3,6	60,4	11,35
3	5-1	0,87	CaAlO	450	35	49,8	0,13	0,12	0,99	37,5±5,3	50,8	8,16*
4	5-3	0,92	CaAlO	450	45	61,9	0,13	0,12	1,04	47,2±3,1	63,2	
5	5-4	0,96	ГА	550	30	44,4	0,13	0,35	1,31	32,6±3,1	45,3	43,99*
6	5-5	1,11	ГА	550	30	42,8	0,13	0,35	1,46	31,1±0,4	43,7	
7	6-3	1,27	CaAlO	550	100	132,2	0,26	0,12	1,39	105,8±18,6	134,9	2,84
8	6-4	1,22	ГА	550	90	113,4	0,26	0,08	1,30	92,6±10,1	115,7	31,26

Примечание \* - подсчитано по двум группам образцов, D - дистанция напыления, S<sub>HA</sub>/S<sub>Σ</sub> - S<sub>HA</sub> - площадь разрушения проходящего по поверхности керамического покрытия (или по самому покрытию), S<sub>Σ</sub> - вся площадь поверхности разрушения.

Порошок ГА, используемый для напыления, содержал 100 % фазы  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , величина ОКР более 300 нм. Покрытие из него содержало 75,5 % фазы  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , величина ОКР 95,4 нм, 23,5 % фазы  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  и 1% фазы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . После ГТО фазовый состав покрытия перешел в равновесное состояние: 98,2%  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  - 1,8%CaO. Размер ОКР для фазы  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  равен 121,6 нм.

### 5.1 Сдвиговая прочность ТКП Ti+ керамические покрытия

Сдвиговая прочность контрольных образцов, напыленных на Ti подложку с начальной температурой 25°C, относительно пластмассы была следующая. Образец «титановая подложка после токарной обработки – пластмасса» имел сдвиговую прочность  $2,84 \pm 0,29$  МПа, а после дополнительной абразивной обработки  $21,56 \pm 0,49$  МПа. Последний образец с ГА покрытием  $22,25 \pm 0,88$  МПа. Все три образца разрушались по границе покрытие - подложка.

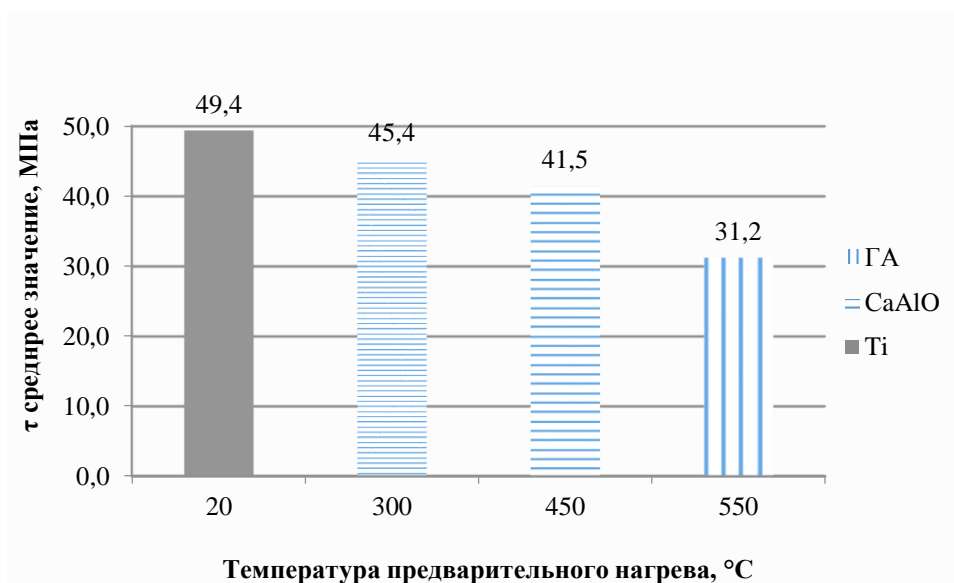
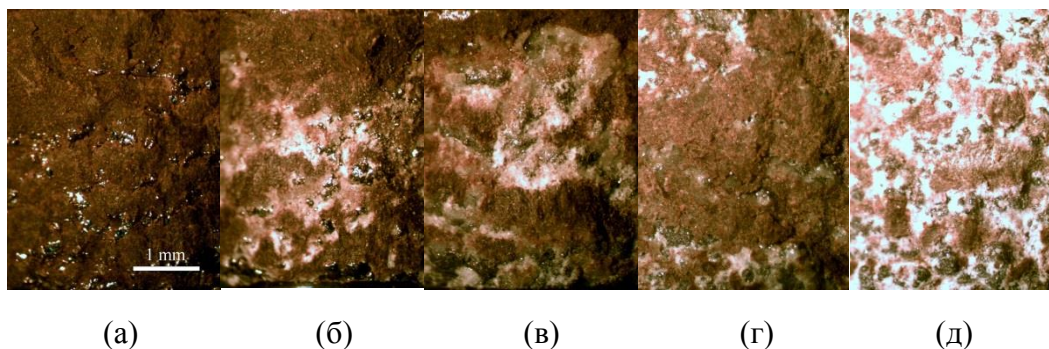


Рис. 45 Изменение средних значений сдвиговой прочности, композиционного материала «образец с покрытием - пластмасса» в первой серии экспериментов

Средние значения сдвиговой прочности,  $\tau_s$ , для ТКП Ti и ТКП Ti - CaAlO покрытий (кроме ГА покрытий), лежат внутри доверительных интервалов и мало зависят от температуры предварительного подогрева образца (рис. 45). Во второй серии опытов использовали дистанцию напыления 95 мм, температуру подогрева образцов перед напылением керамического покрытия 550°C и скорость перемещения образцов, 0,26 м/с (увеличили в два раза). Температура подогрева образца 550°C должна обеспечивать максимальную величину взаимодействия ГА с ТКП Ti покрытием. Увеличение дистанции и скорости перемещения, должны уменьшить вероятность перегрева ГА покрытия. Одновременно ориентировались на формирование ГА покрытия толщиной 0,1

мм, достаточной для практического медицинского применения. Сдвиговая прочность образцов с CaAlO покрытием при этих режимах напыления повысилась до  $103,68 \pm 18,2$  МПа при толщине керамического покрытия 0,12 мм. Сдвиговая прочность образцов с ГА покрытием при тех же режимах напыления повысилась до  $90,76 \pm 9,9$  МПа при толщине керамического покрытия 0,08 мм.



*Рис. 46 Поверхности сдвига образцов: (а)-1, (б)-2, (в)-3, (г)-7, (д)-8. Покрытия: (б-г) – CaAlO, (д) – ГА. Подогрев перед напылением керамического покрытия: (б) – 300 °С, (в) – 450 °С, (г, д) – 550 °С.*

Максимальное значение напряжений на границе подложка титановое покрытие в момент разрушения образцов седьмой группы составляло 132,2 МПа. Пористость исследованного ТКП Ti покрытия была установлена ранее, 46,1% [10]. Поверхность разрушения в основных образцах проходила по пластмассе и керамическому покрытию (в случае его отсутствия по границе ТКП Ti покрытия с пластмассой). Относительная площадь поверхности разрушения, проходящая по керамическому покрытию, изменялась от (2,84 - 11,35)% для CaAlO и (31,26 - 43,99)% для ГА покрытий (табл. 22, рис. 46).

Положение поверхности разрушения уточнили и по продольным шлифам образцов после сдвиговых испытаний (рис.47). Поверхность разрушения проходила по внешнему цилиндру образца с покрытием, захватывая некоторые вершины керамического слоя (рис.47). В шлифе видна первая (коричневая) пластмасса, оставшаяся после сдвига внутри впадин. Граница между первой и второй пластмассой (черного цвета) соответствует поверхности разрушения при сдвиге (рис.47). Следует отметить высокую плотность ГА покрытия, в котором границы между напыленными частицами не выявлены. Граница между ТКП Ti и



ГА покрытиями плотная без пор. Граница между титановой подложкой и ТКП Ti покрытием без дополнительного травления не выявляется.

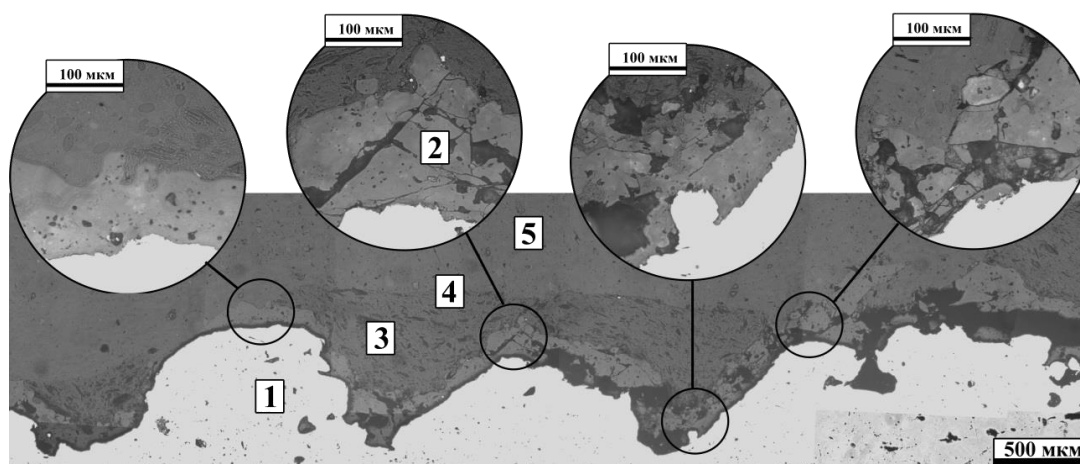


Рис. 47 Продольное сечение образца четвертой группы после сдвига с CaAlO покрытием, напыленным при подогреве подложки 450 °С: 1 – ТКП Ti, 2 - CaAlO покрытие, 3 – первая пластмасса, 4 – граница между первой и второй пластмассой (5).

## 5.2 Граница между ГА покрытием - Тi подложкой

ГА покрытия имеют плотную структуру, и лишь в некоторых местах которой были видны границы раздела между напыленными частицами (рис. 48). В шлифе покрытия на границе раздела ГА поверхность была немного ниже поверхности Тi подложки. Структура самого ГА покрытия мало изменялась от режимов напыления и последующей термообработки. Образцы 4 и 6 после ГТО содержали дополнительные элементы структуры (по сравнению с другими образцами, например - 5) в виде слоя толщиной до 10 мкм на границе покрытие – подложка. В этих образцах аналогичные слои, но в 2 раза большей толщины, были обнаружены на противоположной покрытию стороне титановой подложки. Укол пирамидкой в границу при замере микротвердости при нагрузке 200 г не приводил к расслоению границы раздела, при этом в самом ГА покрытии формируются плоскости сдвига (деформации) (рис. 49).

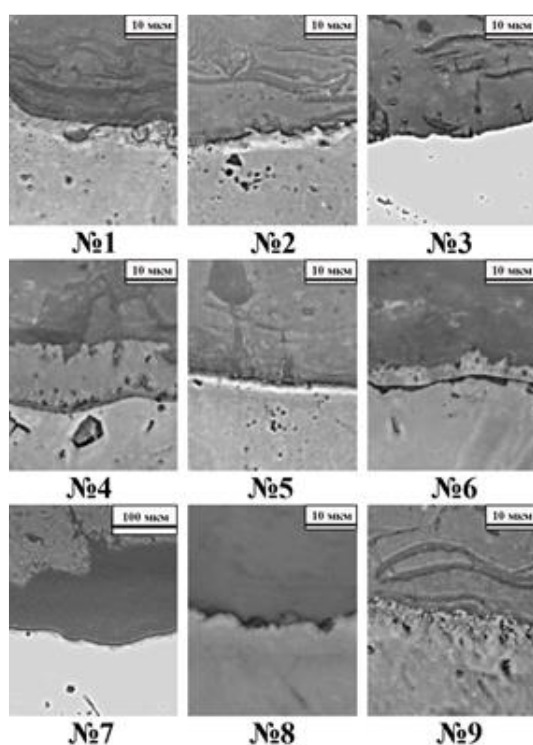


Рис.48 Граница раздела между Тi подложкой и ГА покрытием при различных режимах напыления и последующих ТО.

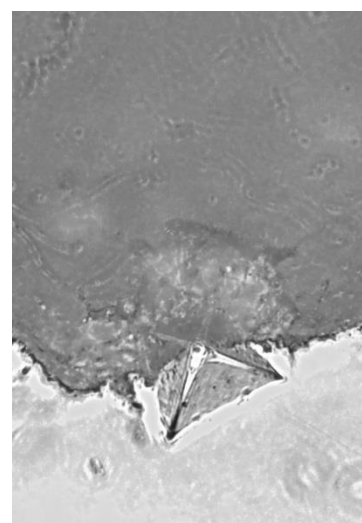


Рис.49 Нагрузка 200 г. Размер диагонали отпечатка соответствует микротвердости 3 ГПа. Образец 9.

