

На правах рукописи



Попова Анастасия Александровна

**ПОЛУЧЕНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫЕ ИМПЛАНТЫ
ИЗ ПОРОШКОВЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ СОСТАВА:
ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ – НИКЕЛИД ТИТАНА**

Специальность 05.16.06 – порошковая металлургия
и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова»

Научный руководитель: кандидат технических наук, старший научный сотрудник **Яковлев Владимир Иванович**

Официальные оппоненты: **Корчагин Михаил Алексеевич**, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук г. Новосибирск, лаборатория химического материаловедения, старший научный сотрудник

Сурменева Мария Александровна, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский Томский политехнический университет г. Томск, Центр технологий физико-технического института, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский государственный технический университет», г. Новосибирск

Защита состоится 14 апреля 2016 года в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.099.19 на базе Сибирского федерального университета по адресу: 660041, г. Красноярск, проспект Свободный, 82, стр. 6, ауд. 3-17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Сибирского федерального университета <http://www.sfu-kras.ru>

Автореферат разослан 11 марта 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Карпов Игорь Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В современной медицинской практике для исправления дефектов костной основы или замены поврежденных участков ткани используются имплантаты из титана и титановых сплавов. Но, применение имплантов со значительным различием физико-химических и механических свойств сплава и костной ткани, вызывает активное отторжение у организма и осложнения в лечении. Для уменьшения отрицательного влияния этих факторов необходимо создать между костью и имплантатом переходную зону, которая наряду с прочной связью с материалом имплантата должна иметь приемлемую для организма макро и микроструктуру. Такая зона должна быть получена в виде покрытия, имеющего определенную пористость, развитую морфологию, что требуется для эффективной приживляемости имплантатов (Параскевич В.Л., 2002; Робустова Т.Г., 2003). Предполагается, что состав этого покрытия должен максимально совпадать с составом натуральной кости или быть способным имитировать костную ткань на своей поверхности. Наиболее распространенным решением этой проблемы является нанесение биоактивных кальций-фосфатных покрытий. В настоящее время в качестве биоактивного материала для покрытий применяют, главным образом, гидроксиапатит (ГА). Улучшение совместимости имплантатов с покрытиями может обеспечиваться благодаря приближению их фазово-структурного состояния и свойств к параметрам костной ткани. При создании биосовместимых покрытий особое внимание уделяется формированию определенного рельефа (шероховатости) на поверхности имплантата. Имплантационные материалы нового поколения должны так же обладать высокой твердостью и прочностью на сжатие и растяжение, превосходными износ- и коррозионной стойкостями, низким модулем упругости, а также биосовместимостью.

В настоящее время идет поиск новых технологических решений создания биосовместимой шероховатой поверхности на имплантатах, обеспечивающей надежную интеграцию имплантата в костной ткани, так как существующие технологии не удовлетворяют в полной мере современным медицинским требованиям.

Эта проблема решается применением различных методов формирования покрытий, таких как плазменное напыление, метод микродугового оксидирования, электрофорез, золь-гель или шликерный метод, биомиметический метод, метод распылительной сушки, магнетронное распыление, ВЧ-магнетронное распыление, а также детонационно-газовый метод. Однако низкие прочность, трещиностойкость и стойкость к ударным нагрузкам ограничивают его применение для имплантатов, работающих под нагрузкой.

Одним из решений проблемы получения нового поколения имплантатов, работающих под нагрузкой, является нанесение на их поверхность покрытий с многофункциональными свойствами. Несмотря на многочисленные исследования в этой области, на сегодня нет четкого представления о том, какими параметрами должна обладать идеальная поверхность имплантата. При разработке новых покрытий необходима их полная аттестация (исследования морфологии, шероховатости, фазового состава и т.д.).

Первые работы с применением метода детонационно-газового напыления (ДГН) порошка ГА показали, что он имеет хорошие перспективы использования в области биосовместимых покрытий, но требуется проведение целого комплекса исследований напыления материалов. Задача создания прочных биосовместимых покрытий может быть решена введением в состав порошковой смеси из гидроксиапатита кальция сверхэластичного материала, облада-

ющего высокой биохимической и биомеханической совместимостью. В данной работе, в качестве такого материала, используется никелид титана. Высокая пористость имплантов никелида титана (80-90%) способствует хорошему врастанию твердых и мягких тканей организма. В то же время, введение в композит никелида титана позволяет получить класс материалов, обладающих высокими механическими характеристиками.

В связи с вышеизложенным, данная работа по разработке композитов на основе гидроксипатита кальция и исследованию свойств кальций-фосфатного биосовместимого детонационного покрытия является актуальной.

Работа выполнена в рамках:

- проекта РФФИ № 08-08-99135р,
- гранта РФФИ по направлению «Мобильность молодых ученых», раздел «Технические науки», открытый конкурс Лот № 1, 2010-1.4-204-001 тема «Исследование тонкой структуры, рентгенофазовый и спектральный анализ детонационных биосовместимых покрытий из гидроксипатита кальция»,
- г/к № 14.740.12.0853 от 22 апреля 2011 г., контракт заключен в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы тема лота: «Проведение поисковых научно-исследовательских работ в целях развития общероссийской мобильности в области физики и астрономии».

Цель работы – получение биосовместимых детонационных покрытий на титановые медицинские импланты из кальций-фосфатных интерметаллидных механокомпозитов и исследование свойств полученных покрытий.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Установить закономерности влияния времени механоактивации и состава исходных порошковых смесей на изменение кристаллитов композита и величины микронапряжений в них.

2. Установить влияние соотношения компонентов в механокомпозите на адгезионную прочность нанесенного покрытия.

3. Разработать методику нанесения детонационных кальций-фосфатных покрытий: определить скорости частиц порошка механокомпозита в детонационной струе, определить дистанцию нанесения (напыления) механокомпозита, а также соотношение газов рабочих детонирующих смесей.

4. Исследовать структуру, фазовый состав и свойства детонационных покрытий из композиционных материалов на основе гидроксипатита кальция.

5. Сформулировать рекомендации по нанесению композиционных биопокрытий, полученных методом детонационно-газового напыления.

Научная новизна

1. Экспериментально установлена зависимость величины микронапряжений и изменений размеров кристаллита композита от процентного содержания интерметаллида и времени активации компонентов. При варьировании времени механической активации в интервале от 3 до 30 минут выяснено, что до 15 минут предварительной активации, происходит рост напряженного состояния кристаллической решетки, размеры кристаллитов композита уменьшаются. С увеличением времени механоактивации до 30 минут существенных изменений в размере кристаллитов композитов не наблюдается, а уровень микронапряжений растет.

2. Разработана методика нанесения композиционных покрытий на титановую основу детонационно-газовым способом. Для этого выявлена зависимость скорости частиц в детонационной струе от состава напыляемого меха-

нокомпозита и соотношения рабочих газов. Определены экспериментальные значения скорости частиц механокомпозита в потоке ДГН.

3. Получены детонационные покрытия состава: гидроксиапатит кальция – никелид титана. Установлено влияние соотношения компонентов в композите на адгезионную прочность нанесенного покрытия. В случае содержания в механокомпозите никелида титана 50% (масс.) происходит рост прочности сцепления покрытия с основой в 2,27 раза в сравнении с детонационным покрытием из чистого гидроксиапатита кальция.

Научная новизна подтверждается выдачей патента РФ на изобретение.

Теоретическая и практическая значимость работы

Получен механокомпозит состава гидроксиапатит – никелид титана для дальнейшего нанесения на медицинские импланты.

Разработана технологическая схема детонационно-газового напыления порошкового композита гидроксиапатит-интерметаллид на имплант, позволяющая без дополнительной обработки изделия применять его в медицинской практике.

Получены кальций-фосфатные композиционные покрытия из порошковых механокомпозитов состава: гидроксиапатит кальция – никелид титана, позволяющие увеличить адгезионную прочность в 2,27 раза в сравнении с аналогичным покрытием из чистого гидроксиапатита кальция.

Результаты работы позволяют рекомендовать данный способ нанесения покрытия и материал для дальнейшего изучения и применения в имплантологии.

