

*На правах рукописи*



**Радюк Алексей Александрович**

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

2.6.5 (05.16.06)

«Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2022 год**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук  
(ИМЕТ РАН)

**Научный руководитель** Д.т.н.  
**Калита Василий Иванович**  
главный научный сотрудник лаборатории Физикохимии и  
технологии покрытий Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москвы.

**Официальные оппоненты:** Д.ф.-м.н.  
**Штанский Дмитрий Владимирович**  
главный научный сотрудник, профессор НУЦ СВС  
«МИСиС-ИСМАН», заведующий НИЛ «Неорганические  
наноматериалы», кафедра порошковой металлургии  
и функциональных покрытий, г. Москвы.

Д.т.н., профессор  
**Крит Борис Львович**  
профессор кафедры "Технологии производства приборов и  
информационных систем управления летательных  
аппаратов" федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Московский авиационный институт (национальный  
исследовательский университет)», г. Москвы.

**Ведущая организация:** ОАО Национальный институт авиационных технологий  
(НИАТ), г. Москва

Защита состоится 20 апреля 2022г в 14.00 часов на заседании диссертационного  
совета 24.1.078.02 (Д002.060.02), созданного на базе ФГБУН Институт металлургии и  
материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) по адресу:  
119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в технической библиотеке ИМЕТ РАН им. А.А.  
Байкова и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенные печатью)  
просьба отправлять по адресу: 117334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Диссертационный  
совет 24.1.078.02 (Д002.060.02). Копии отзывов в электронном виде направлять по e-mail:  
[andreev.imet.dis@mail.ru](mailto:andreev.imet.dis@mail.ru)

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат технических наук



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В связи с возрастающей сложностью устройств новой техники требует разработка и создания новых типов покрытий и способов их нанесения. Актуальным на сегодняшний день является вопрос разработки пористых покрытий, с новым типом макро- и микроструктуры. Известные принципы формирования пористой структуры в порошковой металлургии в виде спеченных сфер, использованные и в плазменном напылении для формирования покрытий на поверхности внутрикостных имплантатов и на поверхности охлаждаемых изделий при теплообмене со сменой агрегатного состояния хладагента, исчерпали свои возможности.

Тема диссертационной работы выполнялась в рамках государственного задания № 075-00328-21-00 по теме: «Исследование процесса плазменного напыления композиционных биоактивных покрытий» и в рамках проектов РНФ № 15-19-00078. «Разработка аддитивной технологии формирования биосовместимых композиционных 3D плазменных покрытий титан – фосфаты кальция на поверхности внутрикостных имплантатов», 2015-2017 г.г., проекта РНФ № 20-19-00671 «Структура, фазовый состав и механические свойства плазменных композиционных покрытий с новым типом пористой структуры», 2020-2022 г.г.

### Степень разработанности темы исследования

В работе проанализированы сведения о современном состоянии исследований в области получения, изучения, практического применения композиционных пористых покрытий, как в России, так и за рубежом. Таких исследований выполнено большое количество. На сегодняшний день в работах Берндта С. и других авторов разработаны пористые композиционные покрытия «керамика с металлическим подслоем» на поверхности внутрикостных имплантатов. Такие покрытия должны иметь пористую структуру с размером пор более 300 мкм для врастания костной ткани и прочность на сдвиг более 40 МПа, что не достижимо для покрытий с традиционной пористостью.

В данной работе в качестве основного способа напыления покрытий, определяющего функциональные свойства слоев, выбрано плазменное напыление под углом к подложке менее 45°. Для повышения адгезии и когезии металлических покрытий активно использовано плазменное напыление при действии трех дуговых разрядов и предварительный нагрев подложки при напылении керамических покрытий.

**Объекты исследований:** функциональные наноструктурные композиционные пористые покрытия металл – керамика для внутрикостных имплантатов и теплообмена. Процесс плазменного напыления покрытий из титана и гидроксиапатита, их структура, фазовый состав и механические свойства.

**Методы исследования:** оптическая, растровая и ОЖЭ -спектроскопия поверхности и поперечных сечений покрытий, включая пористую структуру. Химический и фазовый анализ составов и тепловых эффектов перехода в стабильное состояние покрытий. Испытания механических свойств покрытий на сдвиг и микротвердость.

**Цель работы:** разработка, исследование 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 в зависимости от температуры предварительного подогрева Ti, 20-550°C.
4. Разработка технологии напыления композиционного ТКП Ti – ГА на создаваемой роботизированной установке.

### **Научная новизна:**

1. Установлены механизмы повышения сдвиговой прочности ТКП Ti покрытия до 249,4 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 ГА покрытия при повышении температуры Ti подложки с 20°C до 550°C: отсутствует 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 Ti и ГА. Прочность границы раздела определяется химическим взаимодействием напыляемого ГА с Ti уже на стадии напыления, о чем свидетельствуют взаимные диффузионные потоки Ti и Ca (ОЖЭ – спектроскопия высокого разрешения).

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

1. Процессы напыления разработаны на стандартной промышленной установке, что упрощает реализацию научных исследований по напылению титана и гидроксиапатита на практике. Установка дополнена камерой для напыления. Модернизация плазменной установки, дополнена камерой для напыления в инертной атмосфере.
2. Разработанный процесс напыления композиционного ТКП Ti - ГА покрытия заложен в не имеющую аналогов плазменную роботизированную установку с двумя плазмотронами, напыляющими последовательно ТКП Ti и ГА покрытия. На способ напыления получен патент от имени ИМЕТ РАН, RU 2 623 944 C1.
3. Напыление ТКП Ti покрытий на реальные тазобедренные имплантаты реализовано в медицинской практике в рамках выполнения хоздоговора с ООО Медикал г. Новосибирск и ООО Эндосервис г. Королёв, соискатель принимает личное участие в выполнении этих договоров.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности изменения сдвиговой прочности ТКП Ti покрытия от времени действия несамостоятельного дугового разряда между Ti подложкой и катодом плазмотрона при двух уровнях шероховатости подложки:  $R_a=18,6$  мкм,  $R_z=105$  мкм после обработки  $Al_2O_3$  со средним размером 800 мкм и  $R_a=5,3$  мкм,  $R_z=41$  мкм после дополнительной обработки стеклянными шариками со средним диаметром 120 мкм.
2. Закономерности формирования ГА покрытия при напылении дистанциях 95-150 мм на подложки с начальной температурой 20°C - 550°C. Установление фазового состава, равновесности структуры и механических свойств при оптимальных режимах напыления.
3. Закономерности поведения композиционного ТКП Ti - ГА покрытия при сдвиговых испытаниях при одновременном анализе границы раздела между ними с учетом протекающих при напылении диффузионных потоков.