### 5.3 Микротвердость ГА покрытия, Тi подложки и границы между ними

Для установления механизмов повышения прочности границы раздела ГА покрытия с Тi подложкой как на стадии напыления, так и при последующей термообработке за счет протекания диффузионных потоков выполнили измерение микротвердости подложки и ГА покрытия на расстоянии 10-50 мкм от границы раздела и микротвердость самой границы между ними. В качестве базовых (контрольных) значений микротвёрдости Тi использовали измерения микротвердости Тi в центре подложки (табл. 23). Средние значения микротвердости (с или без термообработки) не зависели от температуры подогрева подложки, 2,85-2,97 ГПа (табл. 23). Средние значения микротвердости (с разной температурой подогрева подложки) немного повышалось от 2,73 ГПа, без термообработки, до 2,93-3,02 ГПа, после одинарной термообработки (табл. 23). После двойной термообработки микротвердость имела более высокое значение 3,49 ГПа.

*Микротвёрдость в центре Тi подложки в зависимости от видов обработки, ГПа.*

**Таблица 23**

Подогрев подложки, °С	Виды обработки после напыления								Средние значения
	Без обработки		ГТО		ВТО		ГТО+ВТО		
	ГПа	+/-	ГПа	+/-	ГПа	+/-	ГПа	+/-	
20	2,59	0,47	3,32	0,35	2,93	0,44	---	---	2,95
300	2,96	0,43	2,86	0,21	3,09	0,18	---	---	2,97
550	2,63	0,67	2,88	0,29	3,04	0,3	3,49*	0,15	2,85
Средние значения	2,73		2,93		3,02		-		-

*Примечание \* - значение не учитывали при подсчете среднего значения микротвердости.*

Микротвердость в Тi подложке в состоянии после напыления повышалась при приближении к границе с 2,6 до 3 ГПа (рис.50, а, табл. 23 и 24). После ГТО значения микротвердости в Тi подложке около границы раздела повышаются в два раза, до 5,9-6,55 ГПа, большее значение для образца напылённого на подогретую (550 °С) подложку, меньшее для образца напылённого без

предварительного подогрева (при 20°C). Можно предположить, что граница в покрытии, напыленном при 550°C, имела больший процент физического контакта между ГА и Тi, была более плотная с формированием химической связи и, как следствие, диффузионные потоки через нее были более интенсивные.

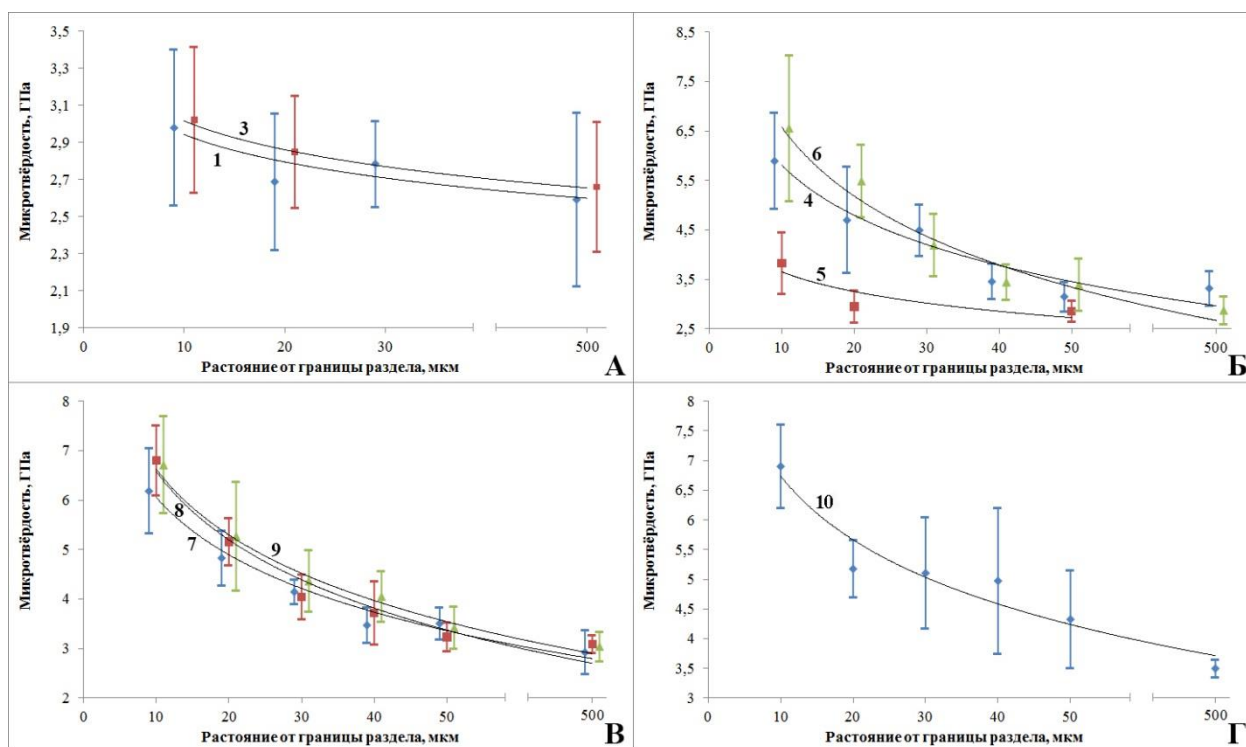


Рис.50 Изменение микротвёрдости Тi подложки в образцах 1 - 10 (табл. 1) от расстояния до границы раздела с ГА покрытием в состоянии после: (а) – напыления, (б) – ГТО 650°C, (в) – ВТО 800°C, (г) – ГТО 650°C+ВТО 800°C.

В серии образцов прошедших ГТО минимальное увеличение значений микротвёрдости подложки до 3,83 ГПа наблюдали для образца напыленного с подогревом подложки 300 °С. После ВТО при 800°C максимальные значения микротвёрдости Тi подложки у границы раздела и в середине практически те же самые, что и после ГТО, соответственно 6,8 и 3,09 ГПа (рис. 50). Двойная обработка ГТО+ВТО 800°C сохраняет максимальное значение микротвёрдости около подложки, 6,9 ГПа, по сравнению с двумя предыдущими видами обработок, а микротвёрдость в середине Тi подложке увеличивается до 3,5 ГПа,

видимо из – за интенсификации диффузионных потоков (кислорода) из покрытия (табл.24).

*Микротвердость  $H_A$ ,  $T_i$ , границы раздела между ними и отношение экспериментальной микротвердости к расчётному значению.*

Таблица 24

№	Подогрев °С	Обработки:		Микротвёрдость, ГПа				
		ГТО	ВТО 800°С	$H_G^{exp}$	$H_{GA}$	$H_{Ti}^*$	$H_G^{cal}$	$H_G^{exp}/H_G^{cal}$
1	20	-	-	2,32	3,26	2,98	3,12	0,74
3	550	-	-	3,07	3,01	3,02	3,02	1,02
4	20	+	-	5,35**	3,04	5,89	4,46	1,20
5	300	+	-	3,28	3,41	3,83	3,62	0,91
6	550	+	-	4,78**	3,13	6,55	4,84	0,99
7	20	-	+	-	2,97	6,18	4,58	-
8	300	-	+	3,06	3,64	6,80	5,22	0,59
9	550	-	+	3,13	3,63	6,71	5,17	0,60
14	550	+	+	3,40	3,84	6,90	5,37	0,63

*Примечание: \* микротвердость на расстоянии 10 мкм от границы раздела, \*\* микротвердость границы «титан – новый сформировавшийся промежуточный слой толщиной 10 мкм» (рис.48).*

Микротвёрдость  $H_A$  покрытия в состоянии после напыления была в пределах 3,01-3,26 ГПа. Максимальное значение твердости  $H_A$  покрытия повысилось после ГТО, с 3,26 до 3,41 ГПа (рис.50, табл. 24). После ВТО 800°С максимальное значение твердости  $H_A$  повысилось до 3,64 ГПа (табл.24). Две последовательные обработки, ГТО+ ВТО, повышают это значение до 3,84 ГПа (рис.50, табл. 24). В образцах без термообработки максимальное значение экспериментальной микротвёрдости границы раздела,  $H_G^{exp}$ , 3,07 ГПа зафиксировали в образце напылённом при температуре подогрева подложки до 550°С, меньшее значения, 2,32 ГПа зафиксировали для образца, напылённого при подогреве подложки 20°С. Микротвёрдость границы раздела образца, напылённого на подложку подогретую до 300°С, после ГТО имела значение 3,28 ГПа. Для образцов напылённых при температуре подложки 20°С и 550°С микротвёрдость границы раздела повысилась соответственно до 5,35 и 4,78 ГПа

(табл.24). Эти значения соответствуют микротвёрдости границы между Ti и дополнительным слоем толщиной 10 мкм, образовавшимся между ГА покрытием и Ti подложки видимо при ГТО. Микротвёрдость границы раздела после ВТО 800°C образцов, напыленных при подогреве подложки 300 или 550°C, не повысилась, 3,13 ГПа. Микротвёрдость границы раздела в образце, напылённым с подогревом подложки 550°C, после ГТО+ВТО 800°C повысилась до 3,4 ГПа.

## 5.4 Исследования границы раздела ГА покрытие - Тi подложка на ОЖЕ микроскопе

На границе раздела в образце, напыленном с подогревом подложки 550 °С, но без последующей термообработки, визуально не выявлены объемы новых фаз при исследовании на ОЖЕ - спектрометре JEOL JAMP-9500 F (рис. 51, а). После ВТО 800 и 1000 °С на границе появились новые фазы, с примерно одинаковым объемом (рис. 51, б, в).

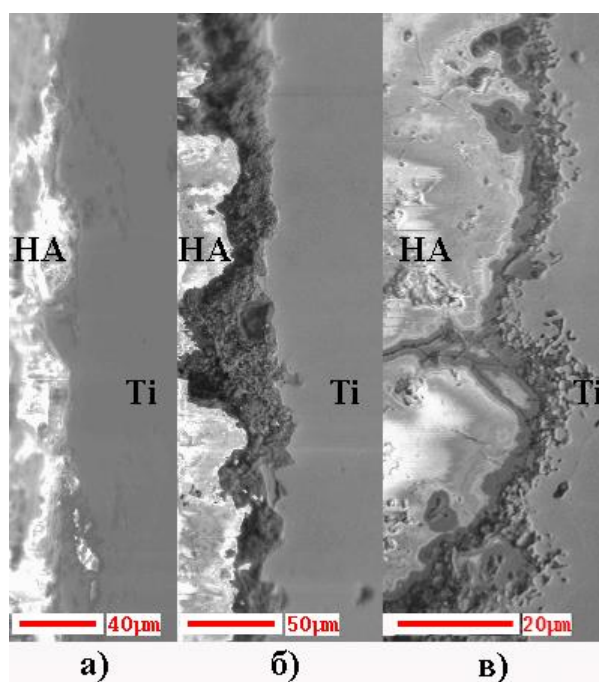


Рис. 51 Изображение во вторичных электронах (SE) сечения «ГА покрытие – Ti подложка»: (а) в состоянии после напыления с подогревом при температуре 550 °С (а) и после последующих ВТО (б) при 800 °С и (в) 1000 °С.

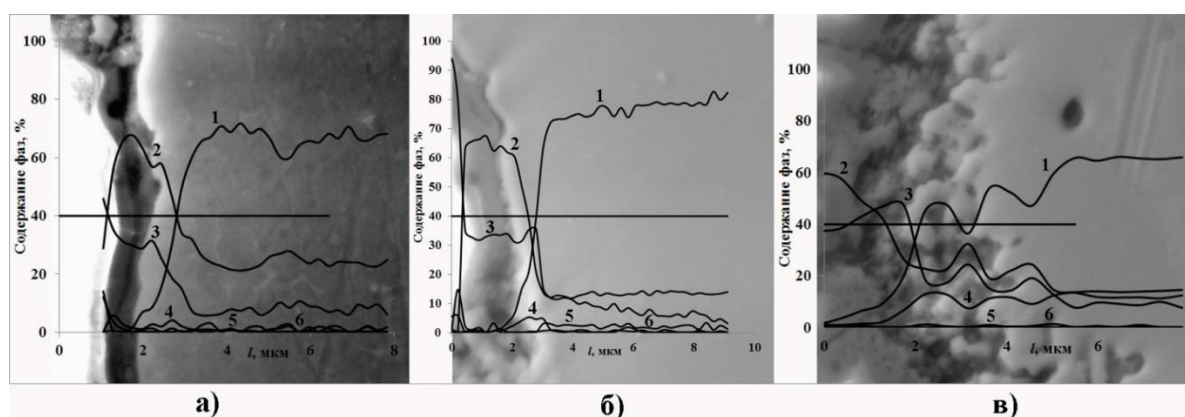


Рис.52 Распределение элементов: 1-Ti, 2-O, 3-Ca, 4-P, 5-Mn и 6-Al в области границы раздела между Ti подложкой и ГА покрытием, напыленным при температуре 550 °С (а) и после последующей ВТО при 800 °С (б) или 1000 °С (в).