Методология и методы исследования

Экспериментальные исследования по теме диссертации выполнялись с использованием современных методов и аналитического оборудования (оптический микроскоп Carl Zeiss Axio Observer Z1m, растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 50 XVP, дифрактометр, ДРОН-6), технологического оборудования, лабораторных установок и соответствующих методик проведения экспериментов, дающих адекватные результаты. Механическую активацию порошковых смесей осуществляли с использованием планетарной шаровой мельницы АГО-2С. Напыление выполняли с использованием детонационно-газовой установки «Катунь-М»

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методика получения механокомпозитов гидроксиапатит – никелид титана, представляющие собой слоистые композиционные материалы .

2. Методика нанесения кальций-фосфатных покрытий на детонационно-газовой установке на титановые образцы.

3. Экспериментальные результаты исследований морфологии, микроструктуры, фазового состава, физико-механических характеристик покрытий на титановых основах, полученных методом детонационно-газового напыления.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность и обоснованность экспериментальных данных, полученных в диссертационной работе, обеспечивается проведением исследований с использованием современного аналитического и технологического оборудования, применением комплексных методов исследования структуры материалов, их механических свойств и биологических свойств, а также применением статистических методов обработки результатов экспериментов.

Основные положения и результаты работы докладывались на: Международном семинаре Ninth Israeli-Russian bi-national workshop 2010 (Belokuriha 2010 г.), Международной научной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения — 2010» (Волгоград, 2010 г.), Школе-

семинаре «Современные технологии оптической микроскопии в материаловедении» (Новосибирск 2011 г.), Традиционном XIX международном научно-техническом семинаре «Высокие технологии в машиностроении» - Интерпартнер - 2011 (Алушта 2011 г.), Международном форуме по нанотехнологиям (Москва: 2011 г. - 2012 г.), 10-ой, 11-ой Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе» (Новосибирск 2012 г., 2013 г.), XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» СТТ- 2012 (Томск 2012 г.), I Всероссийском конгрессе молодых ученых (Санкт-Петербург, 2012 г.), 5-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, 2012 г.), IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь» (Барнаул, 2012 – 2015 г.г.), На IV - VI Ярмарках инноваций Алтайский край (2012 - 2014 г.г.), Международной молодежной конференции «Инновации в машиностроении» (Юрга, 2012), Выставке инновационных проектов молодых ученых и изобретателей АлтГТУ им. И.И. Ползунова (Усть-Каменогорск, 2012), XIX национальной конференции по использованию синхротронного излучения Всероссийская молодежная конференция «Использование синхротронного излучения» (Новосибирск, 2012), Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» IV Ставеровские чтения (Красноярск, Бийск, респ. Алтай, 2012), III, VI Международной научно-практической конференции «Инновации в машиностроении» (Барнаул, 2012, 2014), VI научно-технической интернет-конференции с международным участием «Новые материалы, неразрушающий контроль и наукоемкие технологии в машиностроении: материалы» (Тюмень, 2012), the IV International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, 2013, the XIV International scientific conference «New technologies and achievements in metallurgy, materials engineering and production engineering» (Czestochowa, 2013 – 2014 г.г.), 11-й Всероссийской научно-практич. конф. Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном (Новосибирск, 2013), на VII научно-технической конференции молодых ученых и специалистов Сварка и родственные технологии: материалы (Киев, 2013, 2015).

Публикации Основное содержание работы отражено в 40 работах, в том числе 7 статей в российских рецензируемых научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ (из них 2 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых индексируются в Scopus и Web of Science), 5 статей в научных журналах, 27 публикаций в сборниках Международных и Российских конференций, получен 1 патент Российской Федерации. В автореферате приведен список из 30 основных публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 разделов, заключения, списка литературы, приложения. Работа изложена на 132 страницах основного текста, включая 53 рисунка, 25 таблиц. Список литературы состоит из 148 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели, показана научная новизна и ее практическая значимость, обозначены основные этапы исследования.

В первой главе представлен аналитический обзор исследований, связанных с применением материалов на основе фосфатов кальция. Приведен обзор различных биосовместимых покрытий, наносимых на поверхность металлических имплантантов. Отмечено, что, несмотря на разнообразие используемых покрытий, ни одно из них не обладает совокупностью необходимых механических, химических и биологических свойств, что ограничивает их применение в медицинской практике и требует поиска новых покрытий для имплантантов. Показано преимущество титана для изготовления имплантантов перед другими восстановительными материалами, как по его биосовместимости с живым организмом, так и физическим свойствам. Биоактивности (способности прорастания костной тканью) имплантантов можно добиться благодаря покрытиям из биоактивной керамики. Основу таких покрытий составляет, как правило, гидроксиапатит: биологический, получаемый из костей крупного рогатого скота, или синтетический гидроксиапатит. Рассмотрены различные методы нанесения биосовместимых покрытий на поверхности имплантантов.

Сформулирована проблема по характеристикам поверхности и нанесению биопокрытий на основе гидроксиапатита на титановые имплантаты. В соответствии с результатами проведенного литературного обзора сформулирована цель и определены задачи исследования

Во второй главе описываются материалы, оборудование для получения слоистого композита и нанесения покрытий, методы исследований.

В экспериментальных исследованиях в качестве материала использовалась порошковая смесь состава $\text{ГА} + \text{TiNi}$. Средний размер частиц биологического порошка гидроксиапатита кальция составляет 150-300 мкм, средний размер частиц порошка никелида титана марки ПН55Т45 – 50-100 мкм.

Для получения слоистого композита состоящего из $\text{ГА} + \text{TiNi}$ был использован метод механоактивационной обработки (МА) как эффективный способ получения композиционных материалов. Предварительную механическую активацию (МА) исходных смесей $\text{ГА} + \text{TiNi}$ в соотношении 50/50 и 70/30 (масс.%,) проводили в планетарной шаровой мельнице АГО–2 с водяным охлаждением. Время механоактивации выбрано исходя из анализа литературных источников и составило 3, 7, 15 и 30 мин.

В качестве подложки для напыления использовались титановые пластины (ВТ-1.0) размером 20×20×3 мм. Поверхность титановых пластин предварительно обрабатывали воздушно-абразивной смесью на пескоструйной установке. Качество обработки определялось визуально по степени матовости поверхности.

Для нанесения композиционных покрытий на титановую основу использовалась установка детонационно-газового напыления (ДГН) порошковых материалов «Катунь-М». Толщину напыляемого слоя измеряли через 50 циклов напыления на каждый образец. Напыление заканчивалось при достижении покрытия 150 мкм.

Исследование морфологии поверхности осуществлялось на оптическом микроскопе Carl Zeiss AxioObserver Z1m. Спектральный анализ проводился на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50, снабженном микроанализатором EDS X-Act (Oxford Instruments) с Si-drift детектором. Топография поверхности кальций-фосфатных покрытий производилась на опти-

ческом интерферометре Zygo NewView™ 7300. Исследования фазового состава и структурных параметров механоактивированных композитов проводились методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре рентгеновском общего назначения ДРОН-6. Испытания на отрыв проводили на машине Instron.

Третья глава посвящена формированию гидроксиапатитовых композиционных покрытий на титане методом детонационно-газового напыления.

Для получения механокомпозитов были использованы порошки никелида титана и гидроксиапатита кальция, которые смешивали в соотношениях 50ГА +50 масс., %(30 об.,%) TiNi и 70ГА +30 масс., %(15 об., %) TiNi.