### **Соответствие паспорту научной специальности.**

Диссертация по своему содержанию соответствует паспорту специальности 2.6.5 (05.16.06) Порошковая металлургия и композиционные материалы.

**Формуле специальности:** «Моделирование и управление технологическими процессами производства порошковых, композиционных материалов, покрытий и модифицированных слоев».

**Области исследований:** Теоретические и экспериментальные исследования физических и химических процессов нанесения покрытий в контролируемой среде и вакууме, разработка технологии и оборудования.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключается в анализе литературных источников, выборе методик, постановке и организации эксперимента, проведении физико-химических и механических исследований, обработке результатов исследований и представлении их в виде докладов, тезисов, статей, патентных заявок на изобретения.

### **Степень достоверности результатов исследования**

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается тем, что они основаны на фундаментальных представлениях металлургической науки и комплексе современных взаимодополняющих физико-химических, металлографических и механических методов исследований, а также необходимым количеством образцов для определения средних значений и их доверительного интервала.

### **Апробация результатов исследования**

Результаты исследований были представлены на международных и всероссийских конференциях, семинарах, чтениях, форумах в том числе: Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико – химия и технология неорганических материалов" (Москва 2016, 2017, 2018 г.); Живучесть и конструкционное материаловедение – Survivability and structural materials science ЖивКом/SSMS-2018, ИМАШ РАН. (Москва 2016, 2018 г.); Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине». (Москва 2015 г.); Международная конференция "ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ", (Москва 2017 г; Всероссийское совещание «БИОМАТЕРИАЛЫ В МЕДИЦИНЕ», (Москва 2017г.); Междисциплинарный

молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы», (Москва 2017 г.); Научные чтения им. чл.-корр. РАН Ивана Августовича Одингга (Москва 2016 г.); Всероссийская конференция по наноматериалам (Москва 2016 г.); Международная научно - техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва 2016г.); Минский международный форум по тепломассообмену, (Минск, Беларусь 2016г.); Школа-семинар молодых ученых и специалистов академика РАН В.Е. Алемасова. (Казань 2016 г.); Международная конференция «Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении» (Москва 2015 г.); International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, (Wicklow 2019); International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, (Zatoka, Ukraine 2017); International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2017 (Ukraine - Chernivtsi 2017.); Biomaterials for Tissue and Genetic Engineering and the Role of Nanotechnology, 1st biennial conference BioMaH (Rome, Italy 2016.) Proc. of Eurotherm Nanoscale and Microscale Heat Transfer V Seminar (Santorini, Greece 2016); In book of abstracts on International Seminars with elements of scientific school for young scientists “Topical issues of heat and mass transfer at phase transitions and multiphase flows in modern chemical technology and energy equipment” (ISHM-IV and ISHM-V). – 2016;

#### **Публикации результатов исследования**

По теме диссертации опубликовано 33 работы, из них 10 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, (в том числе 8 статей в журналах, переводные версии которых индексируются Web of Science и Scopus), 3 статьи в зарубежных изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus, 1 патент Российской Федерации, 11 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских научных и научно-практических конференций.

#### **Структура и объем диссертационной работы**

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 126 наименований. Работа изложена на 158 страницах, содержит 59 рисунков, 29 таблиц и 1 приложение.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность и степень разработанности выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования. Отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, изложены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о достоверности и апробации результатов исследования и о публикациях по теме диссертации.

**В первой главе** приведен обзор отечественной и зарубежной литературы по тематике диссертационной работы. Представлено современное состояние исследований в области плазменного напыления пористых покрытий, их структура, фазовый состав и механические свойства. Подтверждены цель и задачи исследования.

**Во второй главе изложены:** состав, строение и закономерности формирования покрытий из титана, бронзы и гидроксиапатита (ГА,) плазменным напылением как в воздушной атмосфере (ГА) так и защитной с предварительным вакуумированием камеры (Ti). Для напыления бронзового покрытия использовали насадку к плазмотрону (местная защита от атмосферы воздуха). В качестве базового оборудования использовали две стандартные универсальные плазменные установки УПУ 3-д Ржевского завода Электромеханика с дуговым плазмотроном постоянного тока марки ПП-25, что позволяет реализовывать результаты исследования в инженерной практике. Титановое покрытие напыляли проволокой диаметром 1,2 мм марки ВТ1/00. Бронзовое покрытие напыляли порошком из сплава Cu-9%Al-2%Mn, производство НПО Тулачермет фракции 20-100 мкм. Для напыления покрытия гидроксиапатита, использовали порошки фирмы Плазматехника, фракция 25-63 мкм. Напыление Ti покрытия производили с использованием трёх дуговых разрядов, основного между катодом и анодом плазмотрона и двух несамостоятельных между катодом и проволокой, катодом и подложкой.

Цилиндры диаметром 9 и длиной 100 мм из титана марки ВТ1-00 использовали в качестве подложек для напыления ТКП Ti покрытий толщиной до 1 мм для сдвиговых испытаний. Ширину гребней и впадин, а также открытую пористость и размер пор определяли растровой и оптической микроскопией. Перед напылением поверхность подложек подвергали абразивной обработке частицами  $Al_2O_3$  со средним размером 700 мкм. Часть подложек дополнительно обработали стеклянными шариками со средним диаметром 120 мкм. Сдвиговую прочность ТКП Ti покрытия относительно Ti подложки определяли после запрессовки имплантата с покрытием в пластмассу, имитирующую костную ткань на испытательной машине Instron 1115 (UK). Микротвердость ТКП Ti покрытия, Ti подложки и их границы определяли на микротвердомере ПМТ-3. Структурные исследования включали приготовление шлифов поперечных сечений покрытий, перпендикулярных подложке, оптическую микроскопию, Carl Zeiss Jenavert Interphako, определение O и N в Ti покрытиях на приборах марки CS-600, фирма LECO; растровую электронную микроскопию "LEO-1450VP", рентгеновский анализ фаз, размера кристаллитов, ртутную порометрию Ti покрытий на приборе Micromeritics auto - pore 920. Эти же методы исследования применяли к покрытиям ГА и ТКП Ti+ГА. Дополнительно установили значения сдвиговой прочности ТКП Ti+ГА покрытия относительно костной ткани (исследования *in vivo*). ГА покрытия исследовали как в состоянии после напыления, так и после термообработки, в том числе гидротермической.