На ОЖЕ спектрометре анализировали содержание Ti, Ca, P, O, Mn и Al в Ti подложке, в ГА покрытии и на их границе в трех образцах, напыленных при подогреве подложки 550 °С, два из которых затем подвергли ВТО 800 °С или 1000 °С. В двух образцах, в первом, состоянии после напыления, и, во втором, после последующей ВТО 800 °С на границе обнаружили O и Ca. В третьем образце, после напыления и последующей ВТО 1000 °С на границе явно содержались Ti и P. Можно предположить, что в этом образце взаимная диффузия прошла в большей степени по сравнению с двумя предыдущими покрытиями. Содержание Ti увеличивалось при удалении от границы вглубь подложки, а содержание кальция интенсивно уменьшалось к расстоянию от границы 4-6 мкм во всех трех образцах. Наличие P в подложке установили на расстоянии 10 мкм от границы с покрытием после ВТО 1000°С (рис.52).

*Содержание элементов, %, на границе подложка - ГА покрытие и в подложке на расстоянии от границы до 8 мкм в образце, напыленном с подогревом подложки 550 °С* **Таблица 25**

Вид обработки после напыления	Замер произведен в месте	Ti	O	Ca	P	Al и Mn
Без обработки	подложка	68	23	5	2	2
	граница	3	62	30	3	2
ВТО 800°С	подложка	72	12	12	2	2
	граница	1	65	30	2	2
ВТО 1000°С	подложка	47	20	19	12	2
	граница	42	22	22	12	2



**Выводы по главе:**

1. Сдвиговая прочность композитного материала «ТКП Ti+ГА покрытие – пластмасса имитирующая костную ткань» напылённого на подогретую подложку равна 92,6 МПа и достигает сдвиговой прочности пластмассы.

2. Поверхность сдвига этого композиционного материала происходит по пластмассе и вершинам керамического покрытия. Относительная площадь поверхности разрушения, проходящая по ГА покрытию 31%.

3. Количественная оценка прочности границы раздела ГА-Ti и областей к ней прилежащих выполнена за мерами микротвёрдости. Установлено, что максимальная экспериментальная микротвёрдость границы достигается при напылении ГА покрытия на Ti поверхность, подогретую до 550°C и равна расчетной микротвердости подсчитанной по правилу смесей из ходя из экспериментальных значений микротвердости ГА и Ti около этой границы. Установление прочной связи на границы раздела подтверждается протеканием взаимной диффузией Ti, Ca, P, O, Mn и Al уже при плазменном напылении.

## **6. Исследования in vivo имплантов с ТКП Ti + ГА покрытиями [125,126]**

Исследование проводили на беспородных половозрелых собаках под руководством д.м.н., проф. Маланина Дмитрия Александровича. Протокол экспериментов соответствовал этическим нормам, изложенным «Правилах проведения работ с использованием экспериментальных животных» и Директиве 2010/63/EU Европейского Парламента и Совета Европейского Союза по охране животных, используемых в научных целях. Оперативные вмешательства и манипуляции выполняли в условиях специализированной операционной и вивария при Волгоградском научном медицинском центре.

### **6.1. Первый этап**

При сравнении морфофункциональных преобразований в течение репаративной регенерации имплантатов были выявлены качественные и количественные изменения состава новых тканей вокруг поверхности имплантата от времени вживления (табл. 26) [126]. В контрольной группе образцов, Ti проволока без покрытия, на 8-й неделе вокруг имплантатов формировалась прослойка рыхлой волокнистой соединительной ткани. При окрасках по Ван Гизону и Маллори наблюдалось большое количество тонких, рыхло расположенных и хаотично ориентированных волокон. В периферических участках отмечались множественные микро-переломы костных трабекул. Прилежащая кость находилась в состоянии активной перестройки и имела неровные изрезанные контуры костных балок с неравномерным расположением линий склеивания. Наибольшее количество участков резорбции отмечалось по периферии зоны имплантации. Признаков воспалительного процесса вокруг титановых имплантатов отмечено не было. Через 16 недель от начала эксперимента непосредственно на границе с титановыми имплантатами находилась хорошо сформированная фиброзная соединительная ткань. При окрасках по Ван Гизону и Маллори отмечалось большое количество грубых, плотно расположенных равномерных по толщине пучков соединительной ткани

с продольной ориентацией волокон. В периферических участках отмечались единичные микро-переломы костных трабекул. Контуры костных балок имели ровные чёткие границы, линии склеивания располагались равномерно. Явления лакунарной резорбции с участием остеокластов имели место в единичных костных балках, преимущественно в периферических зонах имплантации. В 24 недели после имплантации наблюдались схожие структурные изменения. Вокруг титановых имплантатов прослеживалась хорошо сформированная зона фиброзной ткани. Контуры балок прилежащей кости имели ровные чёткие границы с равномерным расположением линий склеивания. В более поздние сроки (48 недель) в пограничной с имплантатами зоне наблюдали очаги волокнистого хряща, расположенные среди грубоволокнистой соединительной ткани, встречались единичные костные балки.

Качественные и количественные изменения регенерата на границе  
раздела между поверхностью имплантата и костной тканью

Таблица 26

Срок, недели	Вид поверхности имплантата	Ткань		
		соединительная	хрящевая	костная
8	Ti	60,4%,рыхлая, волокнистая	24,8%,	14,8%,
	TCP Ti	49,5% рыхлая, грубо волокнистая	44,8%,	5,7%, костные балки
	TCP Ti+HA	15,8%, с фибробластами, фиброцитами	26%, гиалиновая	58,2%, фибробласты, фиброциты, костные балки, трабекулы
	TCP Ti+ HA +CP	11,1%, гранулированная	27,4%, гиалиновая, волокнистая	61,5%, фибробласты, фиброциты, костные балки, трабекулы
16	Ti	68,2% фиброзная	21,3%	10,5%
	TCP Ti	25,7%, фиброзная	55,1%, волокнистая	19,2%, балки, трабекулы
	TCP Ti+HA	3%, фиброзная	24,6%, гиалиновая, волокнистая	72,4%, балки
	TCP Ti+ HA +CP	8,3%, фиброзная	15,5%, гиалиновая, волокнистая	76,2%, балки, трабекулы
24	Ti	69%, фиброзная	26%	5%
	TCP Ti	10,5%,	33,5%, гиалиновая, волокнистая	56%, балки, трабекулы
	TCP Ti+HA	1%	19%	80%, трабекулы, балки губчатые
	TCP Ti+ HA +CP	0%	11%, гиалиновая, волокнистая	88,5%, губчатая
48	Ti	69%,грубо волокнистая	25,7%, волокнистая	5,3 единичные балки
	TCP Ti	10%,	15,5%,очаги: гиалиновой, волокнистой	74,5%, балки, трабекулы
	TCP Ti+HA	0	10,8%	89,2, трабекулы, балки губчатые
	TCP Ti+ HA +CP	0	7,5%, гиалиновая, волокнистая	92,5%, губчатая

Количественные изменения в регенератах, формирующихся вокруг поверхности имплантатов с разными видами покрытий, приведены на рисунке 53.

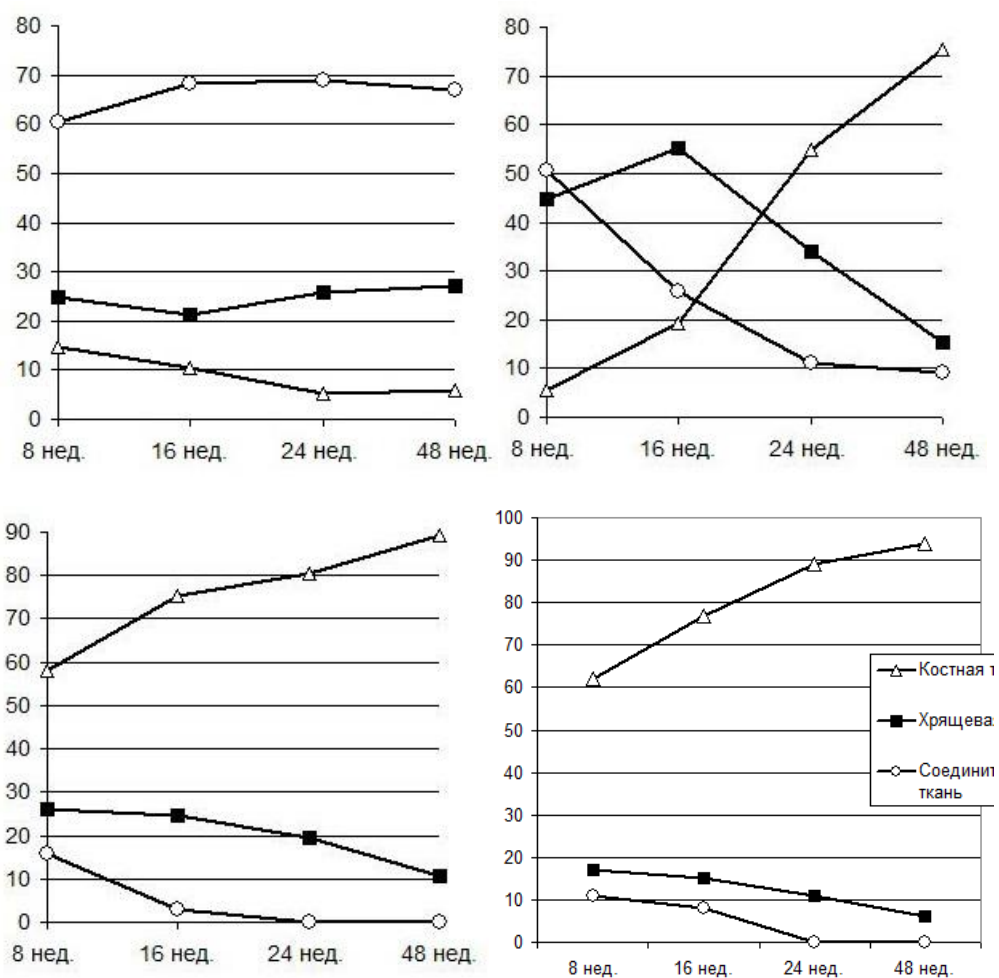


Рис. 53 Зависимость объемного содержания %, отдельных видов тканей в регенератах вокруг поверхности имплантатов от сроков эксперимента, 1 – костная; 2 – хрящевая; 3 – соединительная ткань: (а) – титановая проволока, (б) TCP Ti, (в) TCP Ti+HA, (г) TCP Ti+HA+CP.

В группе с TCP Ti покрытием на ранних сроках наблюдения, 8 недель, регенераторная реакция на границе соединения кость–имплантат складывалась из остеокластической резорбции костных трабекул и балок, очагового разрастания рыхлой волокнистой соединительной ткани, формирования островков хондроидной ткани, перестройки окружающей костной ткани. Микроскопические изменения на границе соединения кость-имплантат в

группах с ТСП Ti+HA и ТСП Ti+HA+CP покрытиями имели общие черты, которые, наряду со слабой выраженностью процессов остеокластической резорбции, фиброгенеза и перестройки окружающей костной ткани, характеризовались интенсивным формированием очагов энхондрального окостенения, новообразованием по периферии костных пластинок и балок.

В 16 недель вокруг титановых имплантатов с ТСП Ti покрытием интимно располагались фиброзная соединительная ткань и волокнистый хрящ с участками костной ткани в виде новообразованных костных балок и трабекул. На границе с имплантатом ТСП Ti+HA соединительная ткань отсутствовала, сохранялись участки гиалинового хряща, имеющие типичную гистологическую структуру. Большинство костных балок имели ровные контуры, четкие линии склеивания и высокую степень минерализации. У образцов с ТСП Ti+HA+CP покрытием преобладающим типом ткани в регенератах являлась молодая слабоминерализованная губчатая кость.

В сроки 24 и 48 недель от начала эксперимента вокруг титановых имплантатов с ТСП Ti покрытием отмечали хорошо сформированные трабекулы и костные балки с отдельными сохранившимися участками хрящевой ткани волокнистого строения и гиалинового хряща. В микропрепаратах из зоны имплантации титановых стержней с ТСП Ti+HA покрытием прослеживали хорошо сформированные трабекулы и балки губчатой костной ткани с высокой степенью минерализации. В отдельных случаях наблюдали продольную концентрическую ориентацию новообразованных костных балок по отношению к имплантату.

В микропрепаратах вокруг титановых имплантатов с ТСП Ti+HA+CP покрытием прослеживали хорошо сформированные костные трабекулы и балки, степень минерализации которых была высокой. Значительная часть костных балок имела четкую продольную концентрическую ориентацию относительно титановых стержней. Элементы соединительной и хрящевой ткани на границе с имплантатами в большинстве случаев не наблюдали.

Таким образом, процесс костеобразования в группе с ТСП Ti покрытием характеризовался костеобразованием преимущественно по энхондральному типу, часть костных балок формировалась непосредственно на месте соединительной ткани. В группах с ТСП Ti+HA и ТСП Ti+HA+CP покрытиями интеграция имплантатов происходила путем энхондральной оссификации.