Изначально образец представляет собой простую механическую смесь порошков ГА и TiNi, что подтверждают узкие дифракционные отражения, соответствующие этим фазам (рис.1а, в). На стадии механоактивационной обработки порошковой смеси до 3 мин. МА происходит перемешивание и диспергирование компонентов. После 3 мин. механической активации наблюдается значительное уширение и уменьшение интенсивности дифрак-

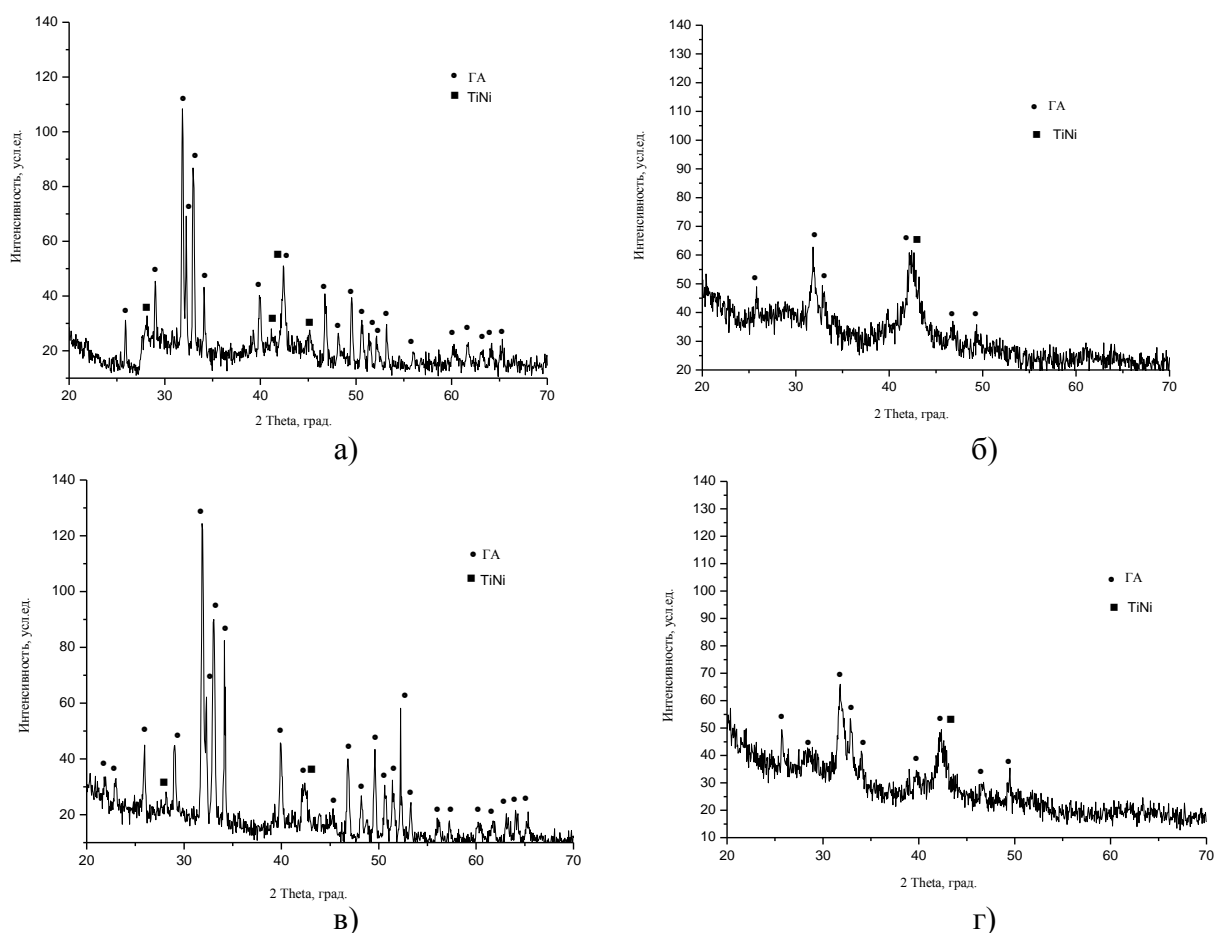


Рисунок 1 - Дифрактограммы порошковой смеси состава 50ГА+50TiNi и 70ГА+30 TiNi: (а) - исходная порошковая смесь 50/50; (б) - 15 мин. МА 50/50 (в) - исходная порошковая смесь 70/30; (г) - 15 мин. МА 70/30

ционных максимумов отражений гидроксиапатита и интерметаллида, свидетельствующие об увеличении неравновесных дефектов в продукте размола и уменьшении размеров кристаллитов с переходом в нанокристаллическое состояние. При увеличении времени МА до 15 мин. дифракционные отражения интерметаллида практически исчезают, наблюдается переход TiNi в рентге-

ноаморфное состояние. Дополнительные соединения в процессе механической активации не образуются (рис. 1 б, г).

Исследование профиля дифракционных максимумов ГА позволило рассчитать влияние времени МА на структурные характеристики гидроксиапатита и механокомпозитов – размеры кристаллитов исследуемых порошковых смесей и уровень микронапряжений в них. Установлено, что размеры кристаллитов ГА уменьшаются с увеличением времени МА с 168,580 нм до 31,115 нм (рис.4 а). Размеры кристаллитов механокомпозитов состава: 50ГА +50 TiNi (масс., %) и 70ГА +30 TiNi (масс., %) так же уменьшаются.

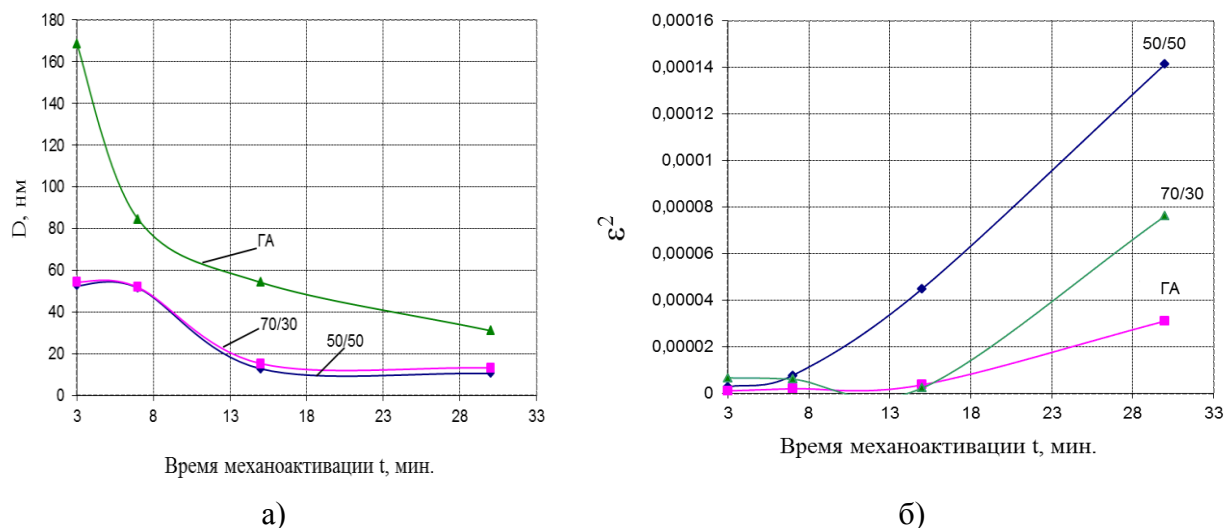
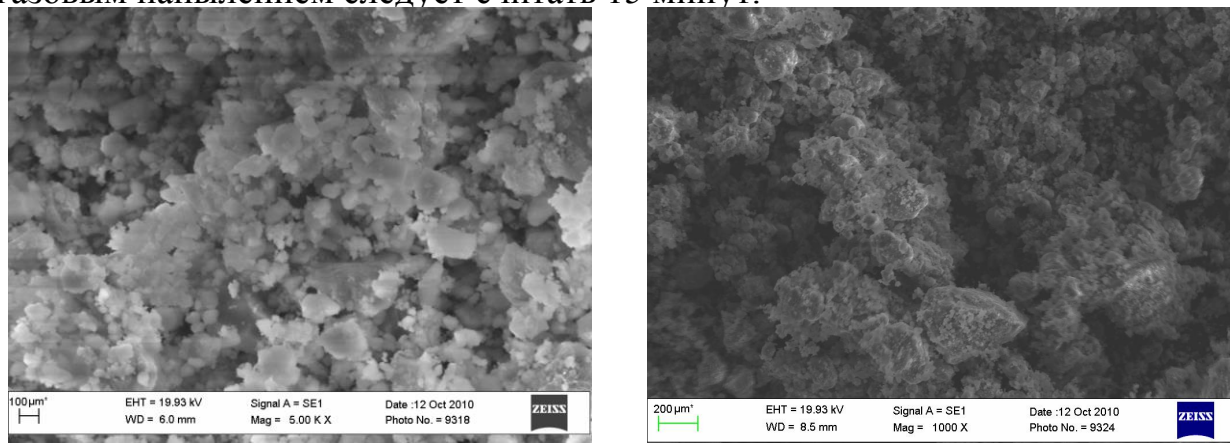