### Глава 3. Механические свойства и структура ТКП металлических покрытий.

#### 3.1. Сдвиговая прочность «ТКП Ti покрытие - Ti цилиндрические подложки [1-7].

При воздействии дугового разряда на Ti подложку происходит ее активация за счет нагрева и эрозии поверхности. В момент напыления ТКП Ti покрытия, температура образца повышается и в конце эксперимента может достигать температуры плавления покрытия. При увеличении времени воздействия дугового разряда на подложку от 0 до 12 секунд сдвиговая прочность покрытия относительно подложки повышалась. Более высокие значения сдвиговой прочности имели образцы с покрытиями на подложках после обработки частицами  $Al_2O_3$  (рис. 1, а). Максимальная сдвиговая прочность для этих образцов,  $249,4 \pm 17$  МПа, была получена при нагреве подложки плазмой 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.

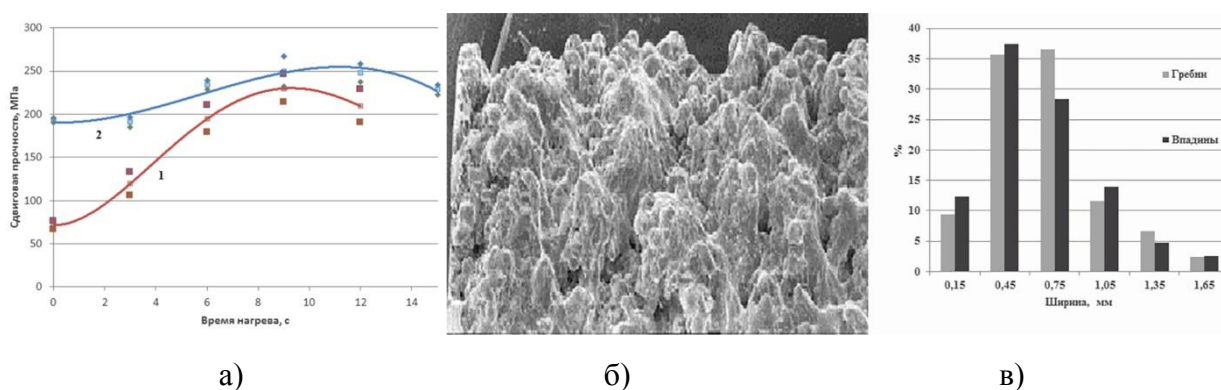


Рис. 1. а) – сдвиговая прочность Ti покрытия, б) – ТКП Ti покрытие, в) - распределение ширины гребней и впадин ТКП Ti покрытия.

После испытаний образцов с ТКП Ti покрытиями провели анализ поверхности сдвига. Установили, что сдвиг прошел по материалу покрытия, на фото видны полости в ТКП Ti покрытии, 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. 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 не деформировалось и отделялось от подложки вместе с окружающей его пластмассой.

#### 3.2. Пористость ТКП Ti покрытий [2,5,8-10]

Исследована структура пористости ТКП Ti покрытия (рис.1, б). Ширина гребней и впадин на половине их высоты изменяется 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.1, в). Предполагая, что основной объем пор сосредоточен во впадинах, подсчитали величину пористости,  $P$ , 46%, исследуемых ТКП Ti покрытий, как отношение средней величины впадин к средней сумме ширины впадин и гребней на половине высоты покрытия.

### 3.3. Микроструктура, химический состав и микротвердость системы «ТКП Ti покрытие - Ti подложка» [2,5-7]

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 светлой структурой, чем Ti (рис. 2, а).

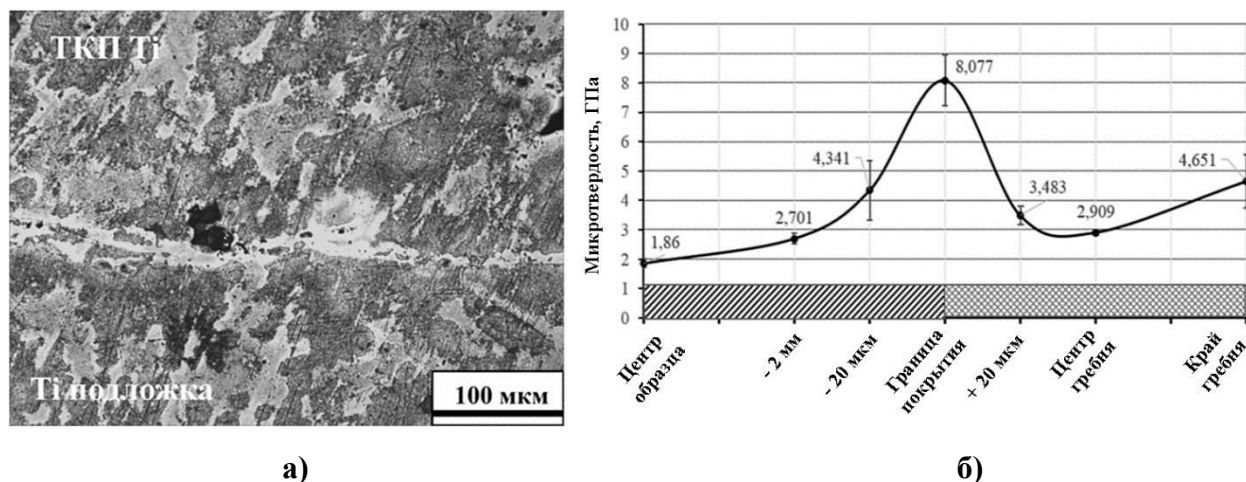


Рис. 2. а) - структура границы между подложкой и покрытием, б) - распределение значений микротвердости

Микротвердость Ti подложки с ТКП Ti покрытием повышается с 1,86 ГПа для подложки до 8 ГПа на границе подложки с ТКП Ti покрытием. Области ТКП Ti покрытия около границы тоже имеют твердость выше твердости исходно Ti, 3,5-4,3 ГПа, высокую твердость имеют области гребней около их свободной поверхности, 4,7 ГПа (рис. 2, б). Такой характер изменения твердости объяснили высокой температурой напыляемых частиц и подложки и воздействием остаточного содержания кислорода в зоне формирования покрытия. Среднее содержание кислорода и азота в покрытии увеличилось по сравнению с содержанием кислорода в исходной проволокой, кислорода с 0,089% до 0,249 (в 2,8 раза), азота 0,001% до 0,015% (в 15 раз). Очевидно, что изменение твердости в подложке и покрытии определяется неравномерным распределением кислорода и азота.

### 3.4. Механизм формирования ТКП покрытия.

Схема поперечного сечения ТКП покрытия представлена на рис.3. 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  $h = j \times \operatorname{tg} \theta$ .