Сравнение динамики морфометрических изменений объемных долей (ОД) тканевых элементов в регенератах при использовании имплантатов с ТСП Ti, ТСП Ti+HA и ТСП Ti+HA+CP покрытиями показало, что в группе с ТСП Ti покрытием процесс фиброгенеза был достоверно более выраженным по сравнению с остальными группами. В группе с ТСП Ti+HA+CP покрытием изменения ОД носили полярный характер, а группа с ТСП Ti+HA покрытием занимала промежуточное положение по выраженности процессов фиброгенеза.

Содержание хрящевой ткани в регенератах также имело достоверные отличия на каждом сроке эксперимента в каждой из групп. При этом наименьшие значения ОД хрящевой ткани были в группе с ТСП Ti+HA+CP покрытием, наибольшее – в группе с ТСП Ti покрытием, если не брать в расчет контрольные образцы из титановой проволоки. В количественном отношении наибольшую интенсивность репаративного остеогенеза отмечали при использовании имплантатов с ТСП Ti+HA и ТСП Ti+HA+CP покрытиями с незначительным преимуществом в последней экспериментальной группе. Объемная доля костной ткани в группах с ТСП Ti+HA и ТСП Ti+HA+CP покрытиями была достоверно выше, чем в группе с ТСП Ti покрытием на всех сроках эксперимента. После 48 недель эксперимента содержание костной ткани для имплантатов с покрытиями ТСП Ti, ТСП Ti+HA и ТСП Ti+HA+CP достигало 74,5%, 89,2% и 92,5% соответственно.

При сравнении результатов денситометрических исследований для всех имплантатов с разными покрытиями была установлена общая тенденция – рост плотности периимплантационной области, что было обусловлено

метаболическими изменениями, характеризующимися накоплением кальция в новообразованной костной ткани (табл. 27).

*Динамика денситометрических показателей периимплантационной области*      **Таблица 27**  
*в зависимости от вида покрытия имплантатов и сроков эксперимента*

Вид покрытия	Срок эксперимента, недели			
	8	16	24	48
TCP Ti	125	149	223	297
TCP Ti+HA	131	192	307	537
TCP Ti+HA+CP	137	208	321	462

К 16 неделям эксперимента показатели плотности регенератов периимплантационной области TCP Ti+HA и TCP Ti+HA+CP покрытий вошли в интервал нормальных показателей плотности губчатого вещества эпифизарного отдела бедренной кости экспериментальных животных. Для TCP Ti покрытия плотность периимплантационных регенератов находилась в пределах этого интервала только после 24 недель эксперимента. К этому сроку результаты денситометрических исследований вокруг имплантатов с TCP Ti+HA и TCP Ti+HA+CP покрытиями имели достоверные преимущества над результатами денситометрии вокруг имплантатов с ТКП покрытием. Различия в показателях для TCP Ti+HA и TCP Ti+HA+CP покрытий оказались статистически незначимыми.

При сравнении результатов механических испытаний на сдвиг образцы с ТКП Ti и ТКП Ti+ГА покрытиями через 8 недель после имплантации продемонстрировали близкие результаты сдвиговой прочности  $1,3 \pm 0,22$  и  $1,2 \pm 0,25$  МПа соответственно, в то же время образцы с ТКП Ti+ГА+КФ покрытием имели сдвиговую прочность  $2,0 \pm 0,28$  МПа, что достоверно отличалось от показателей образцов с ТКП Ti и ТКП Ti+ГА покрытиями и было на 65% выше, чем у покрытий ТКП Ti и ТКП Ti+ГА (табл. 28). Через 16 недель сдвиговая прочность у образцов с ТКП Ti+ГА+КФ покрытием возросла до



5,1±0,60 МПа, а у образцов с ТКП Ti покрытием – до 1,6±0,29 МПа. В эти же сроки произошло увеличение значений сдвиговой прочности у образцов с ТКП Ti+ГА покрытием до 9,8±1,54 МПа, что в 5 раз превышало показатели у образцов с ТКП Ti покрытием и было в 2 раза выше, чем у образцов с ТКП Ti+ГА+КФ покрытием. В срок 24 недели с момента имплантации сдвиговая прочность у образцов с ТСП Ti+ГА покрытием также оставалась наибольшей и составляла 9,4±1,49 МПа. Следует отметить, что к данному сроку сдвиговая прочность имплантатов с ТКП Ti+ГА+КФ покрытием, практически, не увеличилась, 5,4±0,71 Мпа, в тоже время у имплантатов с ТКП Ti покрытием сдвиговая прочность, 7,7 Мпа, увеличилась в 4,8 раза. В срок 48 недели с момента имплантации сдвиговая прочность у образцов с ТКП Ti, 3,1±0,39 МПа, и ТКП Ti+ГА, 4,5±0,51 МПа, покрытием уменьшилась в 2 раза, а образцов с ТКП Ti+ГА+КФ, 6,2±0,62 МПа, увеличилась на 15% (табл. 28).

*Сдвиговая прочность системы имплантат – костная ткань, МПа, в зависимости от вида покрытия имплантатов и сроков вживления*

**Таблица 28**

Вид покрытия	Срок эксперимента, недели			
	8	16	24	48
ТКП Ti	1,3±0,22	1,6±0,29	7,7±1,3	3,1±0,41
ТКП Ti+НА	1,2±0,25	9,8±0,54	9,4±1,49	4,5±0,51
ТКП Ti+НА+СР	2,0±0,28	5,0±0,6	5,4±0,71	6,2±0,62

В сроки 16 недель после операций во всех экспериментальных группах разрыв соединения кости и имплантата наблюдали на уровне максимальных вершин покрытий. В месте разрыва между гребнями покрытий имплантатов присутствовали пористые костные элементы, которые на образцах с ТКП Ti покрытием имели столбчатую структуру. В 24-недельных образцах с ТКП Ti+ГА покрытием зона разрушения после сдвиговых испытаний не отличалась от таковой в более ранние сроки наблюдения. В других экспериментальных группах разрыв между костью и имплантатом происходил через окружающую

костную ткань, несколько отдаленную от границы контакта кость - покрытие. После 48 недель вживления достоверных различий в оценке внешнего вида зоны разрушения, независимо от вида покрытий имплантатов, не выявили. Зона разрушения образцов во всех экспериментальных группах проходила через кость и находилась на расстоянии от внешней границы покрытия с костной тканью.

## 6.2. Второй этап

Макроструктура ТКП Ti покрытий состоит из гребней и впадин, берущих свое начало от поверхности подложки (рис. 54, а). Геометрия ТКП Ti покрытий сохраняется после нанесения биоактивных керамических покрытий микроплазменным оксидированием (рис. 54, б) и плазменным напылением (рис. 54, в).

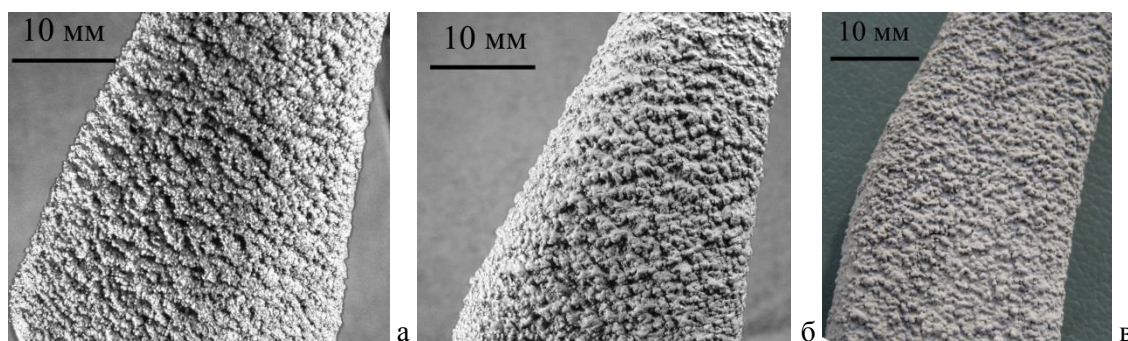


Рис. 54 Макроструктура покрытий на реальных тазобедренных имплантатах: (а) ТКП Ti, (б) ТКП Ti+ГА1, (в) ТКП Ti+ГА2.

Проволочные имплантаты для вживления с тремя видами композиционных покрытий представлены на рисунке 55. После нанесения дополнительных покрытий сохраняется геометрия поверхности ТКП Ti покрытия.

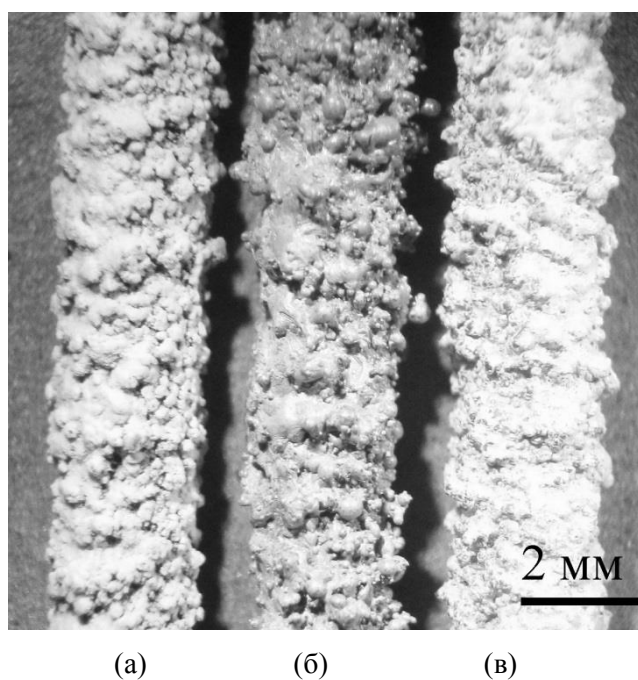
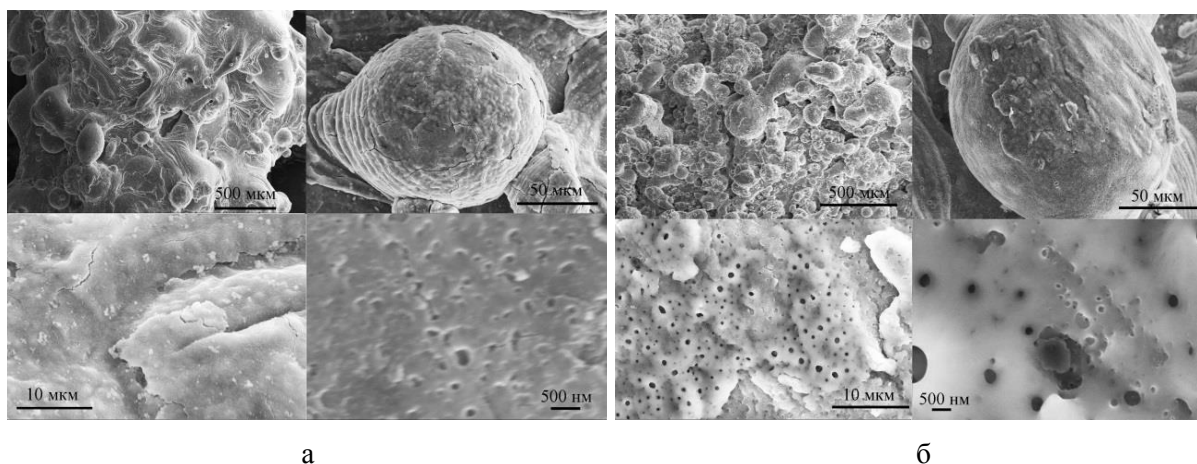


Рис. 55 Образцы имплантатов после нанесения трех видов биоактивных покрытий: (а) ТКП Ti+ГА, (б) ТКП Ti+ГА1 и (в) ТКП Ti+ГА2.

Морфология наноструктурных биоактивных покрытий, полученных методом импульсного МПО на поверхности ТКП титана представлена на рисунке 56.



*Рис. 56 Морфология биоактивных покрытий, полученных методом импульсного МПО на поверхности ТКП Ti покрытия, при различных увеличениях: а - ТКП Ti+ГА1, б - ТСП Ti+ГКА.*

После извлечения имплантатов с частью кости были произведены сдвиговые испытания и анализ поверхности сдвига. Наиболее высокие значения средней сдвиговой прочности системы «костный блок – имплантат» достигнуты на образцах с плазменно напыленными покрытиями ТКП Ti+ГА2 после четырех недель вживления (табл. 29). Минимальная средняя сдвиговая прочность установлена на образцах имплантатов с ТКП Ti покрытием при том же сроке вживления. Имплантаты с ТКП Ti+ГА1 и с ТКП Ti+ГКА покрытиями имели промежуточные значения сдвиговой прочности (табл. 29).