Рисунок 4 – Зависимости структурно-напряженного состояния композитов от времени механоактивации: а – размеры кристаллитов чистого ГА и композитов на основе ГА, б - уровень микронапряжений чистого ГА и композитов на основе ГА

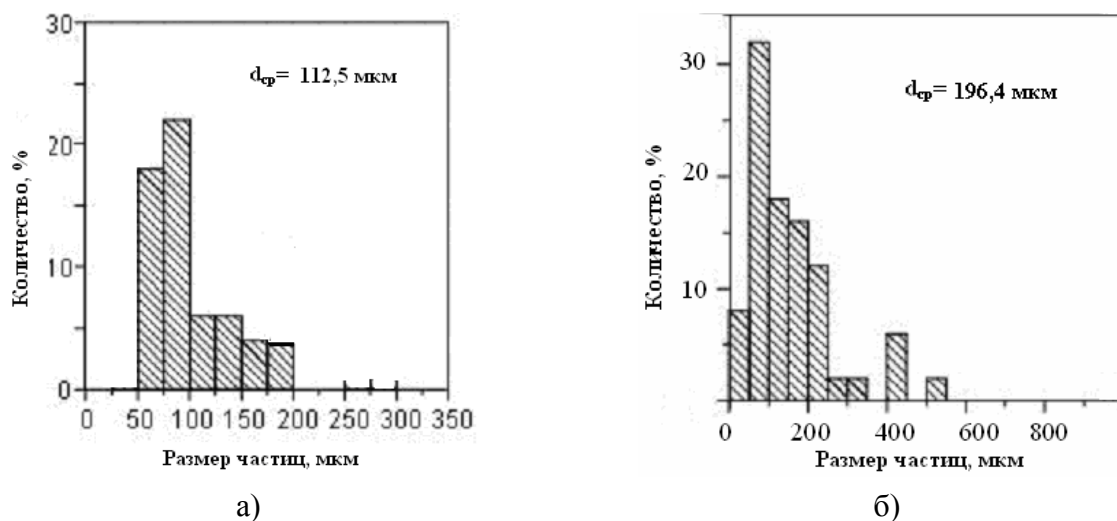
Увеличение содержания в исходной порошковой смеси второго компонента TiNi влияет на размеры кристаллитов композита в сторону уменьшения (рис. 4 а). Одновременно происходит рост напряженного состояния кристаллов решетки (рис. 4 б) как ГА, так и механокомпозитов. Это обусловлено возрастанием степени несовершенства структуры, увеличением протяженностей межзеренных границ и удельной поверхности частиц, где и концентрируются основные дефекты кристаллической структуры. Анализируя зависимости структурно-напряженного состояния композитов можно прийти к выводу о том, что после 15 мин. МА размер кристаллов решетки механокомпозитов стабилизируется, а уровень микронапряжений продолжает расти.

На рисунке 2 приведены РЭМ-изображения механокомпозитов 50ГА+50TiNi (масс.,%) при 15 и 30 мин. МА. При 15 мин. МА частицы механокомпозита ГА и TiNi конгломерируются в укрупненные образования. Основная доля частиц попадает в диапазон 50-100 мкм (рис.3а), средний размер частиц механокомпозита – 112,5 мкм. При более длительном времени МА (30 мин.) происходит значительное укрупнение конгломератов (рис. 2 б), средний размер частиц составляет 196,4 мкм.(рис. 3 б). Механокомпозит столь больших размерных групп (более 200 мкм) не рекомендуется использовать в процессе детонационно-газового напыления по технологическим требованиям. Для смеси состава 70ГА+30TiNi (масс.,%) так же происходит укрупнение частиц в конгломераты при длительном (более 15 мин.) времени МА. Поэтому наиболее рациональным временем активации смесей:

50ГА+50TiNi (масс.,%) и 70ГА+30TiNi (масс.,%) перед детонационно-газовым напылением следует считать 15 минут.



а) б)
Рисунок 2 – РЭМ-изображения механоактивированной смеси ГА/TiNi
а – 50ГА+50TiNi (масс.,%) время механоактивации – 15 мин,
б – 50ГА+50TiNi (масс.,%) время механоактивации – 30 мин



а) б)
Рисунок 3 – Гистограммы распределения частиц механокомпозита по размерам:
а – 50ГА+50TiNi (масс.,%) время механоактивации – 15 мин,
б – 50ГА+50TiNi (масс.,%) время механоактивации – 30 мин

Одним из важных параметров детонационно-газового напыления является не только размер напыляемого порошка, но и скорость потока частиц во время напыления. Она зависит как от процентного соотношения рабочих газов, так и от состава напыляемого материала. Для ДГН механокомпозита ГА+TiNi значения скорости полета частиц должны быть максимально возможными, чтобы обеспечить необходимую адгезионную прочность покрытия с основной.

Изменение режимов детонационного напыления производилось регулировкой подачи пропанобутановой смеси (при постоянном расходе кислорода) по двум фиксированным точкам: 50 ед., 65 ед. (измерительным прибором являлся ротаметр РМ 2.5), что соответствует 150л/час, 200л/час.

Для определения скорости частиц механокомпозита ГА+TiNi в струе потока в зависимости от режимов напыления анализировались «смазы» (или «треки частиц») на цифровом изображении потока, полученного при скоростной регистрации его самосвечения. Зная масштаб изображения, по длине

треков частиц и времени экспозиции $T_{\text{нак}}=160$ мкс, определялась скорость частиц в потоке. На рисунке 5 приводится пример изображения треков частиц потока с рассчитанной скоростью.

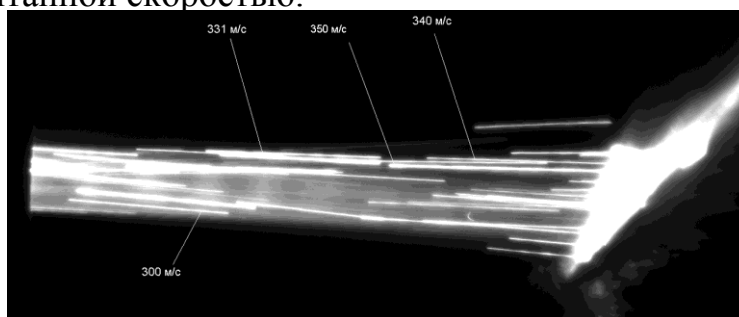
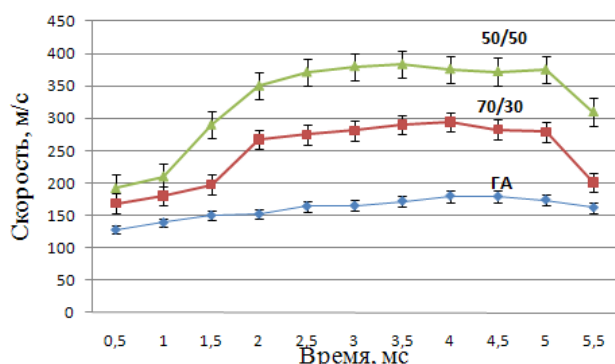
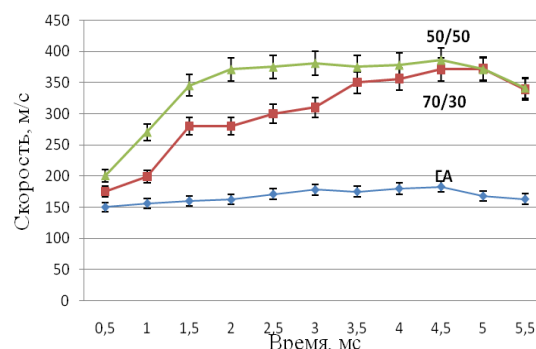


Рисунок 5 - Изображения треков частиц 50ГА+50TiNi (масс., %) ($T_{\text{нак}}=160$ мкс, $T_k=5$ мс)

На рисунке 6 приведены значения средней скорости частиц механокомпозиата в потоке ДГН по времени цикла напыления для режимов: кислород/пропан 70/50 и кислород/пропан 70/65. Каждая точка рассчитывалась как среднее значение по трем – пяти трекам на изображении. Из графика (рис. 6) видно, что в начале цикла напыления скорости механокомпозиатов возрастают до 180-200 м/с при $T_k=1$ мс для разных соотношений рабочих газов. При T_k от 2 до 4,5 мс практически сохраняют свои значения в пределах 280-380 м/с и после $T_k=4,5$ мс в конце цикла напыления – убывают.