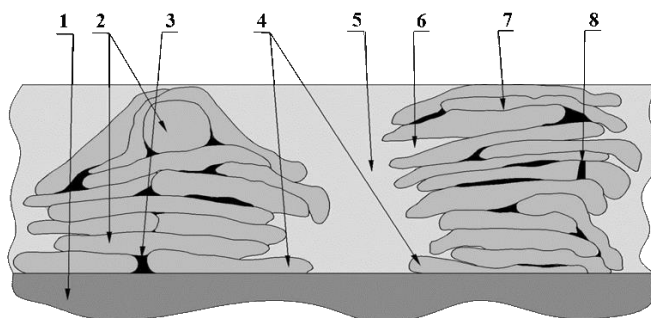


Рис. 3. Модель поперечной сечения ТКП покрытий: 1 - подложка; 2 –напыленные частицы; 3 – пора на стыке двух частиц; 4 - гребни; 5 - впадины; 6 - капилляры на стенке гребня; 7 - капилляры между напыленными частицами; 8 – пора от выхода газа.

### 3.5. ТКП бронзовые покрытия для теплообмена [11-18].

*Исследования по теплотеплопередаче с образцами, разработанными и изготовленными в ИМЕТ РАН, проведены в Институте Теплофизики РАН в г. Новосибирске им. С.С. Кутателадзе под руководством член – корр. РАН А.Н. Павленко, результаты совместных исследований совместно опубликованы.*

Одной из сфер их применения ТКП покрытий являются пористые покрытия для теплообмена при смене агрегатного состояния хладагента. Благодаря увеличению площади поверхности охлаждаемого изделия за счет гребней ТКП покрытий и капилляров на их поверхности увеличивается тепловой поток и коэффициент теплопередачи.

Для напыления использованы принципы формирования ТКП покрытий для внутрикостных имплантатов. Порошки бронзы (Cu-9%Al-2%Mn) напылялись на режимах, дающих максимальное значение коэффициента использования порошка (КИП), при котором максимальное количество частиц достигает подложки в расплавленном состоянии. При таких режимах плазменного напыления сами гребни покрытия формируются с минимальной пористостью, менее 10% (рис.4). Впадины между гребнями формируют основной пористый объем.



*Рис. 4. Бронзовое покрытие, напыление под углом 40°.*

### 4. ГА покрытия [19-30]

#### 4.1. Плазменное напыление.

Представлены результаты двух серий исследований по напылению ГА покрытий. Это связано с выработкой комплексного подхода к формированию композиционного покрытия ТКП Ti + ГА. В первой серии экспериментов исследовались покрытия, напыленные на Ti подложку при комнатной температуре, чтобы установить основные изменения фазового состава ГА в плазменной струе. Покрытия первой серии экспериментов дополнительно подвергались гидротермической обработке (ГТО) для повышения содержания ГА фазы за счет повышения содержания ОН групп.

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. Поэтому во второй серии экспериментов ГА покрытия напыляли при предварительных температурах подогрева Ti подложки в интервале 20-600°C. 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<sub>Σ</sub>, (Ar-N<sub>2</sub>) (табл. 1). В этом случае большая часть напыляемых частиц соударяется с подложкой в расплавленном состоянии, что определяет 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 покрытия, а ГА покрытие формируется плотным и прочным. Отношение  $N_{eff}/Q_{\Sigma}$  вместе с размером напыляемых частиц, 25-63 мкм, определяет температуру напыляемых частиц, их полное плавление, где  $N_{eff}$  – эффективная мощность плазменной струи. Этот критерий подсчитан для оптимальных режимов напыления ГА покрытий плазмотроном ПП-25,  $N_{eff}/(Q_{\Sigma} \times d) = 11,6 \text{ Дж/м}^3 \times \text{мм}$ .

*Оптимальные режимы плазменного напыления ГА покрытия плазмотроном ПП25* **Таблица 1**

| 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 Дж/м <sup>3</sup> ×мм |
|--------|------|------|---------|------------------|----------------------|-------|-------|------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 25,6   | 64   | 400  | 20Ar    | 11N <sub>2</sub> | 32                   | 95    | 0,044 | 16,4                   | 0,51                                                 | 11,6                                                      |

#### 4.2 Макро- и микроструктура порошка для напыления и покрытий из него

ГА покрытия после плазменного напыления имеет плотную микроструктуру. Большая часть напыленных частиц имеет дискообразную форму, которая сформировалась при деформации и затвердевании жидких частиц на подложке. Микроструктура напыленных частиц в покрытии состоит из нано размерных зерен. Размеры кристаллитов методом рентгеновской дифракции в 4.3 разделе.

Макроструктура ГА покрытий во второй серии экспериментов состояла из дискообразных частиц и была плотной. Травление микроструктуры ГА покрытий происходило при изготовлении шлифов поперечных сечений, напыленные частицы имели “белую” или “серую” окраску в оптическом микроскопе (рис. 5, а, б).

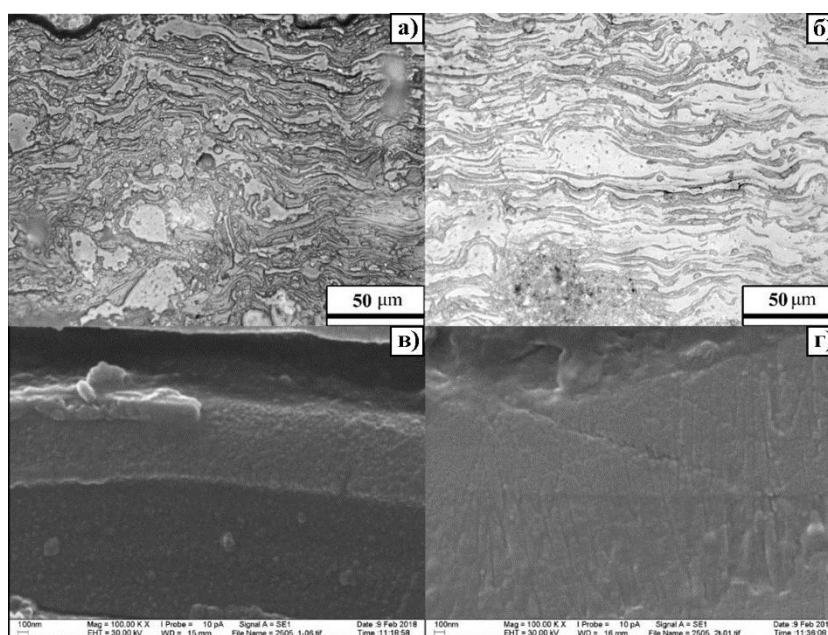


*Рис. 5. Микроструктура ГА покрытия при напылении на Ti подложку при начальной температуре: (а, в) 20 °С, (б, г) 550 °С.*

“Белые” частицы лежат в основной плоскости шлифа, “серые” частицы ниже этой плоскости. Это 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 взаимодействия с водой. Такой процесс можно объяснить большей неравновесностью серых частиц. Серые и белые частицы в ГА покрытии исследователи наблюдали и ранее и объяснили следующим образом: белые частицы имеют кристаллическую структуру, серые аморфную.