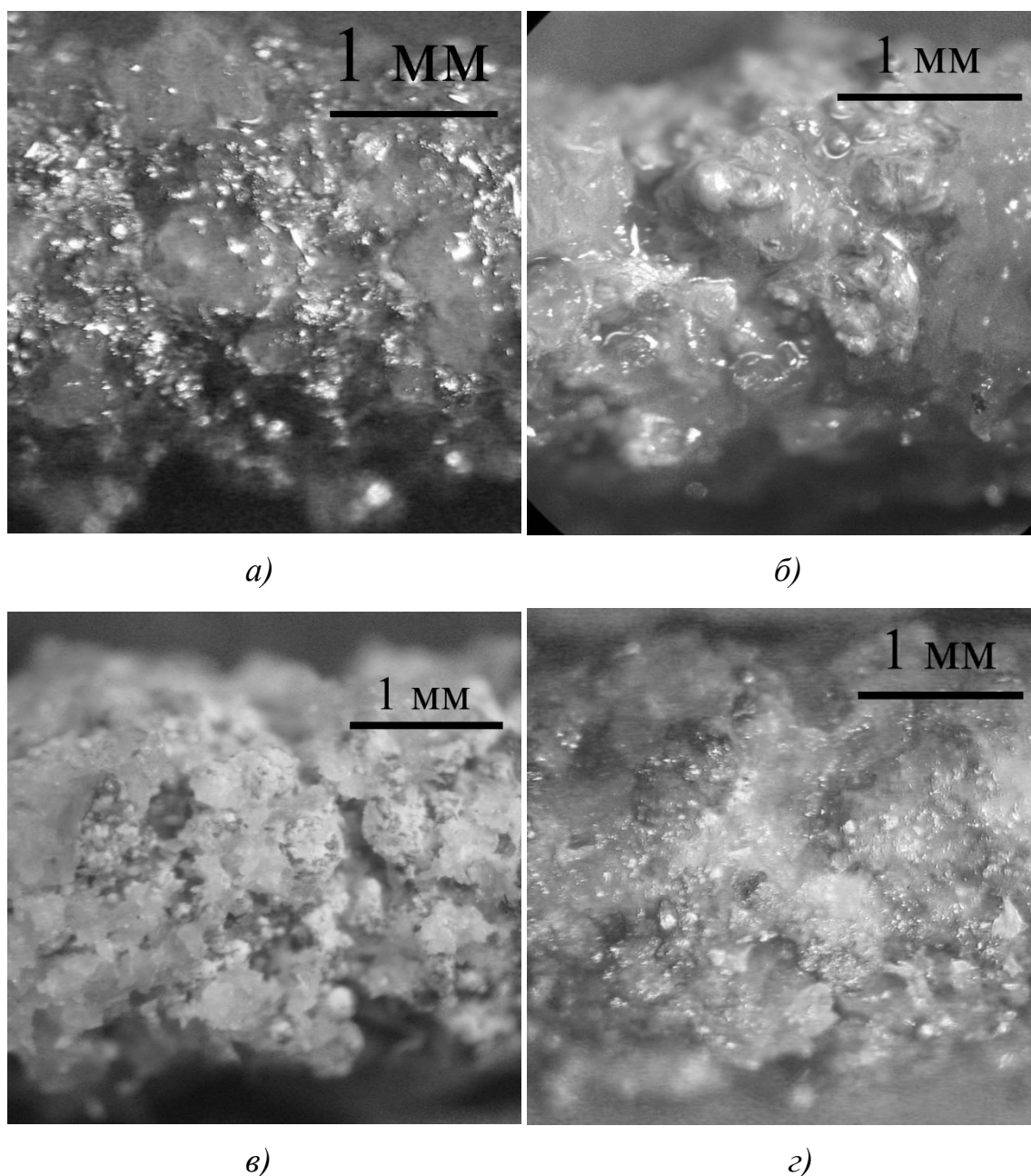


Рис. 57 Изготовление образца для сдвиговых испытаний: 1 – нижняя часть кондуктора, 2 – верхняя часть кондуктора, 3 - эпоксидная смола, 4 - имплантат, 5 - костный блок подрезался с двух торцов.

Средняя сдвиговая прочность имплантата с покрытием относительно костного блока через 4, 8 и 16 недель после вживления. **Таблица 29**

Вид покрытия	Способ нанесения Биоактивного слоя	Сдвиговая прочность после вживления, МПа		
		4 недели	8 недели	16 недели
ТКП Ti	- - -	3,18	3,53	4,25
ТКП Ti + ГА1	Микроплазменное оксидирование	3,89	3,49	4,80
ТКП Ti + ГКА	Микроплазменное оксидирование	4,73	4,31	4,81
ТКП Ti + ГА2	Плазменное напыление	6,19	5,63	4,25

Увеличение времени вживления имплантатов до 8 и 16 недель не приводит к существенным изменениям сдвиговой прочности ТКП Ti+ГА1 и ТКП Ti+ГКА покрытий. После 16 недель вживления сдвиговая прочность этих двух покрытий находится на одном уровне. Иначе изменялась при увеличении времени вживления до 16 недель сдвиговая прочность имплантатов с другими видами покрытий. На образцах с ТКП Ti покрытиями она постоянно повышалась, а для ТКП Ti+ГА2 покрытия происходило ее снижение. После 16 недель вживления сдвиговые прочности образцов с ТКП Ti и ТКП Ti+ГА2 покрытиями пришли к одному уровню, немногим более низкому, чем у образцов с покрытиями ТКП Ti+ГА1 и ТКП Ti+ГКА.



*Рис. 58 Имплантаты с четырьмя видами покрытий после 16 недель вживления: (а) ТКП Ti, (б) ТКП Ti+ГА1, (в) ТКП Ti+ГКА, (г) ТКП Ti+ГА2.*

Представляет интерес анализ поверхности покрытий с помощью бинокулярного микроскопа при 30-ти кратном увеличении до и после вживления в костную ткань. Все покрытия имеют характерные, присущие только им черты по структуре поверхности, как до, так и после вживления. ТКП Ti покрытие после извлечения из костного блока сохраняет металлический блеск (рис. 58, а).

До вживления покрытие ТКП Ti +ГА1 имело белый цвета, его наблюдали на 70% поверхности образца, на остальной площади его не видели, видимо из-за

его прозрачности (тонкое покрытие). Биоактивное ГА1 покрытие сохранилось на образцах и после 16 недель вживления (рис. 58, б). ТКП Тi +ГКА покрытие было в виде белых глобул, которые наблюдали и на исходных покрытиях, это покрытие более толстое, чем ТКП ГА1 (рис. 58, в). Покрытие ТКП+ГА2, напыленное плазмой, после вживления сохранило белый цвет, характерный для используемого ГА порошка и исходного покрытия, (рис. 58, г, и рис. 56, в). Толщину ГА2 покрытия 75-100 мкм подтвердили и при анализе поперечных шлифов (рис. 59).

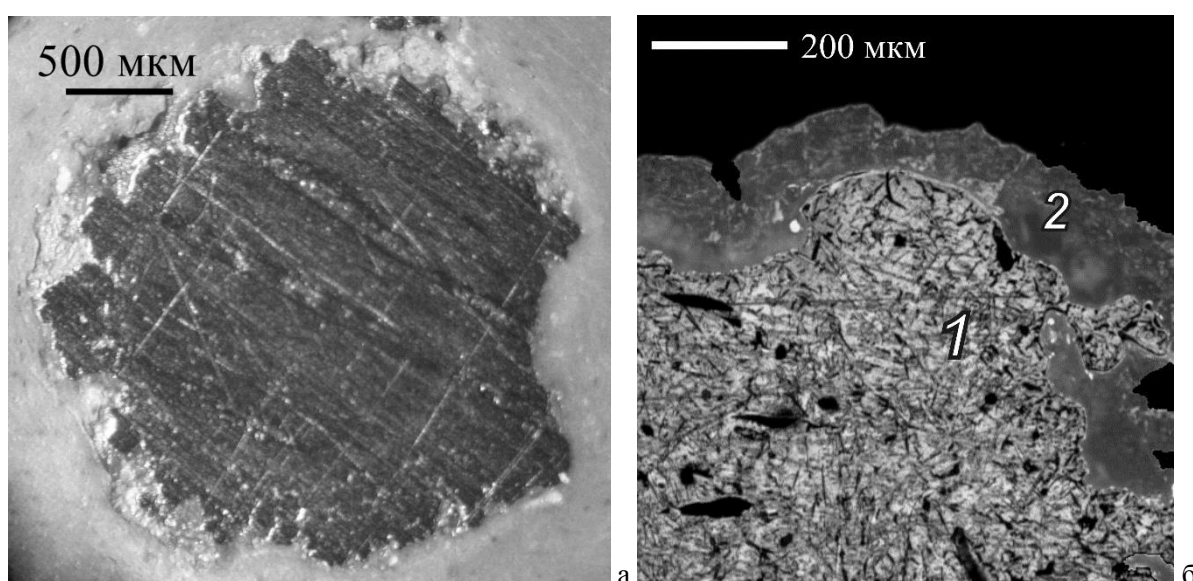


Рис. 59 Имплантаты с ТКП Тi+ГА2 покрытием после 16 недель вживления (а) – общий вид, (б) детализация покрытия: 1 - ТКП Тi покрытие, 2 – ГА покрытие.

После сдвиговых испытаний на поверхности ТКП Тi +ГА2 покрытий содержание органической ткани было близко к 100% независимо от времени вживления. На поверхности остальных покрытий наблюдали остатки ткани, чаще во впадинах. Для ТКП Тi +ГА1, ТКП Тi +ГКА покрытий остаточное содержание ткани на поверхности имплантата после 4 и 8 недель вживления и после сдвиговых испытаний было в пределах 20-45%. После 16-ти недель вживления содержание костной ткани было более 50%, максимальная величина занятой тканью поверхности равнялась 75%. На поверхности ТКП Тi покрытия процент новой ткани независимо от времени вживления, 4–16 недель, был

минимальным 15-35%. При анализе данных по содержанию ткани на поверхности покрытий следует учитывать, что содержание наблюдаемой ткани вероятно ниже, чем содержание ткани на поверхности покрытия до сдвиговых испытаний. Можно предположить, что при сдвиговых испытаниях поверхность разрушения в общем случае проходит как по границе «поверхность покрытия – новая ткань», так и по новой костной ткани. При анализе поверхности имплантатов в бинокляре после сдвиговых испытаний наиболее сложным было подтвердить наличие ГА покрытия на имплантатах с ТКП Ti +ГА2 покрытия на поверхностях без органической ткани. Из последних исследований известно, о том, что ГА после вживления приобретает «прозрачность». Такую прозрачность ГА покрытия мы наблюдали при определенных режимах непосредственно после плазменного напыления. Явление «прозрачности» может быть связано с уменьшением концентрации структурных дефектов в напыленном ГА или в ГА, которые находились в организме животного. В организме животного покрытие гидроксиапатит подвергается воздействию раствора, содержащего ионы Са, Р и гидроксильные группы, последние частично теряются при плазменном напылении. В результате такого воздействия в покрытиях происходит уменьшение концентрации структурных дефектов в фазах фосфата кальция. Это рабочая гипотеза. Для подтверждения присутствия ГА2 покрытия на поверхности имплантата выполнили анализ поперечного сечения образцов (рис. 58). Максимальная толщина покрытия гидроксиапатита после 4 недель вживления равна 100 мкм, а после 8 и 16 недель эта толщина уменьшилась до 75 мкм. Относительно высокая термодинамическая стабильность плазменнонапыленного покрытия гидроксиапатита объясняется выполненной гидротермической обработкой покрытия перед установкой имплантата в организм животных (содержание в покрытии ГА фазы после такой обработки 98%).



### **Выводы по главе**

Проведены исследования по вживлению имплантатов с покрытиями в сроки до 48 недель. Разработана методика изготовления образцов для определения сдвиговой прочности границы «покрытие - костная ткань». Для имплантата с ТКП Ti+HA покрытием максимальная сдвиговая прочность достигается после 16 недель вживления, 9,8 МПа. Для имплантата с ТКП Ti максимальная сдвиговая прочность достигается после 24 недель вживления, 7,7МПа. Плазменное ГА покрытие сохраняется после вживления.

### Заключение:

1. Установлено повышение сдвиговой прочности ТКП Ti покрытиями с пористостью 46% относительно Ti подложки после её абразивной обработки  $Al_2O_3$  до её максимального 252 МПа при ведении процесса плазменного напыления с тремя дуговыми разрядами, основной для формирования плазменного потока между катодом и анодом, дуговой разряд между катодом и проволока и дуговой несамостоятельный разряд между катодом и подложкой. Процесс реализован и при дополнительной обработке подложки стеклянными шариками перед напылением Ti покрытия. Такое ведение процесса напыления ТКП Ti покрытия сопровождается повышением температуры Ti подложки до 550°C, протеканием диффузии с участием кислорода и повышением микротвердости границу раздела с 1,86 ГПа до 8 ГПа.

2. Температуры Ti подложки, 20°C или 550°C, определяют структуру, фазовый состав и равновесность плазменного ГА покрытия. Повышение температуры подложки приводит: к изменению фазового состав с 71,6% ГА, 16,7%  $\alpha$ -ТСР, 10,4% ТТСР до 73% ГА, 22,8% ТТСР, к повышению размера кристаллитов с 21 до 36 нм ГА фазы, и к отсутствию локального теплового эффекта при температуре 720°C при ДСК исследованиях. Гидротермическая обработка ГА покрытий повышает содержание ГА фазы до 98%.