а)



б)

Рисунок 6 - Экспериментальные значения скоростей частиц в потоке ДГН:
а – при режиме напыления кислород/пропан 70/50;
б - при режиме напыления кислород/пропан 70/65

По результатам обработки экспериментальных данных получена зависимость скорости частиц детонационного потока от напыляемого материала частиц и соотношения рабочих газов (рис. 7).

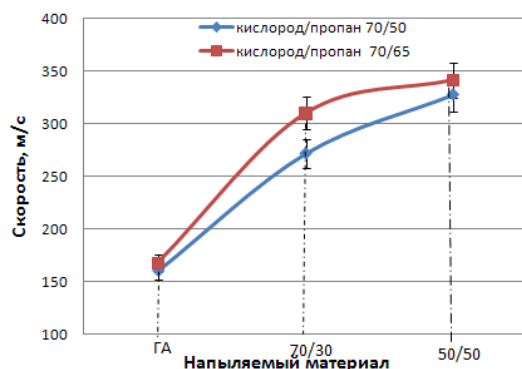


Рисунок 7 - Зависимость скорости частиц от состава напыляемого механокомпозиата и соотношения реагирующих газов

Средняя скорость частиц механокомпозиата ГА+TiNi на наиболее рациональном режиме напыления (кислород 70 ед., пропан 65 ед.) составила 341,4 м/с для состава 50ГА+50TiNi и 304,0 м/с для состава 70ГА+30TiNi.

Были проведены дополнительные исследования по влиянию режимов напыления на толщину получаемого покрытия. Рекомендуемая толщина напыляемого покрытия, исходя из анализа литературных источников, составляет 70-120 мкм. Толщину напыляемого слоя замеряли через 50 циклов напыления на каждый образец.

Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость толщины покрытия от режима напыления и состава исходного порошка

№	Показания ротаметра по пропану, ед	Толщина напыляемого покрытия, мкм		
		Чистый ГА	50ГА+50TiNi (масс.,%)	70ГА+30TiNi (масс.,%)
1	50	30	50	150
2	65	80	100	120

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод что, для всех типов покрытий наиболее рациональный режим напыления по параметру толщины является режим №2.

Для выбранного рационального режима напыления (70/65 ед.) была проведена серия экспериментов по определению оптимального расстояние от среза ствола до подложки. В качестве критерия также выбрана толщина получаемого покрытия. Было выбрано три значения расстояния от среза ствола до подложки 5 см, 7 см, 10 см. Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Оптимальное расстояние от среза ствола установки до подложки

№	Расстояние до подложки, см	Толщина напыляемого покрытия, мкм		
		Чистый ГА	50ГА+50TiNi (масс.,%)	70ГА+30TiNi (масс.,%)
1	5	50	50	80
2	7	100	100	150
3	10	70	90	120

Из полученных экспериментальных данных видно, что оптимальным расстояние от среза ствола до подложки для всех исследуемых составов напыляемого порошка является расстояние 7см.

В результате сравнения двух подходов к определению рациональных режимов ДГН установлено, что они коррелируют между собой, поэтому были выбраны следующие параметры работы установки:

- соотношение рабочих газов – пропан 65 ед.
- дистанция напыления – 7 см.

В четвертой главе представлены результаты исследования морфологии, микроструктуры, фазового состава, физико-механических характеристик покрытий на титановых подложках, полученных методом детонационно-газового напыления

Для оценки структуры поверхности композиционных покрытий проведена растровая электронная микроскопия. На рис. 9 приведены РЭМ-изображения покрытия на основе композита, нанесенного детонационно-газовым методом.

Видно, что покрытия, имеют пористую структуру и ярко выраженный рельеф, характер которого не меняется при разном соотношении компонентов в механокомпозите (рис. 9). Покрытие состоит из частиц механокомпозита ГА+TiNi, которые в некоторых случаях под воздействием детонационного потока оплавляются. Размер пор от 2 до 16 мкм.

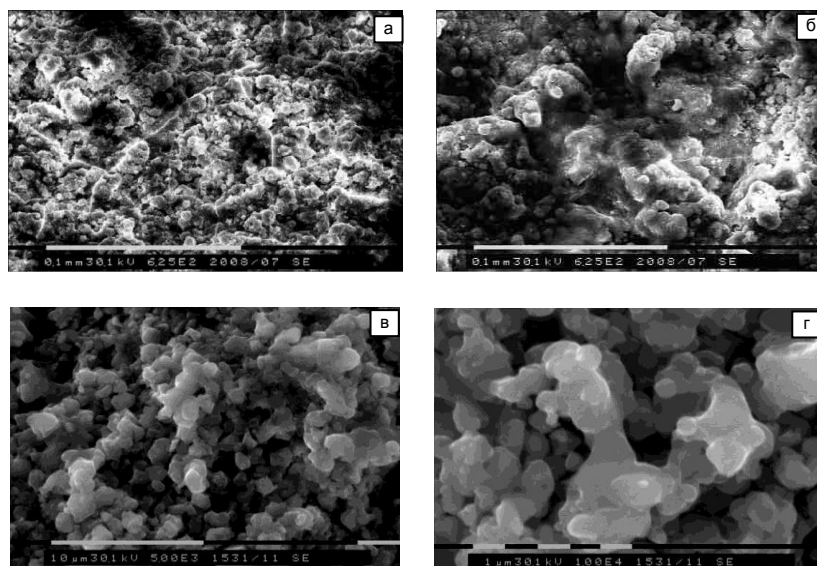
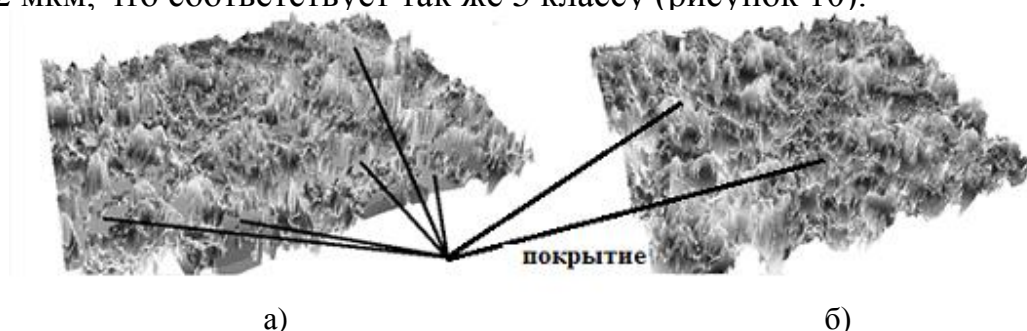


Рисунок 9 - РЭМ-изображение покрытия на основе композита ГА+TiNi, нанесенного детонационно-газовым методом: а, в – 50ГА+50TiNi(масс., %); б, г – 70ГА+30TiNi(масс., %)

О количественной характеристике рельефа поверхности покрытий можно судить по ее шероховатости (ГОСТ 2789-73). При напылении 70ГА+30TiNi (масс., %) значения шероховатости – 5,10 мкм (5 класс), а при напылении механокомпозита 50ГА+50TiNi (масс.,%) шероховатость достигает 4,72 мкм, что соответствует так же 5 классу (рисунок 10).