Суммарная площадь серых частиц в поперечном сечении ГА покрытия 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 покрытия, напыленного на подложку с начальной температурой 25°C (рис.5, б). При начальной температуре подложки 550°C установлена ячеистая структура кристаллов с поперечным размером 100 нм с ориентацией перпендикулярно поверхности теплоотвода (подложки) (рис.5, г). Отмечена эпитаксия в структуре покрытий напыленных при начальной температуре подложки 550°C: ориентация и размеры ячеек последующей напыленной частицы наследовались от ячеек ниже лежащей частицы (рис.5, г).

#### 4.3 Химический и фазовый состав ГА порошка для напыления и покрытий из него

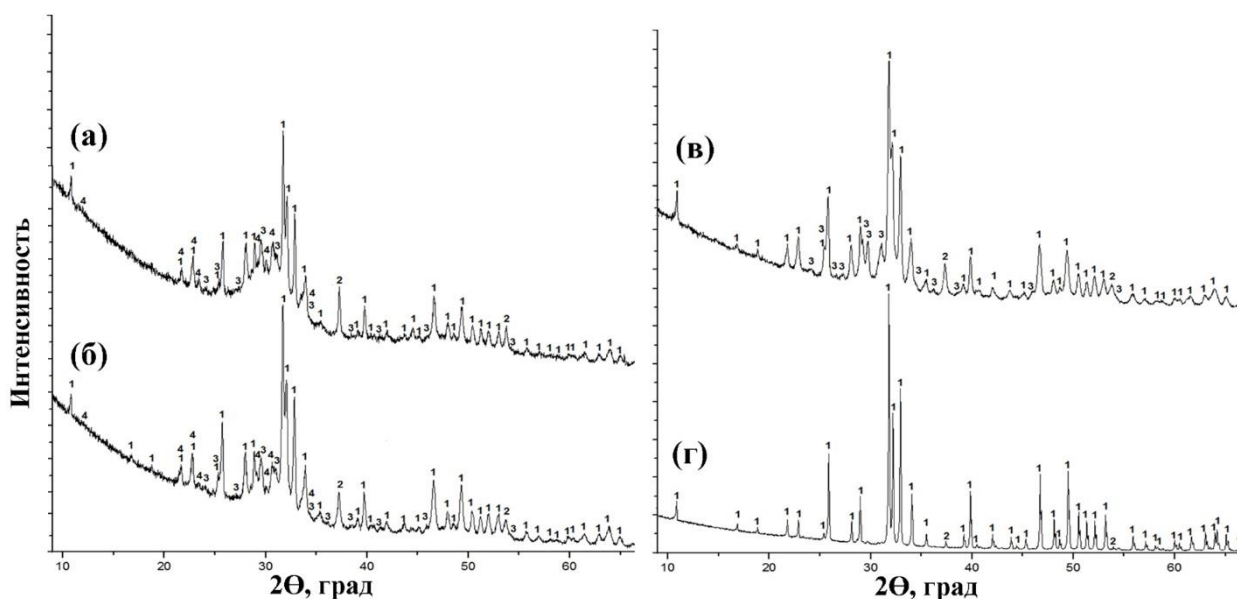


Рис. 6. Рентгенограммы ГА: (а) – 20°C, дистанция 150 мм, 1 образец; (б) - 20°C, дистанция 95 мм, 2 образца; (в) - 550°C, дистанция 95 мм, 3 образца; (г) - порошок для напыления.

Рентгенограммы ГА покрытий, напылённых на Ti подложку с начальной температурой 25°C имеют гало, что свидетельствует о неравновесной структуре (рис.6, а б). Уменьшение дистанции напыления с 150 до 95 мм снижается площадь этого гало. Подогрев подложки до 550°C при дистанции напыления 95 мм приводит покрытия к более равновесному состоянию, близкому к порошку для напыления (рис.6, в г).

Содержание ГА в покрытии уменьшается с увеличением дистанции напыления с 95 до 150 мм в связи с частичным разложением ГА фазы на  $\alpha$ -ТКФ, ТТКФ, оксид кальция и потерей гидроксильных групп при напылении на не подогретые подложки. Следует отметить, что в наших экспериментах оксид кальция наследуется от порошка для напыления (табл. 2). Содержание оксида кальция в покрытии было нулевым, когда в порошке для напыления не было оксида кальция (табл. 2). 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 видимо определяют формирование неравновесного состояния частиц в покрытии, содержание этих фаз равно 30,1%  $\alpha$ -ТКФ и 5,5% ТТКФ. Покрытие имеет максимальное содержание высокотемпературной фазы  $\alpha$ -ТКФ в

результате закалки из жидкого состояния. 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).

*Фазовый состав порошков и покрытий ГА*

**Таблица. 2**

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

*Примечание 8\* и 9\*\* - Спекание при 1250°С 6 часов. Порошком 8 напыляли покрытия 1-3, 6-7. Порошком 9 напыляли покрытие 4.*

Более равновесное состояние ГА покрытия формируется при напылении на предварительно подогретую до 550°С подложку,  $\alpha$ -ТКФ фаза не фиксируется, содержание ТТКФ фазы повышается в 1,5 раза. Покрытие толщиной 2 мм, напыленное на дистанции напыления 118 мм на не подогретую подложку, перегревается в процессе напыления,  $\alpha$ -ТКФ отсутствует, как в случае напыления на предварительно подогретую подложку.

В порошке для напыления после спекания при 1250°С, 6 часов, размер кристаллитов равен 66-75нм. Размер кристаллитов ГА покрытий равен 36 нм при начальной температуре подложки 550°С и снижается до 12 нм при напылении на подложку с начальной температурой 20°С. Для справки, размер кристаллитов в химическом ГА

продукте (для последующего изготовления порошка для напыления) после термообработки при 400°C равен 8 нм.