3. Экспериментальное значение микротвердости границы раздела ГА покрытие – Ti подложка с предварительным нагревом до 550°C достигает 3,07 ГПа и соответствует расчетному значению границы 3,02 ГПа подсчитанному по правилу смесей, микротвердости Ti 3,02 ГПа, и ГА покрытия, 3,01 ГПа, около границы. Такие результаты по установлению прочной границы объясняются протеканием химического взаимодействием между ГА и Ti и взаимными диффузионными потоками Ti, Ca и O уже на стадии напыления, что установлено в исследованиях с использованием ОЖЕ - скопии.

4. Максимальное значение сдвиговой прочности,  $92,6 \pm 10,1$  МПа получили для образца «покрытие ТКП Ti+ГА – пластмасса» толщиной с толщиной ГА покрытия 80 мкм.

5. Проведены исследования по вживлению имплантатов с покрытиями в сроки до 48 недель. Для имплантата с ТКП Ti+НА покрытием максимальная сдвиговая прочность достигается после 16 недель вживления, 9,8 МПа. Для имплантата с ТКП Ti максимальная сдвиговая прочность достигается после 24 недель вживления, 7,7 МПа. Плазменное ГА покрытие сохраняется при вживлении.

6. Реализация научных разработок выполнена при формировании ТКП Ti покрытий на реальных тазобедренных имплантатах и ТКП бронзовых покрытий на образцах для интенсификации теплообмена при смене агрегатного состояния хладагента.

7. На основе разработанной технологии плазменного напыления композиционного ТКП Ti+НА покрытия изготовлена роботизированная установка с последовательным напылением Ti и ГА покрытий.

### Список литературы:

1. Berndt C. C. et al. A review of hydroxyapatite coatings manufactured by thermal spray // *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials*. – Springer Berlin Heidelberg, 2014. – С. 267-329.
2. K.A. Gross, W. Walsh, and E. Swarts Analysis of Retrieved Hydroxyapatite-Coated Hip Prostheses // *Journal of Thermal Spray Technology* Volume 13(2) June 2004 190—199.
3. Robert B. Heimann Plasma-Sprayed Hydroxylapatite-Based Coatings: Chemical, Mechanical, Microstructural, and Biomedical Properties // *Journal of Thermal Spray Technology*. Volume 25(5) June 2016—827
4. Sergey V. Dorozhkin. Review Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*. 55 (2015) 272–326.
5. Dong, Z. L., Khor, K. A., Quek, C. H., White, T. J., & Cheang, P. (2003). TEM and STEM analysis on heattreated and in vitro plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al -4V composite coatings // *Biomaterials*, 24(1), 97-105.
6. Alphons J. Tonino, Michel Th`erin, Christina Doyle Hydroxyapatite-coated femoral stems histology and histomorphometry around five components retrieved at post mortem // *J. Bone Joint Surg [Br]* 1999; 81-B:148-54.
7. V. Borsari, M. Fini, G. Giavaresi, M. Tschon, R. Chiesa, L. Chiusoli, A. Salito, L. Rimondini, R. Giardino. Comparative in vivo evaluation of porous and dense duplex titanium and hydroxyapatite coating with high roughnesses in different implantation environments // *J Biomed. Mater. Res*. 2009. v. 89A. p. 550–560.
8. Bart A.J.A. van Oirschot, Rhandy M. Eman, Pamela Habibovic, Sander C.G. Leeuwenburgh, Zeinab Tahmasebi, Harrie Weinans, Jacqueline Alblas, Gert J. Meijer, John A. Jansen, Jeroen J.J.P. van den Beucken, Osteophilic properties of bone implant surface modifications in a cassette model on a decorticated goat spinal transverse process // *Acta Biomaterialia* 37 (2016) 195–205

9. Pamela Habibovica, Jiaping Lia, Chantal M. van der Valkb, Gert Meijerc, Pierre Layrolled, Clemens A. van Blitterswijk, Klaas de Groota. Biological performance of uncoated and octacalcium phosphate-coated Ti6Al4V // *Biomaterials* 26 (2005) 23–36.

10. Pamela Habibovic, Tara M. Sees, Mirella A. van den Doel, Clemens A. van Blitterswijk, Klaas de Groot. Osteoinduction by biomaterials—Physicochemical and structural influences // *J Biomed Mater Res* 77A: 747–762, 2006

11. Den Braber E. T. et al. Quantitative analysis of fibroblast morphology on microgrooved surfaces with various groove and ridge dimensions // *Biomaterials*. – 1996. – T. 17. – №. 21. – C. 2037-2044.

12. Bryan G. Beutel, Natalie R. Danna, Rodrigo Granato, Estevam A. Bonfante, Charles Marin, Nick Tovar, Marcelo Suzuki, Paulo G. Coelho Implant design and its effects on osseointegration over time within cortical and trabecular bone // *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* Volume 104, Issue 6 August 2016 Pages 1091–1097.

13. Sun L. et al. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2001. – T. 58. – №. 5. – C. 570-592.

14. Stephenson PK, Freeman MA, Revell PA, Germain J, Tuke M, Pirie CJ. The effect of hydroxyapatite coating on ingrowth of bone into cavities in an implant. // *J Arthroplasty* 1991; 6: 51–58

15. Y. Wang, K.A. Khor, and P. Cheang Thermal Spraying of Functionally Graded Calcium Phosphate Coatings for Biomedical Implants // *Journal of Thermal Spray Technology* V. 7(1) March 1998 50-57

16. Cizek J., Khor K. A. Role of in-flight temperature and velocity of powder particles on plasma sprayed hydroxyapatite coating characteristics // *Surface and coatings technology*. – 2012. – V. 206. – №. 8. – pp. 2181-2191.

17. Imane Demnati, David Grossin, Christèle Combes, Christian Rey. Plasma-Sprayed Apatite Coatings: Review of Physical-Chemical Characteristics and Their Biological Consequences // *Journal of Medical and Biological Engineering*, 2014, vol. 34 (n1), pp. 1-7.

18. Oliver Gauthier, Jean Michel Bouler, Eric Aguado, Paul Pilet, Guy Daculsi. Macroporous biphasic calcium phosphate ceramics: influence of macropore diameter and macroporosity percentage on bone ingrowth // *Biomaterials*. 1998, v. 19, №1-3, p. 133-139.

19. Toshiyuki Kawai, Mitsuru Takemoto, Shunsuke Fujibayashi, Masashi Tanaka, Haruhiko Akiyama, Takashi Nakamura, Shuichi Matsuda. Comparison between alkali heat treatment and sprayed hydroxyapatite coating on thermally-sprayed rough Ti surface in rabbit model: Effects on bone-bonding ability and osteoconductivity // *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater*, 103B: 1069-1081, 2015.

20. K.A. Khor, P. Cheang, Characterization of plasma sprayed hydroxyapatite powders and coatings, in: C.C. Berndt, T.F. Bernecki (Eds.) // *Thermal Spray Coatings: Research, Design and Applications*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA 1993, pp. 347-352.

21. K. A. Gross, C. C. Berndt. Thermal processing of hydroxyapatite for coating production // *J Biomed Mater Res*, 39, 580-587, 1998.

22. Y.C. Yang, C.Y. Yang, Mechanical and histological evaluation of a plasma sprayed hydroxyapatite coating on a titanium bond coat // *Ceram. Int.* 39 (2013) 6509-6516.

23. R. McPHERSON, N. GANE. Structural characterization of plasma-sprayed hydroxylapatite coatings // *J. Mater. Sci. Med.* 6 (1995) 327-334

24. Heimann R. B. Characterization of as-plasma-sprayed and incubated hydroxyapatite coatings with high resolution techniques // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. – 2009. – T. 40. – №. 1-2. – C. 23-30.

25. Feng C. F. et al. Phase transformations in plasma sprayed hydroxyapatite coatings // *Scripta materialia*. – 2000. – T. 42. – №. 1. – C. 103-109.

26. V.F. Shamray, V.P. Sirotinkin, I.V. Smirnov, V.I. Kalita, A.Yu. Fedotov, S.M. Barinov, V.S. Komlev. Structure of the hydroxyapatite plasma-sprayed coatings deposited on preheated titanium substrates // *Ceramics International* 43 (2017) 9105–9109.

27. R.B. Heimann, R. Wirth, Formation and transformation of amorphous calcium phosphates on titanium alloy surfaces during atmospheric plasma spraying and their subsequent in vitro performance // *Biomaterials* 27 (2006) 823–831.

28. Jie Weng, Xiaoguang Liu, Xingdong Zhang, and Klaas de Groot Integrity and thermal decomposition of apatite in coatings influenced by underlying titanium during plasma spraying and post-heat-treatment // *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 30, 5-11 (1996).

29. S. Dyshlovenkoa, L. Pawlowskia, P. Roussela, D. Muranob, Le Maguera Relationship between plasma spray operational parameters and microstructure of hydroxyapatite coatings and powder particles sprayed into water // *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 3845– 3855.

30. S. Dyshlovenkoa, L. Pawlowskia, B. Pateyronb, I. Smurovc, J.H. Hardingd. Modelling of plasma particle interactions and coating growth for plasma spraying of hydroxyapatite // *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 3757 – 3769.

31. Y.S. Tian, X.L. Qian, M.Q. Chen. Effect of saturated steam treatment on the crystallinity of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings // *Surface & Coatings Technology* 266 (2015) 38–41.

32. Ning Cao, Jianwen Dong, Qiangxiu Wang, Quansheng Ma, Feng Wang, Huaying Chen, Chengqian Xue, Musen Li. Plasma-sprayed hydroxyapatite coating on carbon/carbon composite scaffolds for bone tissue engineering and related tests in vivo // *J Biomed Mater Res* 92A: 1019–1027, 2010.

33. Liu D. M., Chou H. M., Wu J. D. Plasma-sprayed hydroxyapatite coating: effect of different calcium phosphate ceramics // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 1994. – T. 5. – №. 3. – C. 147-153.
34. Karlis A. Gross, Volfgangs Gross, and Christopher C. Berndt. Thermal Analysis of Amorphous Phases in Hydroxyapatite Coatings // *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [1] 106–12 (1998)
35. Yang C. Y. et al. In vitro and in vivo biological responses of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings with posthydrothermal treatment // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2007. – T. 83. – №. 2. – C. 263-271.
36. Sahar Vahabzadeh, Mangal Roy, Amit Bandyopadhyay, Susmita Bose. Phase stability and biological property evaluation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings for orthopedic and dental applications // *Acta Biomaterialia* 17 (2015) 47–55.
37. Fauchais P. L., Heberlein J. V. R., Boulos M. I. Thermal spray fundamentals: from powder to part. – Springer Science & Business Media, 2014.
38. Harris D. H. Overview of problems surrounding the plasma spraying of hydroxyapatite coatings // *Thermal spray research and applications. Proceedings of the Third NTSC. Long Beach, CA, USA*. – 1990. – C. 419-423.
39. Graßmann O., Heimann R. B. Compositional and microstructural changes of engineered plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrates during incubation in protein-free simulated body fluid // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2000. – T. 53. – №. 6. – C. 685-693.
40. Kweh S. W. K., Khor K. A., Cheang P. Plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coatings with flame-spheroidized feedstock: microstructure and mechanical properties // *Biomaterials*. – 2000. – T. 21. – №. 12. – C. 1223-1234.
41. Lugscheider E. et al. Production of biocompatible coatings by atmospheric plasma spraying // *Materials Science and Engineering: A*. – 1991. – T. 139. – C. 45-48.
42. S. Saber-Samandari, K. Alamara, S. Saber-Samandari, Calcium phosphate coatings: morphology micro-structure and mechanical properties // *Ceram. Int.* 40 (2014) 563–572.



43. Vincent Guipont, Michel Jeandin, Sebastien Bansard, Khiam Aik Khor, Mariette Nivard, Laurent Berthe, Jean-Paul Cuq-Lelandais, Michel Boustie. Bond strength determination of hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrates using the Laser Shock Adhesion Test (LASAT) // *J Biomed Mater Res Part A* 95A 1096–1104 2010.
44. Oh K. T., Park Y.S., Plasma-sprayed coating of hydroxylapatite on super austenitic stainless steels // *Surface and Coatings Technology*. 1998, v.110. p. 4-12.
45. Heimann R. B. et al. Biomimetic processes during in vitro leaching of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings for endoprosthetic applications // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. – 2001. – T. 32. – №. 12. – C. 913-921.
46. Gross KA, Berndt CC, Herman H (1998) Amorphous phase formation in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings // *J Biomed Mater Res* 39(3):407–414
47. Alan M. Smith, Jennifer Z. Paxton, Yi-Pei Hung, Martin J. Hadley, James Bowen, Richard L. Williams, Liam M. Grover. Nanoscale crystallinity modulates cell proliferation on plasma sprayed surfaces // *Materials Science and Engineering C* 48 (2015) 5–10
48. Krzysztof Haberko, Mirosław M. Bucko, Jadwiga Brzezinska-Miecznik, Maria Haberko, Włodzimierz Mozgawa, Tomasz Panz, Anna Pyda, Jerzy Zarebski. Natural hydroxyapatite—its behaviour during heat treatment // *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 537–542.
49. Weidong Tong, Zongjian Yang, Xingdong Zhang, Aiping Yang, Jiaming Feng, Yang Cao, Jiyong Chen. Studies on diffusion maximum in x-ray diffraction patterns of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings // *J Biomed Mater Res*, 40, 407–413, 1998.
50. D. Eanes, J. D. Termine, and M. U. Nysten. An Electron Microscopic Study of the Formation of Amorphous Calcium Phosphate and Its Transformation to Crystalline Apatite // *Calcified tissue research*. – 1973. – T. 12. – №. 1. – C. 143-158.