а) б)
Рисунок 10 - 3D-изображения поверхности детонационного покрытия:
а – 50ГА+50TiNi (масс.,%); б - 70ГА+30TiNi(масс., %)

Можно предположить, что такой рельеф покрытия будет способствовать активной роли имплантата в процессе костеобразования. Помимо наличия пор в покрытии, присутствуют так же углубленные ячейки, которые могут служить дополнительными источниками зарождения костной ткани на имплантате.

При разном процентном содержании никелида титана можно наблюдать одинаковый характер границы раздела «покрытие – подложка» (рис. 11). Рельеф поверхностей имеет волнистый характер и состоит из гребней и углублений размером до 50 мкм.

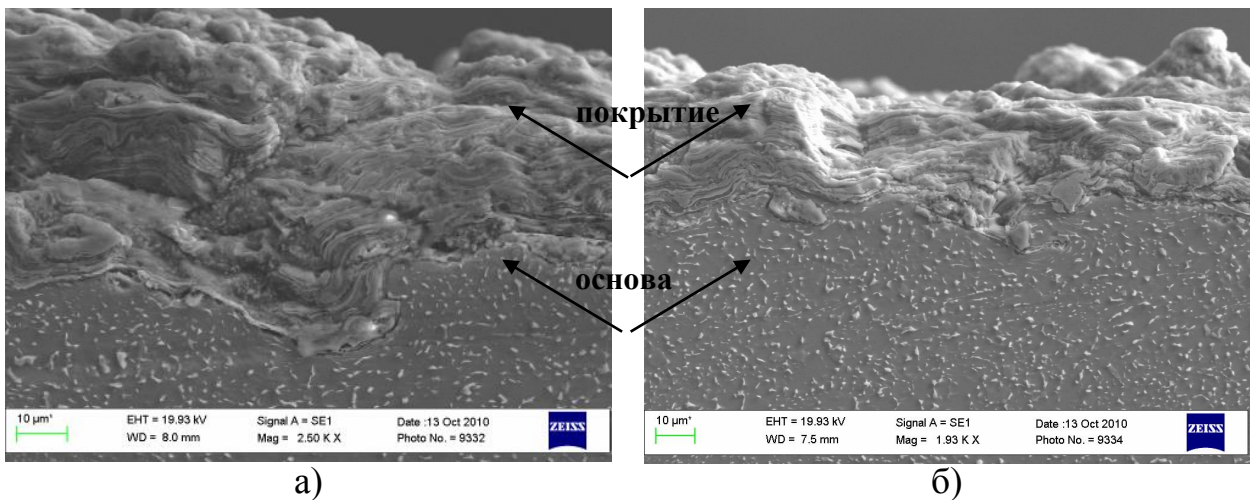


Рисунок 11 - Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности композиционного покрытия: а - 50ГА+50TiNi (масс.,%); б - 70ГА+30TiNi(масс.,%)

Анализ элементного состава показал, что покрытия состоят из кальция, фосфора, никеля, титана, кислорода с небольшой примесью углерода, т.е. состав покрытия, соответствует порошковому композиту.

На рост костной ткани при остеоинтеграции имплантатов существенное влияние оказывает фазовый состав покрытий. Ниже приведены рентгенограммы покрытия из чистого гидроксиапатита (рис. 13 а) и композиционное покрытие состава 50ГА+50 TiNi (масс., %) (рис. 13 б), нанесенных методом детонационно-газового напыления. Дифрактограммы, снятые от порошка чистого ГА (рис. 12а) и покрытия из него (рис. 13 а) практически идентичны, за исключением разницы интенсивностей некоторых дифракционных максимумов. Видно, что в покрытии (рис. 13 а) из чистого ГА не выявлено других линий помимо основной фазы гидроксиапатита, что указывает на его однородность.

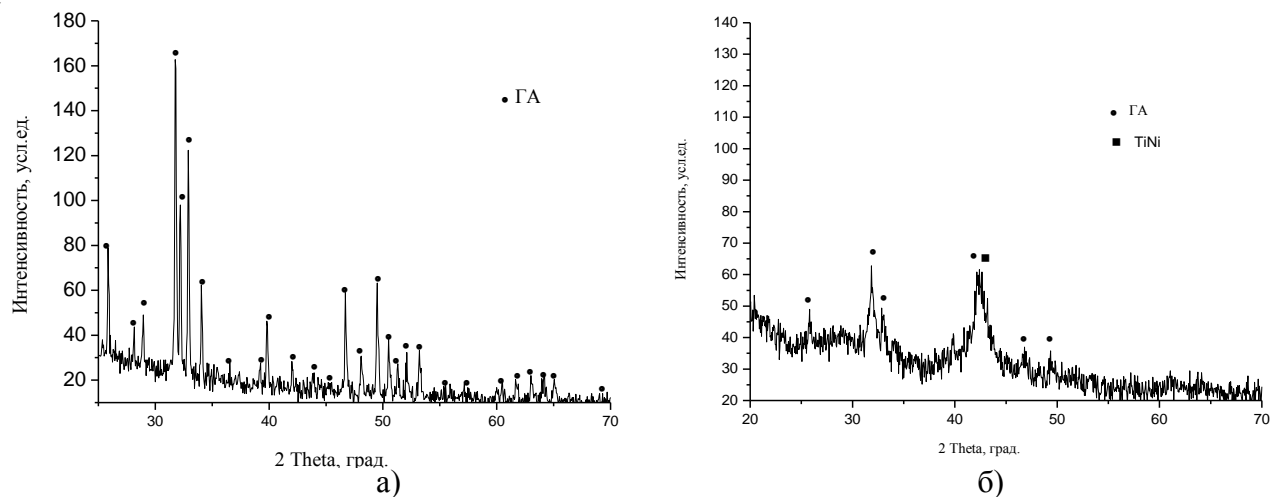


Рисунок 12 – Дифрактограммы порошковых смесей, время МА - 15 мин.: (а) порошок чистого гидроксиапатита кальция; (б) – механокомпозит состава 50Га+50TiNi (масс.,%)

Покрытие из механокомпозита состава 50ГА+50TiNi (масс.,%) находится в рентгеноаморфном состоянии. Характеризуется отсутствием дифракционных рефлексов компонентов и наличием рентгеноаморфного гало на малых углах, полученной дифрактограммы (рис. 13 б).

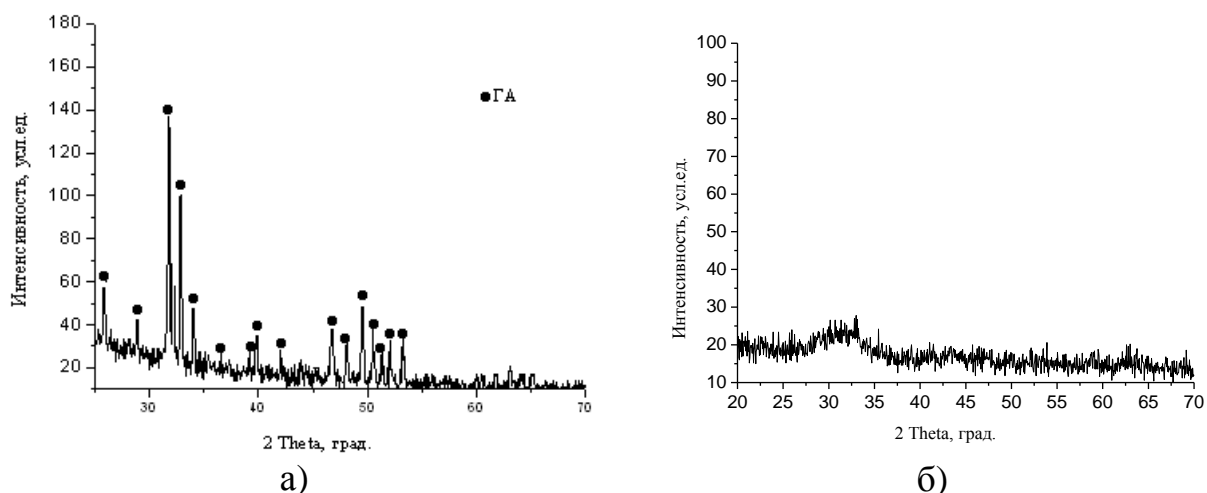


Рисунок 13 - Дифрактограммы детонационных покрытий: а – покрытие из чистого гидроксиапатита кальция; б – композиционное покрытие состава 50ГА+50 TiNi (масс., %)

Так как имплантаты с покрытием испытывают воздействия не только жидких сред организма, но и значительные механические нагрузки, то адгезионная прочность биосовместимых покрытий является важной эксплуатационной характеристикой. Полученные покрытия по стандартной методике (ГОСТ 9.304-87) подвергались испытаниям на механическую прочность (отрыв диска). При отрыве цилиндров от поверхности измеряли усилие отрыва. Результаты данных исследований приведены на рисунке 14.