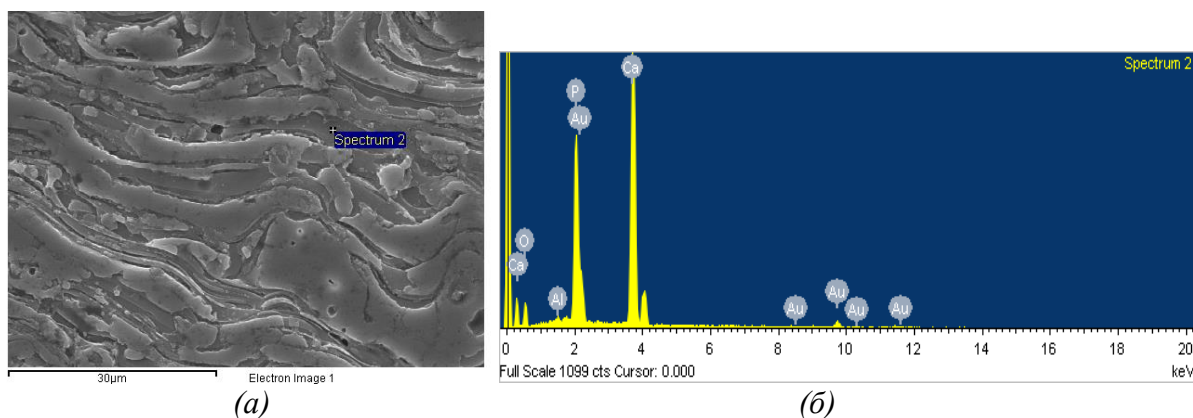


Рис. 7. (а) покрытие №2 (табл. 2), напылённое на подложку с начальной температурой 20°C (б) спектр его химического состава.

Локальный состав в напыленных частицах ГА покрытия установлен микроанализом (рис. 7). Отношение Са/Р для покрытия с начальной температурой подложки 20°C равно 1,42-1,87 при среднем значении для девяти измерений 1,56. Отношение Са/Р для покрытия с начальной температурой подложки 550°C равно 1,43-1,88 при среднем значении для шести измерений 1,62. Теоретические значения отношения Са/Р для исследованных фаз равны: ГА=1,67, ТКФ=1,5, ТТКФ=2,0. Разницу экспериментальных отношений Са/Р в напыленных частицах покрытиях объяснили нахождением частиц разного размера, 25-63 мкм, в разных температурных зонах плазменной струи и как следствие разным содержанием в них химических элементов, разным содержанием ТТКФ, ТКФ фаз в результате разложения ГА фазы. Следует отметить, что после гидротермической обработки покрытия, содержание ГА фазы достигает 98%, что предполагает синтез ГА фазы из продуктов разложения. Такая возможность подтверждается и отношением Са/Р 1,62, близким к теоретическому значению 1,67.

#### 4.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия ГА покрытий

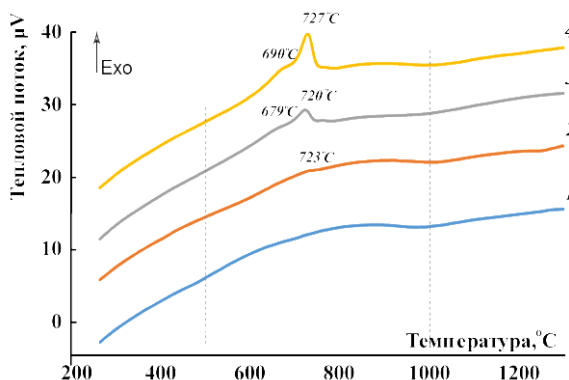


Рис.8. ДСК диаграммы ГА покрытий и порошка для напыления в среде аргона.

Все образцы порошков и покрытий имеют небольшой тепловой эффект в температурном интервале 500-1000°C на ДСК -кривых, который в этом исследовании не объяснили (рис.8). Незначительный тепловой экзо-эффект с температурой пика 723°C имеется у 7 образца, напыленного на подложку с исходной температурой 550°C с

расстояния 95 мм (рис.8, кривая 2). Заметные экзо-эффекты на ДСК-кривых с температурами пиков 720 и 727°C видны соответственно у 1 и 2 образцов, напыленных на подложки с исходной температурой 20°C (рис.8, кривые 3 и 4) (табл. 3). Величина теплового эффекта повышается в 1,5 раза с увеличением дистанции напыления с 95 мм до 150 мм, вследствие 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. 3). Эта температура для 7 образца имеет более высокое значение  $T_x = 685^\circ\text{C}$ , что объясняется частичным переходом неравновесной фазы в равновесное состояние уже при напылении (табл. 3). Сделан вывод, что тепловые потоки от подогретой подложки, плазмы и напыляемых частиц снижают вероятность формирования неравновесной (аморфной) фазы в формируемом ГА покрытии.

*Данные ДСК - исследований.*

**Таблица 3**

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

*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

\* - ДСК в атмосфере воздуха.

#### **4.5. Гидротермическая обработка ГА покрытий**

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. 8 а, в, г, табл. 3). Установлены средние размеры кристаллитов для порошка 300 нм, для покрытия 95,4 нм, покрытие после гидротермической обработки 121,6 нм.

Исходные порошки для напыления, 1 и 2, содержат основную фазу ГА. После плазменного напыления среднее содержание этой фазы в покрытиях снижается до 76,4 %. 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 термическим воздействием 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 %. Можно предположить, что в результате гидротермической обработки ТКФ, ТТКФ фазы в покрытиях переходят в ГА фазу, что фиксируется по уменьшению ширины пиков ГА фазы.

## 5. Композиционные ТКП Ti + ГА покрытия [3,4,31-34]

Для реализации основной идеи по напылению композиционного покрытия ТКП Ti+ГА без перерыва по времени, ГА покрытие напыляли на ТКП Ti (марка BT1/00) при температуре 550°C, именно эту температуру имеет ТКП Ti на момент окончания его напыления. После напыления композиционного покрытия ТКП Ti+ГА, образцы запрессовывались в пластмассу и испытывались на сдвиг. Максимальное значение сдвиговой прочности,  $92,6 \pm 10,1$  МПа получили для покрытия ТКП Ti+ГА толщиной 1,22 мм при толщине ГА покрытия 80 мкм. При визуальных исследованиях образцов после сдвиговых испытаний в бинокляре установлено, что поверхность разрушения на 69% проходила по пластмассе и на 31% ГА покрытию. Эти показатели говорят о хорошей прочности ТКП Ti+ГА покрытия, поскольку сдвиговая прочность ГА покрытия напыленного цилиндрическую подложку при её температуре 25°C равна 25 МПа. Повышение сдвиговой прочности ТКП Ti+ГА объяснили как развитой поверхностью ТКП Ti, так температурой 550°C при которой формировалось ГА покрытие. Положение поверхности разрушения уточнили и по продольным шлифам образцов после сдвиговых испытаний (рис.9). Для обозначения линии разрушения образец запрессовывался в пластмассу другого цвета. Поверхность разрушения проходила по внешнему цилиндру образца с покрытием, захватывая некоторые вершины керамического слоя.