51. E. I. SUVOROVA. P. A. BUFFAT Electron diffraction from micro- and nanoparticles of Hydroxyapatite // *Journal of Microscopy*, Vol. 196, Pt 1, October 1999, pp. 46-58.

52. Andre McDonald, Christian Moreau, Sanjeev Chandra. Thermal contact resistance between plasma-sprayed particles and flat surfaces // *International Journal of Heat and Mass Transfer* 50 (2007) 1737–1749.

53. Jic Weng. Integrity and thermal decomposition of apatites in coatings influenced by underlying titanium during plasma spraying and post – heat – treatment // *J. Biomed. Mater. Res.*, 1996, v.30, № 5, p. 5

54. X. Bai, S. Sandukas, M.R. Appleford, J.L. Ong, A. Rabiei, Deposition and investigation of functionally graded calcium phosphate coatings on titanium // *Acta Biomater.* 5 (2009) 3563–3572.

55. Jiyong Chen. The effect of atmosphere for a phase transition of plasma spraying HA coatings during the thermal treatment. // *J. Biomed. mater. Res.* 1997, v.34, №1, p. 15-20.

56. Y. Wang, K.A. Khor, and P. Cheang Thermal Spraying of Functionally Graded Calcium Phosphate Coatings for Biomedical Implants. *Journal of Thermal Spray Technology* V. 7(1) March 1998 50-57

57. Miho Nakamura, Akiko Nagai, Yumi Tanaka, Yasutaka Sekijima, Kimihiro Yamashita. Polarized hydroxyapatite promotes spread and motility of osteoblastic cells // *J Biomed Mater Res* 92A: 783–790, 2010

58. Weng J, Liu Q, Wolke JG, Zhang X, de Groot K (1997) Formation and characteristics of the apatite layer on plasma-sprayed hydroxyapatite coatings in simulated body fluid // *Biomaterials* 18:1027–1035.

59. K.A. Khor, H. Li, P. Cheang, S.Y. Boey, In vitro behavior of HVOF sprayed calcium phosphate splats and coatings // *Biomaterials* 24 (2003) 723–735

60. Masahiro Yamada, Makoto Shiota, Yasuo Yamashita, Shohei Kasugai. Histological and Histomorphometrical Comparative Study of the Degradation and Osteoconductive Characteristics of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Tricalcium Phosphate in Block Grafts // J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater 82B: 139–148, 2007

61. Matthias W. Laschke, Kristina Witt, Tim Pohlemann, Michael D. Menger. Injectable nanocrystalline hydroxyapatite paste for bone substitution: In vivo analysis of biocompatibility and vascularization. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. 2007. Volume 82B, Issue 2 , Pages 494 - 505

62. Lei Zhang, Yasunori Ayukawa, Racquel Z. LeGeros, Shigeki Matsuya, Kiyoshi Koyano, Kunio Ishikawa. Tissue–response to calcium-bonded titanium surface // J Biomed Mater Res Part A 95A 33–39 2010.

63. Clemens J.A.M., Klein C.P.A. Vriesde R.C., Rozig P.M., de Groot K. Healing of large (2mm) gaps around calcium phosphate-coated bone implants: A study in goats with a follow- up 6 months. J. Biomed. Mater. Res. 1998, v. 40, №3, p. 341-349.

64. Markus L. R. Schwarz, Markus Kowarsch, Steffen Rose, Kristianna Becker, Tamara Lenz, Lutz Jani. Effect of surface roughness, porosity, and a resorbable calcium phosphate coating on osseointegration of titanium in a minipig model // J Biomed Mater Res 89A: 667–678, 2009

65. Mouzin Oliver, Soballe Kjeld, Bechtold Joan E. Loading Improves Anchorage of Hydroxyapatite Implants More than Titanium Implants // J Biomed Mater Res (Appl Biomater). 2001, v. 58, № 1, p. 61-68.

66. Ginest L., Gineste M., Ranz X., Ellefterion A., Guilhem A., Rouguet N., Frayssinet P. Degradation of Hydroxylapatite, Fluorapatite, and Fluorhydroxyapatite Coatings of Dental Implants in Dogs // J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.) 1999, v. 48, p. 224-234.

67. Dorr LD, Wan Z, Song M, Ranawat A. Bilateral total hip arthroplasty comparing hydroxyapatite coating to porouscoated fixation // J Arthroplasty 1998;13:729 –736.

68. Shigeru Nishiguchi, Shunsuke Fujibayashi, Hyun-Min Kim, Tadashi Kokubo, Takashi Nakamura. Biology of alkali- and heat-treated titanium implants // J. Biomed Mater Res. 2003, 67A, p. 26–35.

69. Makoto Hirao, Kazuomi Sugamoto, Noriyuki Tamai, Kunihiro Oka, Hideki Yoshikawa, Yusuke Mori, Takatomo Sasaki. Macro-structural effect of metal surfaces treated using computer-assisted yttrium-aluminum-garnet laser scanning on bone–implant fixation. J Biomed Mater Res 73A: 213–222, 2005

70. Ma W. et al. Histological evaluation and surface componential analysis of modified micro-arc oxidation-treated titanium implants //Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2008. – T. 86. – №. 1. – C. 162-169.

71. Hench L. L. Bioceramics: from concept to clinic //Journal of the american ceramic society. – 1991. – T. 74. – №. 7. – C. 1487-1510.

72. Hong Lin, Hengchang Xu, Xingdong Zhang, Klaas de Groot. Tensile Test of Interface Between Bone and Plasma-sprayed HA Coating -Titanium Implant // J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater). 1998, v.43, № 2, p. 113-122.

73. Klein C. P. A. T. et al. Plasma-sprayed coatings of tetracalciumphosphate, hydroxyl-apatite, and  $\alpha$ -TCP on titanium alloy: An interface study //Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 1991. – T. 25. – №. 1. – C. 53-65.

74. Weichang Xue, Shunyan Tao, Xuanyong Liu, XueBin Zheng, Chuanxian Ding. In vivo evaluation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings having different crystallinity // Biomaterials 25 (2004) 415–421

75. Overgaard S, Bromose U, Lind M, Bünger C, Søballe K (1999) The influence of crystallinity of the hydroxyapatite coating on the fixation of implants // Bone & Joint Journal. – 1999. – T. 81. – №. 4. – C. 725-731.

76. Alontseva, D., Ghassemieh, E., Voinarovych, S., Kyslytsia, O., Polovetskyi, Y., Prokhorenkova, N., & Kadyroldina, A. (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.  
<https://doi.org/10.1595/205651320X15737283268284>.

77. Civantos, A., Domínguez, C., Pino, R. J., Setti, G., Pavón, J. J., Martínez-Campos, E., ... & Torres, Y. (2019). Designing bioactive porous titanium interfaces to balance mechanical properties and in vitro cells behavior towards increased osseointegration. *Surface and Coatings Technology*, 368, 162-174.

78. Cizek, J., & Matejcek, J. (2018). Medicine meets thermal spray technology: A review of patents. *Journal of Thermal Spray Technology*, 27(8), 1251-1279.

79. Sola, A., Bellucci, D., & Cannillo, V. (2016). Functionally graded materials for orthopedic applications—an update on design and manufacturing. *Biotechnology advances*, 34(5), 504-531. doi:10.1016/j.biotechadv.2015.12.013

80. Ke, D., Vu, A. A., Bandyopadhyay, A., & Bose, S. (2019). Compositionally graded doped hydroxyapatite coating on titanium using laser and plasma spray deposition for bone implants. *Acta biomaterialia*, 84, 414-423. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.11.041>

81. Civantos, A., Beltrán, A. M., Domínguez-Trujillo, C., Garvi, M. D., Lebrato, J., Rodríguez-Ortiz, J. A., ... & Torres, Y. (2019). Balancing porosity and mechanical properties of titanium samples to favor cellular growth against bacteria. *Metals*, 9(10), 1039. <https://doi.org/10.3390/met9101039>

82. Alontseva, D. L., Ghassemieh, E., Voinarovych, S., Russakova, A., Kyslytsia, O., Polovetskyi, Y., & Toxanbayeva, A. (2020). Characterisation of the microplasma spraying of biocompatible coating of titanium. *Journal of microscopy*, 279(3), 148-157. <https://doi.org/10.1111/jmi.12849>.

83. Gkomoza, P., Lampropoulos, G. S., Vardavoulias, M., Pantelis, D. I., Karakizis, P. N., & Sarafoglou, C. (2019). Microstructural investigation of porous titanium coatings, produced by thermal spraying techniques, using plasma atomization and hydride-dehydride powders, for orthopedic implants. *Surface and Coatings Technology*, 357, 947-956. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.072>

84. Kuo, T. Y., Chin, W. H., Chien, C. S., & Hsieh, Y. H. (2019). Mechanical and biological properties of graded porous tantalum coatings deposited on titanium alloy implants by vacuum plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 372, 399-409. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.05.003>.

85. В.И. Калита, А.Г. Гнедовец, Д.М. Комлев Формирование пористости при плазменном напылении *Физика и химия обработки материалов* 2006, №6, с.26-31

86. The shear strength of three-dimensional capillary-porous titanium coatings for intraosseous implants. V.I. Kalita, D.I. Komlev, V.S. Komlev, A.A. Radyuk. *Materials Science and Engineering C* 60 (2016), pp. 255–259.

87. Structure and Mechanical Properties of Three-Dimensional Capillary-Porous Titanium Coatings on Intraosteal Implants. V. I. Kalita, D. I. Komlev, and A. A. Radyuk. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, Vol. 7, No. 4, pp. 536–541.

88. А. И. Мамаев, В. А. Мамаева, В. И. Калита, Д. И. Комлев, А. А. Радюк, А. Ю. Иванников, А. Б. Михайлова, А. С. Баикин, М. А. Севостьянов, Н. А. Амельченко, Сдвиговая прочность системы цилиндрический титановый имплантат – пластмасса // *Перспективные материалы*, 2018, №2, с.25-35,

89. A.I. Mamayev, V. A. Mamayeva, V. I. Kalita, D. I. Komlev, A. A. Radyuk, A. Yu. Ivannikov, A. B. Mikhaylova, A. S. Baikin, M. A. Sevostyanov, and N. A. Amel'chenko. Shear Strength of the Cylindrical Titanium Implant–Plastic System. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2018, Vol. 9, No. 5, pp. 855–860.

90. Kalita, V.I., Komlev, D.I., Radyuk, A.A., Ivannikov, A.Y., Alpatov, A.V., Komlev, V.S., Mamonov, V.I., Sevostyanov, M.A., Baikin, A.S. Shear strength of a three-dimensional capillary-porous titanium coating for biomedical applications //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2018.

91. Калита, В. И., Комлев, Д. И., Радюк, А. А., Алпатов, А. В., Комлев, В. С., Мамонов, В. И. Структура и механические свойства трехмерного капиллярно-пористого титанового покрытия //Металлы – 2021. – Т. 2021. – №. 1. – С. 29-36.

92. Kalita, V. I., Komlev, D. I., Radyuk, A. A., Alpatov, A. V., Komlev, V. S., & Mamonov, V. I. Structure and Mechanical Properties of a Three-Dimensional Capillary Porous Titanium Coating //Russian Metallurgy (Metally). – 2021. – Т. 2021. – №. 1. – С. 25-31.

93. В.Н. Соколов, М.С. Чернов, В.И. Калита, Д.И. Комлев, А.А.Радюк, Структура и пористость плазменных покрытий // Физика и химия обработки материалов, 2020, № 5, с. 33-43, DOI: 10.30791/0015-3214-2020-5-33-43

94. Суртаев А. С., Павленко А. Н., Калита В. И., Кузнецов Д. В., Комлев Д. И., Радюк А. А., Иванников А. Ю. Влияние трехмерных капиллярно-пористых покрытий на теплообмен при кипении жидкости // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т.42(8). – С. 1 - 9. Импакт-фактор РИНЦ 2014 0,753

95. Surtaev, A.S., Pavlenko, A.N., Kalita, V.I., Kuznetsov, D.V., Komlev, D.I., Radyuk, A.A., and Ivannikov, A.Y., The Influence of Three-Dimensional Capillary-Porous Coatings on Heat Transfer at Liquid Boiling, Tech. Phys. Lett., 2016, vol. 42, no. 4, pp. 391–394.