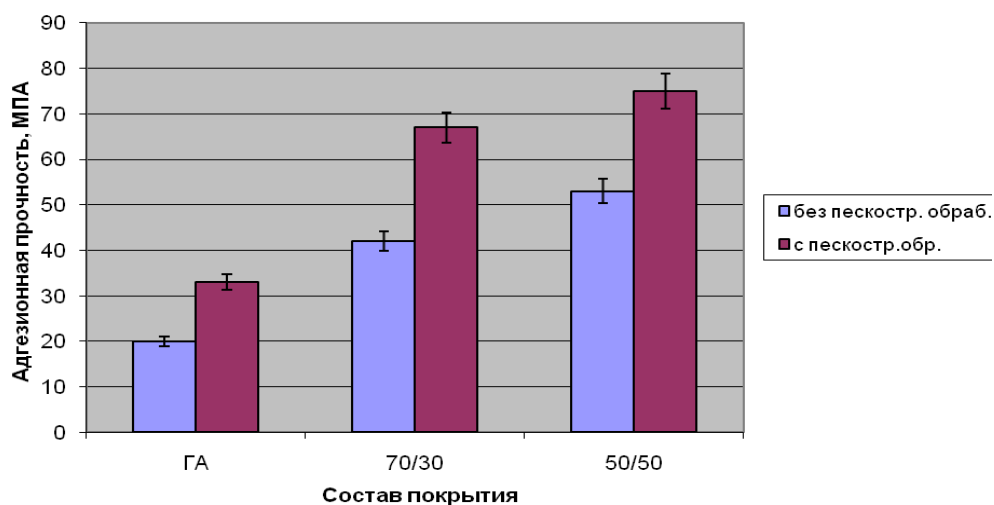


Рисунок 14 - Адгезионная прочность кальций-фосфатных покрытий

Исследования показали, что средняя адгезионная прочность покрытия из чистого ГА составляет 33 МПа. Средняя адгезионная прочность покрытия из слоистого композита состава 70ГА+30TiNi (масс., %) - 68 МПа, что в 2,10 раза выше по сравнению с покрытием из чистого гидроксиапатита кальция. У механокомпозита состава 50ГА+50TiNi (масс., %) - адгезионная прочность покрытия достигает 75 МПа, что превышает в 2,27 раза прочности покрытия из ГА.

Изучение адгезии костномозговой ткани к поверхности имитаторов имплантатов *in vivo* по росту тканевых пластинок в условиях биомеханических нагрузок в пределах до 4 Н показало эффективность покрытий, нанесенных детонационного-газовым методом. При испытании покрытий имплантов всех

составов ГА+TiNi гистологический анализ продемонстрировал формирование 100% костной ткани.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены аморфные композиционные кальций-фосфатные покрытия детонационно-газовым способом. Определен рациональный состав механокомпозита - 50ГА масс., % + 50TiNi масс., %, время механоактивации – 15 мин. В покрытии присутствуют только химические элементы исходного порошка ГА и TiNi. Шероховатость покрытий составляет 4,72-5,10 мкм по Ra, что соответствует 5 классу шероховатости. В результате экспериментальных исследований морфологии слоистого покрытия был определен размер пор от 2 до 16 мкм. Рельеф поверхности имеет волнистый характер и состоит из гребней и углублений размером до 50 мкм. Биологические испытания *in vivo* продемонстрировали биосовместимость и биоактивность полученных покрытий.

2. Установлена зависимость величины микронапряжений, изменение кристаллитов композита от процентного содержания интерметаллида и времени активации компонентов. При изменении времени механической активации в интервале от 3 до 30 минут выяснено, что до 15 мин предварительной активации, происходит рост напряженного состояния композитов, размеры кристаллитов уменьшаются. При увеличении времени механоактивации до 30 мин. существенных изменений в размере кристаллитов композитов не наблюдается, а уровень микронапряжений возрастает.

3. Определены экспериментальные значения скорости частиц механокомпозита в потоке ДГН. Средняя скорость частиц механокомпозита на наиболее рациональном режиме напыления составила 341,4 м/с для состава 50ГА+50TiNi (масс., %) и 304,0 м/с для состава 70ГА+30TiNi (масс., %).

4. Выявлены рациональные параметры напыления (с учетом рассчитанной скорости части и толщины получаемого покрытия): соотношение газов кислород/пропан-бутан– 70 ед./65 ед.; дистанция напыления механокомпозита (расстояние от среза ствола до подложки) - 70 мм.

5. В результате исследований установлено влияние соотношения компонентов в механокомпозите на адгезионную прочность. В случае содержания в механокомпозите никелида титана 50% (масс.) происходит рост прочности сцепления покрытия с основой в 2,27 раза (75 МПа) в сравнении с детонационным покрытием из чистого гидроксиапатита кальция (33 МПа).

Список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации:

В изданиях по перечню ВАК

1. Ситников, А.А. Общая и тонкая структура детонационных биосовместимых покрытий из гидроксиапатита кальция [Текст]/ А.А. Ситников, В.И. Яковлев, М.Н. Сейдуров, А.А. Попова // Ползуновский вестник. – 2010. - №4. – С. 38-40.
2. Ситников, А.А. Подготовка исходного порошка гидроксиапатита кальция для детонационно-газового напыления на титановую основу [Текст] / А.А. Ситников, В.И. Яковлев, А.А. Попова // Ползуновский вестник. -2012. - №1/1. – С. 269-272.
3. Попова, А.А. Влияние гранулометрического состава порошка гидроксиапатита кальция на структуру и фазовый состав покрытий, нанесенных методом детонационно-газового напыления [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев,