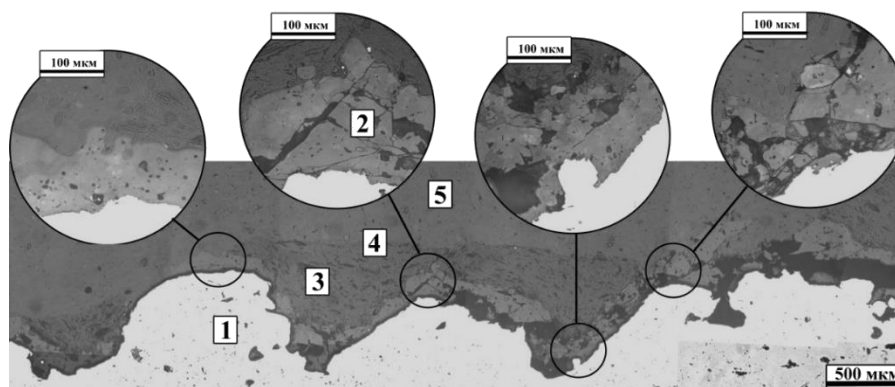


Рис. 9 Продольное сечение образца четвертой группы после сдвига с CaAlO покрытием, напыленным при подогреве подложки 450 °C: 1 – ТКП Ti, 2 - CaAlO покрытие, 3 – первая пластмасса, 4 – граница между первой и второй пластмассой (5).

Изменение структуры, химического состава и микротвердости границы между ГА покрытием и Ti сплавом (марка OT4-1) исследовали при напылении ГА покрытия на Ti подложку при двух её температурах, 20°C и 550°C. Сделали три группы замеров микротвердости: Ti, ГА и границы Ti – ГА. Подсчитали микротвердость границы,  $H_G^{cal}$  используя правило смесей, подсчитали отношение экспериментальной величины микротвердости границы к её расчетному значению  $H_G^{exp} / H_G^{cal}$  (табл. 4).

Микротвердость ГА покрытия, подложки Ti сплава (марка OT4-1) и границы между ними

Таблица 4

| Подогрев, °C | Микротвёрдость, ГПа |          |            |             |                         |
|--------------|---------------------|----------|------------|-------------|-------------------------|
|              | $H_G^{exp}$         | $H_{ГА}$ | $H_{Ti}^*$ | $H_G^{cal}$ | $H_G^{exp} / H_G^{cal}$ |
| 20           | 2,32                | 3,26     | 2,98       | 3,12        | 0,74                    |
| 550          | 3,07                | 3,01     | 3,02       | 3,02        | 1,02                    |

Напыление ГА на Ti сплава (марка OT4-1) подложку при 550°C позволяет реализовать химическое взаимодействие (смачивание) между ними уже на стадии плазменного напыления, в результате чего  $H^{\text{exp}}_G / H^{\text{cal}}_G$  равно 1,02, микротвердость Ti и ГА на их границе реализуется, что не наблюдается на ГА покрытии, напыленным при температуре Ti 20°C, отношение  $H^{\text{exp}}_G / H^{\text{cal}}_G$  равно 0,74.

На ОЖЕ – спектрометре анализировали распределение Ti, Ca, P, O, Mn и Al в подложке из Ti сплава (марка OT4-1), в ГА покрытии и на их границе в трех образцах, напыленных при подогреве подложки 550°C, два из которых затем подвергли ВТО 800°C или 1000°C. На границе раздела в образце, напыленном с подогревом подложки 550°C без последующей термообработки, не выявлены объемы новых фаз при исследовании на ОЖЕ - спектрометре JEOL JAMP-9500 F, в тоже время установлена взаимная диффузия Ti, Ca и O (рис. 10, а). После ВТО 800 и 1000°C на границе появились новые фазы, с примерно одинаковым объемом (рис. 10, б, в).

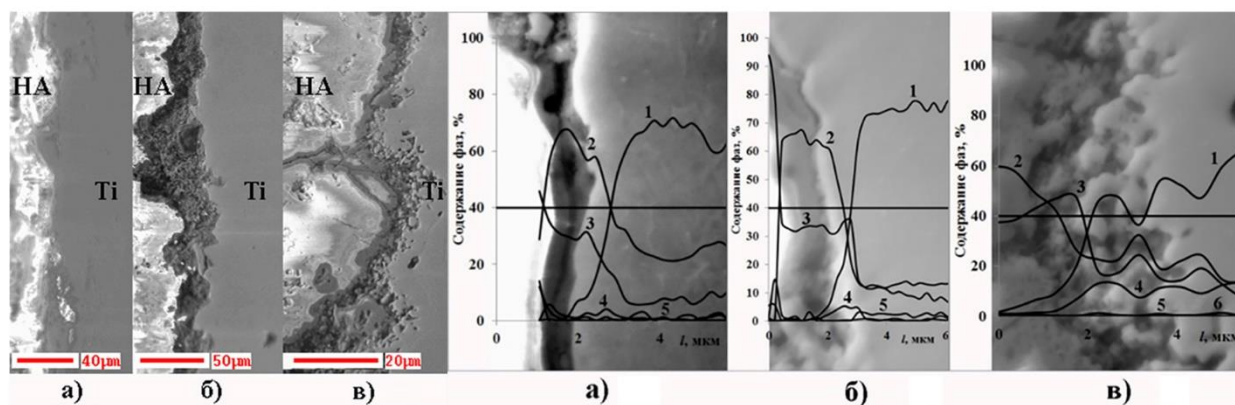


Рис. 10. Изображение во вторичных электронах (SE) сечения «ГА покрытие – подложка из Ti сплава (марка OT4-1)» и распределение элементов: 1-Ti, 2-O, 3-Ca, 4-P, 5-Mn и 6-Al в области границы раздела между Ti подложкой и ГА покрытием: (а) в состоянии после напыления с подогревом при температуре 550 °C (а) и после последующих ВТО (б) при 800 °C и (в) 1000°C

В двух образцах, в первом, состоянии после напыления, и, во втором, после последующей ВТО 800°C на границе обнаружили O и Ca. В третьем образце, после напыления и последующей ВТО 1000°C на границе содержались и 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 Ti подложки, а содержание кальция уменьшалось от границы во всех трех образцах. Наличие P в подложке установили на расстоянии 10 мкм от границы с покрытием после ВТО 1000°C (рис.10).