96. A.S. Surtaev, A.N. Pavlenko, D.V. Kuznetsov, V.I. Kalita, D.I. Komlev, A. Yu. Ivannikov, A.A. Radyuk. Heat transfer and crisis phenomena at pool boiling of liquid nitrogen on the surfaces with capillary-porous coatings International Journal of Heat and Mass Transfer 108 (2017) 146–155.

97. Н. Павленко, А. Н. Цой, А. С. Суртаева, Д. В. Кузнецов, В. И. Калита, Д. И. Комлев, А. Ю. Иванников, А. А. Радюк, Экспериментальное исследование повторного смачивания перегретой пластины со структурированным капиллярно-пористым покрытием стекающей пленкой жидкости //Теплофизика высоких температур. – 2018. – Т. 56. – №. 3. – р.р. 424-430. DOI: 10.7868/S0040364418030158(ИФ РИНЦ – 1,649)

98. Pavlenko A. N., Tsoi A. N., Surtaev A. S., Kuznetsov D. V., Kalita V. I., Komlev D. I., Ivannikov A. Yu., Radyak A. A. Experimental study of rewetting of a superheated plate with structured capillary-porous coating by flowing liquid film //High Temperature. – 2018. – Т. 56. – №. 3. – С. 404-409. DOI: 10.1134/S0018151X18030173

99. Surtaev, A., Kuznetsov, D., Serdyukov, V., Pavlenko, A., Kalita, V., Komlev, D., Ivannikov, A., Radyuk, A. Structured capillary-porous coatings for enhancement of heat transfer at pool boiling // Applied Thermal Engineering, 2018, 133, pp. 532-542. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2018.01.051 Impact Factor: 3.634 (квартиль Q1)

100. D. V. Kuznetsov, A N Pavlenko, A N Chernyavskiy and A A Radyuk. Study of the effect of three-dimensional capillary-porous coatings with various microstructural parameters on heat transfer and critical heat flux at pool boiling of nitrogen. Journal of Physics: Conference Series. 1677 (2020) 012089. doi:10.1088/1742-6596/1677/1/012089.

101. Features of Heat Transfer during Pool Boiling of Nitrogen on Surfaces with Capillary-Porous Coatings of Various Thicknesses D. V. Kuznetsov, A.N.Pavlenko, A.A.Radyuk, D. I.Komlev, and V. I. Kalita. Journal of Engineering Thermophysics, 2020, Vol. 29, No. 3, pp. 375–387. c\_ Pleiades Publishing, Ltd., 2020.



102. Калита, В. И., Радюк, А. А., Комлев, Д. И., Комлев, В. С., Шамрай, В. Ф., Михайлова, А. Б., Соколов, В. Н., Чернов, М. С., Чуева, Т. Р., Гамурар, Н. В. Структура и фазовый состав плазменных покрытий гидроксиапатита //Перспективные материалы. – 2021. – №. 4. – С. 26-36.

103. Komlev, D. I., Kalita, V. I., Radiuk, A. A., Ivannikov, A. Y., & Baikin, A. S. Adhesion of Hydroxyapatite Plasma Coatings //Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – Т. 12. – №. 2. – С. 416-420.

104. Kalita, V. I., Komlev, D. I., Radyuk, A. A., Komlev, V. S., Shamrai, V. F., Sirotinkin, V. P., & Fedotov, A. Y. Influence of Substrate Temperature and Hydrothermal Treatment on the Phase Composition of Plasma-Sprayed Phosphate Coatings //Inorganic Materials. – 2021. – Т. 57. – №. 6. – С. 598-602.

105. Калита, В. И., Комлев, Д. И., Радюк, А. А., Комлев, В. С., Шамрай, В. Ф., Сиротинкин, В. П., & Федотов, А. Ю. Зависимость фазового состава фосфатных плазменных покрытий от температуры подложки и гидротермической обработки //Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – №. 6. – С. 627-631.

106. Т. Р. Чуева, Н. В. Гамурар, В. И. Калита, Д. И. Комлев, А. А. Радюк, В. С. Комлев, А. Ю. Тетерина, В. Ф. Шамрай, А. Б. Михайлова. Влияние температуры титановой подложки на фазовый состав плазменного покрытия гидроксиапатита. Перспективные материалы 2021 № 8 33-43 DOI: 10.30791/1028-978X-2021-8-33-43.

107. Kalita, V. I., Komlev, D. I., Radyuk, A. A., Komlev, V. S., Shamray, V. F., Mikhailova, A. B., Sokolov, V. N., Chernov, M. S., Chueva, T. R. & Gamurar N. V. Structure and Phase Composition of Hydroxyapatite Plasma Coating // Inorganic Materials: Applied Research, 2021, Vol. 12, No. 5, pp. 1236–1242.

108. Д. И. Комлев, В. И. Калита, А. А. Радюк, А. Ю. Иванников, А. С. Баикин, Адгезия плазменных покрытий гидроксиапатита // Перспективные материалы 2020 № 11, с. 26-33, DOI: 10.30791/1028-978X-2020-11-26-33

109. Inna V. Fadeeva, Vasiliy I. Kalita, Dmitry I. Komlev, Alexei A. Radiuk, Alexander S. Fomin, Galina A. Davidova, Nadezhda K. Fursova, Fadis F. Murzakhanov, Marat R. Gafurov, Marco Fosca, Iulian V. Antoniac, Sergey M. Barinov, Julietta V. Rau, In Vitro Properties of Manganese-Substituted Tricalcium Phosphate Coatings for Titanium Biomedical Implants Deposited by Arc Plasma //Materials, 2020, Vol. 13, No. 19, p.p. 4411, DOI:10.3390/ma13194411.

110. Kalita, V. I., Komlev, D. I., Gnedovets, A. G., & Radyuk, A. A. Experimental shear strength study of a composite material: A cylindrical titanium implant simulator with flanges and plastic //Materialia. – 2021. – Т. 16. – С. 101097.

111. В. И. КАЛИТА, Д. И. КОМЛЕВ, В. С. КОМЛЕВ, А. Ю. ФЕДОТОВ, А. А. РАДЮК. Покрyтия на основе гидроксипатита для внутрикостных имплантатов, Материаловедение № 10, 2015. с. 42-48.

112. Hydroxyapatite-Based Coatings for Intraosteal Implants. V. I. Kalita, D. I. Komlev, V. S. Komlev, A. Yu. Fedotov, and A. A. Radyuk. Inorganic Materials: Applied Research, 2016, Vol. 7, No. 4, pp. 486–492.

113. С.М.Баринов, А.Ю.Иванников, В.И.Калита, Д.И.Комлев, В.С.Комлев, А.А.Радюк, И.В.Смирнов, А.Ю.Федотов, (2017) Композиционные покрытия на основе низкотемпературных фосфатов кальция для внутрикостных имплантатов, Материаловедение, (6), 36-38.

114. Соколов, В. Н., Разгулина, О. В., Чернов, М. С., Мамаева, В. А., Мамаев, А. И., Калита, В. И., Комлев, Д. И., Радюк, А. А. Макро- и микропористость трехмерных капиллярно-пористых композиционных покрытий //Физика и химия обработки материалов – 2021. - № 3 - С. 49-59

115. Sokolov, V. N., Chernov, M. S., Kalita, V. I., Komlev, D. I., & Radyuk, A. A. The Structure and Porosity of Plasma Coatings //Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – Т. 12. – №. 3. – С. 718-726.

116. Cizek J., Khor K. A. Role of in-flight temperature and velocity of powder particles on plasma sprayed hydroxyapatite coating characteristics //Surface and coatings technology. – 2012. – V. 206. – №. 8. – pp. 2181-2191

117. K. A. Gross, C. C. Berndt. Thermal processing of hydroxyapatite for coating production. J Biomed Mater Res, 39, 580–587, 1998.

118. R. McPHERSON, N. GANE. Structural characterization of plasma-sprayed hydroxylapatite coatings. J. Mater. Sci. Med.6 (1995) 327-334

119. Karlis A. Gross, Volfgangs Gross, and Christopher C. Berndt. Thermal Analysis of Amorphous Phases in Hydroxyapatite Coatings. J. Am. Ceram. Soc., 81 [1] 106–12 (1998)].

120. В.И. калита, В.Н. Соколов, В.А. Парамонов. Трехмерные капиллярно-пористые покрытия / Химия и физика обработки материалов 2000, №4 с. 55-61.

121. Граница раздела покрытия гидроксипатита с титановой подложкой. В.И. Калита, А.А. Радюк, Д.И. Комлев, А.Ю. Иванников, В.С. Комлев, К.Ю. Демин. Физика и химия обработки материалов 2016, №5, с.27-35.

122. Сдвиговая прочность композиционных покрытий титан – гидроксипатит для внутрикостных имплантатов. В. И. Калита, Д. И. Комлев, А. Ю. Иванников, А. А. Радюк, В. С. Комлев, В. И. Мамонов, М. А. Севастьянов, А. С. Баикин. Перспективные материалы 2016 № 10, с.37-47.

123. Kalita, V. I., Komlev, D. I., Ivannikov, A. Y., Radyuk, A. A., Komlev, V. S., Mamonov, V. I., ... & Baikin, A. S. (2017). The shear strength of Ti–HA composite coatings for intraosseous implants. Inorganic Materials: Applied Research, 8(2), 296-304.

124. Kalita, V. I., Radyuk, A. A., Komlev, D. I., Ivannikov, A. Y., Komlev, V. S., & Demin, K. Y. (2017). The boundary between the hydroxyapatite coating and titanium substrate. Inorganic Materials: Applied Research, 8(3), 444-451.

125. Structure and Shear Strength of Implants with Plasma Coatings. V. I. Kalita, A. I. Mamaev, V. A. Mamaeva, D. A. Malanin, D. I. Komlev, A. G. Gnedovets, V. V.

Novochadov, V. S. Komlev, A. A. Radyuk. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, Vol. 7, No. 3, pp. 376–387.

126. Kalita, V. I., Malanin, D. A., Mamaev, A. I., Mamaeva, V. A., Novochadov, V. V., Komlev, D. I., Komlev, V. S., Radyuk, A. A. 3D bioactive coatings with a new type of porous ridge/cavity structure // *Materialia*. – 2021. – T. 15. – C. 101018.

**Исполнитель**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук  
 ОКАТО 45293558000  
 ОКПО 02698772  
 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49  
 ИНН – 7736045483, КПП - 773601001,  
 ГУ Банка России по ЦФО//УФК по г. Москве  
 г. Москва  
 Казначейский счет (поле 17)  
 03214643000000017300  
 Единый казначейский счет (поле 15)  
 40102810545370000003  
 БИК 044525988,  
 Получатель УФК по г.Москве (ИМЕТ РАН л/с  
 20736Ц37110)

**Заказчик**

ООО «Эндосервис»  
 630068, Новосибирская обл., Новосибирск г,  
 Одоевского ул., д.3, кв. 21.  
 ИНН 7710448329  
 КПП 540901001  
 Р/С 40702810722000000139 в ВТБ 24 (ЗАО)  
 г. Москва  
 К/С 3010180100000000716  
 БИК 044525716

**АКТ № 11, б**

сдачи-приемки выполненных работ  
 по договору № **ИМЕТ-02.01.19-В** «09» января 2019 г.  
 составлен «29» января 2021 г.

Наименование темы:	«Напыление пористого титанового покрытия на медицинские имплантаты».
Номер партии:	11, б
Наименование этапа:	Нанесение пористого титанового покрытия на имплантаты тазобедренного сустава.

Мы, нижеподписавшиеся, **ИСПОЛНИТЕЛЬ** в лице директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) **В.С. Комлева**, с одной стороны, и **ЗАКАЗЧИК**, в лице заместителя управляющего по маркетингу и сбыту ООО «Эндосервис» Уханова Сергея Владимировича, действующего на основании Доверенности 1/21 от 28.01.2021 года, с другой стороны, составили настоящий акт о том, что работы, выполненные при напылении партии № **11, б** удовлетворяют условиям договора, технического задания, календарного плана.

**Краткое описание выполненных работ:**

Произведено напыление трехмерного капиллярно - пористого титанового покрытия **на 55 штук имплантатов «чаша».**

Покрывтия соответствуют ТЗ Договора:

- толщина покрытия 0,5-0,8 мм;
- пористость покрытия 38-52 %;

- сдвиговая прочность покрытия на образцах свидетелях не менее 70 МПа;
- на поверхности покрытия нет крупных капель.

Цена по договору за напыление покрытия **55 штуки имплантатов «чаша»:**  
143055 руб. (сто сорок три тысячи пятьдесят пять рублей) 00 копеек.

Общая сумма, перечисленная за истекший период 2021 г., составляет  
**0 (Ноль) рублей.**

Сумма аванса, перечисленная за выполненную работу, составляет  
**0 (Ноль) рублей.**

Следует к перечислению: 143055 руб. (сто сорок три тысячи пятьдесят пять рублей)  
00 копеек.

Работу сдал:  
От Исполнителя  
Директор ИМЕТ РАН,  
чл. - корр. РАН, д.т.н.

**В.С. Комлев**

М.П.

Работу принял:  
От Заказчика  
Заместитель управляющего по  
доверенности  
ООО «Эндосервис»

**С.В. Уханов**

М.П.