- Е.В. Легостаева, А.А. Ситников, Ю.П. Шаркеев // Изв. ВУЗов. Физика. – 2012. – Т. 55. - № 11. – С. 41-45.
4. Попова, А.А. Динамическая дифрактометрия фазовых превращений при высокотемпературном синтезе в порошковых механоактивированных системах в условиях объемного воспламенения [Текст] / А. А. Попова, А. В. Собачкин, И. В. Назаров, В.И. Яковлев, М. В. Логинова, А. А. Ситников, М. Р. Шарафутдинов, Н. З. Ляхов // Известия РАН. Серия физическая – 2013 – Т. 77 – № 2. – С. 140–143.
5. Собачкин, А.В. Применение способа газодетонационного напыления для формирования дисперсных покрытий различного функционального назначения [Текст] / А.В. Собачкин, А.А. Попова, И.В. Назаров // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2013. – № 6. – С. 16-22.
6. Popova, A.A. Effect of particle size distribution of hydroxyapatite powder on the structure and the phase composition of coatings applied by the detonation-gas spraying [Текст] / A.A. Popova, V.I. Yakovlev, E.V. Legostaeva, A.A. Sitnikov, Yu.P. Sharkeev // Russian physics journal Vol. 55 № 11, 2013 – С. 111-114.
7. Попова, А.А. Структурно-напряженное состояние механокомпозита «гидроксиапатит-никелид титана», предназначенного для создания биосовместимых покрытий на медицинских имплантах [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников, М.В. Логинова, А.В. Собачкин // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2015. – Том 12. – № 2. – С. 179-183.
- В других изданиях
8. Патент №2557924 Российская федерация. Способ получения детонационного биосовместимого покрытия на медицинский имплант [Текст] / В. И. Яковлев, (RU), А. А. Попова, (RU), А.А. Ситников, (RU), М. В. Логинова, А. В. Собачкин ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО Алт. гос. техн. ун-т. - №2014114085/15; заявл. 09.04.2014 ; опубл. 27.07.2015.
9. Ситников, А.А. Исследование тонкой структуры детонационных биосовместимых покрытий из гидроксиапатита кальция [Текст] / А.А.Ситников, В.И.Яковлев, М.Н. Сейдуров, А.А. Попова // Ползуновский альманах №1/2010, г. Барнаул, изд-во АлтГТУ, 2010. – С. 167-168.
10. Sitnikov, A.A. Morphological study of detonation sprayed coatings of calcium hydroxyapatite deposited on a nanostructured titanium substrate [Текст] / A.A. Sitnikov, V.I. Yakovlev, Y.P. Sharkeev, E.V. Legostaeva, A.A. Popova // The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, nano- and Amorphous Materials. Proceedings of the Ninth Israeli-Russian binational workshop 2010, Belokuriha. – 2010. С.162-163.
11. Sitnikov, A.A Wear-resistant detonation sprayed coatings based on the composite mechanically activated shs-materials [Текст] / А.А. Sitnikov, V.I.Yakovlev, М.А. Korchagin, D.M. Skakov, А.А. Popova // The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, nano- and Amorphous Materials. Proceedings of the Ninth Israeli-Russian bi-national workshop 2010, Belokuriha. – 2010. С.159-160.
12. Ситников, А.А. О роли рельефа поверхности детонационных покрытий из механокомпозита состава TiNi+ГА ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) на биологическую совместимость [Текст] / А.А. Ситников, В.И. Яковлев, А.А. Попова // Вестник КазНУ серия физики №1, г. Алматы, изд-во КазНУ им. Аль-Фараби, 2011. – С. 62-67.
13. Ситников, А.А. Исследование морфологии и формирования рельефа поверхности детонационных покрытий на основе гидроксиапатита кальция [Текст] / А.А. Ситников, В.И. Яковлев, В.Д. Гончаров, А.А. Попова // Visoki

- технології в машинобудуванні: зб.наук. праць. Харків, НТУ «ХП», 2011. – Вип. 1 (21). – С. 221-225
14. Попова, А.А. Классификация исходного порошка гидроксиапатита кальция на размерные группы для оптимизации технологии нанесения покрытий детонационно-газовым способом [Текст] / А.А. Попова, А.А. Ситников, В.И. Яковлев // Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе: материалы 10-й Всероссийской научно-практич. конф. – Новосибирск, 2012. – С. 64-68.
15. Попова, А.А. Формирование биосовместимых покрытий из гидроксиапатита кальция на титановой основе методом детонационно-газового напыления [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых, Выпуск 2. – Спб: НИУ ИТМО, 2012. – С. 200-202.
16. Попова, А.А. Скоростная видеорегистрация самосвечения процесса детонационного напыления порошка гидроксиапатита [Текст] // Сборник трудов XVIII Международной научн.-практич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых в 3 т, Т. 2. – Томск, 2012. – С. 73-74.
17. Попова, А.А. Технология нанесения детонационных биосовместимых кальций-фосфатных покрытий на титановую основу [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников // Материалы 5-й Всероссийской научно-практической конференции Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием в 2 ч. Ч. 1 – Бийск, 2012. – С. 308-312.
18. Попова, А.А. Технология получения детонационно-газового кальций-фосфатного покрытия на титановой основе [Текст] / А.А. Попова, Яковлев В.И., А.А. Ситников // Сборник трудов международной молодежной конференции Инновации в машиностроении – Томск: изд-во Томского технологического университета, 2012 – С. 156-159.
19. Попова, А.А. Методика определения гранулометрического состава дисперсного порошка гидроксиапатита кальция для детонационно-газового напыления [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников // Труды науч.-техн. Конференции с международным участием IV Ставеровские чтения – Красноярск: Сиб.федер. ун-т, 2012 – С. 185-188.
20. Попова, А.А. Динамическая дифрактометрия фазовых превращений при высокотемпературном синтезе в порошковых механоактивированных системах в условиях объемного воспламенения [Текст] / А.А. Попова, А.В. Собачкин, И.В. Назаров // XIX национальная конференция по использованию синхротронного излучения. Всероссийская молодежная конференция «Использование синхротронного излучения». Книга тезисов. 25–28 июня 2012. – Новосибирск: Издательство ИЯФ им. Г. И. Будкера СО РАН, 2012 – С. 59–60.
21. Попова, А.А. Определение экспериментальных значений скоростей частиц в импульсном потоке детонационного напыления гидроксиапатита кальция на титановую основу [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников // Ползуновский альманах №1, г. Барнаул, изд-во АлтГТУ, 2012. – С. 167-168.
22. Попова, А.А. Определение скорости частиц порошка гидроксиапатита кальция в импульсной струе при детонационном напылении путем анализа «трека частиц» на цифровом изображении поток [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников // Новые материалы, неразрушающий контроль и наукоемкие технологии в машиностроении: материалы VI научно-технической интернет-конференции с международным участием / – Тюмень: ТюмГНГУ, 2012. – С 111-114.

22. Popova, A. A. Dynamic diffractometry of phase transformations during high temperature synthesis in mechanically activated powder systems in the thermal explosion mode [Текст] / A. A. Popova, A. V. Sobachkin, I. V. Nazarov I. V., V. I. Yakovlev, M. V. Loginova, A. A. Sitnikov, M. R. Sharafutdinov. N. Z. Lyakhov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, Vol. 77 № 2, 2013 – С. 120–122.
23. Попова, А.А. Детонационные биосовместимые покрытия из слоистых композитов состава гидроксипатит-никелид титана, нанесенные на титановую основу [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников, А. И.Тищенко // XIV International scientific conference «New technologies and achievements in metallurgy, materials engineering and production engineering» / a collective monograph edited by Agata Dudek, Vol. 2 № 31 – Czestochowa, 2013 – С. 203-206.
24. Попова, А.А. Адгезионная прочность кальций-фосфатных покрытий [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников // Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе: материалы 11-й Всероссийской научн.-практич. конф. – Новосибирск, 2013 – С. 274-277.
25. Попова А.А. Биосовместимые кальций-фосфатные покрытия на титановой основе, нанесенные детонационно-газовым способом // Горизонты образования. Научно-образовательный журнал АлтГУ, выпуск 15. – Электронный ресурс. Режим доступа http://edu.secna.ru/media/f/mbsp_tez_2013.pdf.
26. Попова, А.А. Покрытия из слоистых композитов состава гидроксипатит-никелид титана, нанесенный методом детонационно-газового напыления [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников // Инновации в машиностроении: труды 4-ой Международной научно-практической конференции / под ред. Х.М. Рахимянова. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2013. – С. 284–287.
27. Попова, А.А. Биосовместимые кальций-фосфатные покрытия на титановой основе, нанесенные детонационно - газовым способом [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев // XV International scientific conference «New technologies and achievements in metallurgy, materials engineering and production engineering» / a collective monograph edited by Monika Zajemska, № 40 – Czestochowa, 2014 – С. 268-271.
28. Попова, А.А. Кальций-фосфатные покрытия из слоистых композитов, нанесенные методом детонационно-газового напыления [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников // Инновации в машиностроении – основа технологического развития России: материалы VI международной научно-технической конференции: Часть 2 / под ред. А.Г. Сулова, А.М. Маркова – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2014 – С. 63-66.
29. Попова, А.А. Структурно-напряженное состояние механокомпозита: «гидроксипатит кальция – никелид титана» [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников // Сварка и родственные технологии: материалы VIII научно-технической конференции молодых ученых и специалистов. – Киев, 2015 – С. 175-176.
30. Попова, А.А. Зависимость структурно-напряженного состояния композита от времени механоактивации и от состава порошковой смеси «гидроксипатит-никелид титана» [Текст] / А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников, М.В. Логинова, А.В. Собачкин // Актуальные проблемы в машиностроении: материалы II международной научно-практической конференции. - Новосибирск, 2015 – С. 381-386.