Содержание элементов, %, на границе подложка из Ti сплава (марка OT4-1)- ГА покрытие и в подложке на расстоянии от границы до 8 мкм в образце, напыление с подогревом подложки до 550°C

Таблица 5

| Обработка  | Место замера | Ti | O  | Ca | P  | Al и Mn |
|------------|--------------|----|----|----|----|---------|
| Без        | подложка     | 68 | 23 | 5  | 2  | 2       |
|            | граница      | 3  | 62 | 30 | 3  | 2       |
| ВТО 800°C  | подложка     | 72 | 12 | 12 | 2  | 2       |
|            | граница      | 1  | 65 | 30 | 2  | 2       |
| ВТО 1000°C | подложка     | 47 | 20 | 19 | 12 | 2       |
|            | граница      | 42 | 22 | 22 | 12 | 2       |

## 6. Исследования *in vivo* имплантатов с ТКП Ti + ГА покрытиями [35,36]

Изготовление образцов для исследований *in vivo* выполнены в два этапа. В ИМЕТ РАН напылены ТКП Ti покрытия на Ti проволоки марки ВТ 1/00. На втором этапе фосфатные покрытия двух модификаций, одна из которых ГА другой фосфат кальция, ФК, нанесены микроплазменным оксидированием проф. Мамаевым Анатолием Ивановичем (г. Томск, Научно-инновационный образовательный центр (НИОЦ) «Микроплазменные технологии») (рис. 11, а). Исследование проводили на беспородных половозрелых собаках под руководством проф. Маланина Дмитрия Александровича (г. Волгоград). После извлечения костные блоки с имплантатами заливались в эпоксидную смолу для сдвиговых испытаний (рис. 11, б, в).

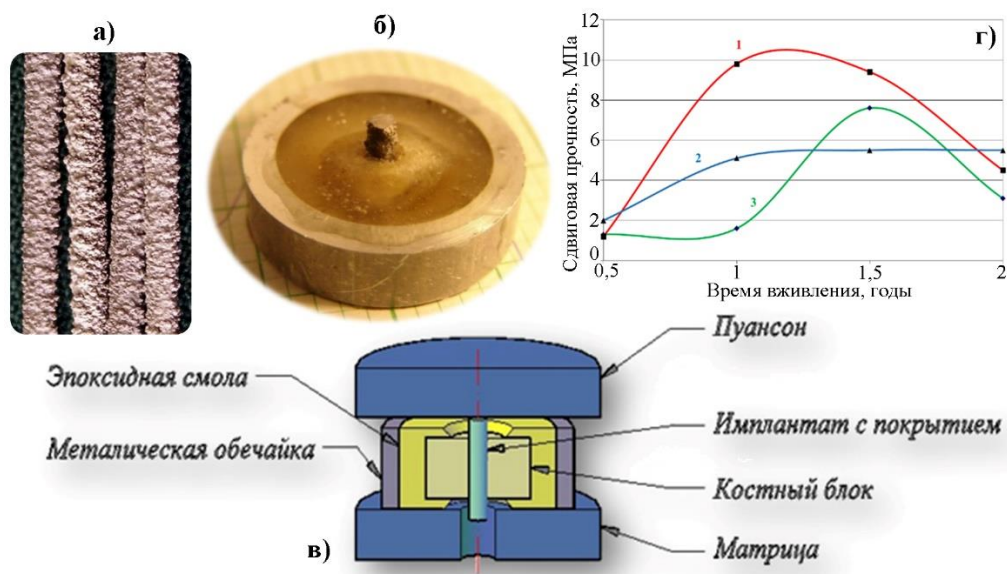


Рис. 11. образцы имплантатов после (а) нанесения ТКП Ti + ГА покрытий, (б) с костным блоком в эпоксидной смоле, (в) схема испытания образца имплантата с костным блоком на сдвиг, (г) сдвиговая прочность имплантатов относительно костной ткани от времени вживления, с покрытиями: 1- ТКП Ti + ГА, 2- с ТКП Ti + ГА+ФА, 3- ТКП Ti.

Сдвиговая прочность системы имплантат с ТКП покрытием – костный блок зависит от вида покрытия и времени вживления (рис.12, г). Для композиционного покрытия ТКП Ti +ГА сдвиговая прочность интенсивно повышается на раннем этапе вживления (рис. 11, г кривая 1). То же происходит с покрытием ТКП Ti+ГА+ФК, но с меньшей интенсивностью. Для ТКП Ti покрытия интенсивное повышение сдвиговой прочности идет с запаздыванием сопровождающимся, видимо с формированием оксидного слоя на ТКП Ti. Такое предположение для титановых имплантатов высказывалось ранее зарубежными исследователями. Формирование оксидного слоя изменяет электрический потенциал на титане и способствует формированию природного апатита в организме. Изменения сдвиговой прочности на позднем этапе вживления требуют дополнительных исследований.

ТКП Ti покрытия на реальных тазобедренных имплантатах реализованы в лабораторных условиях в ИМЕТ РАН в рамках выполнения хозяйственного договора с ООО Эндосервис, г. Королев, Московской области и ООО ЭСИ Медикал, г. Новосибирск (рис. 12, а).

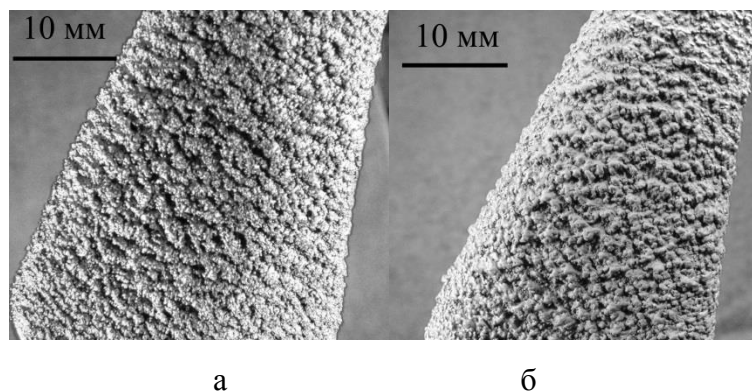


Рис. 12. Макроструктура покрытий на реальных тазобедренных имплантатах «ножка»: (а) ТКП Ti, (б) ТКП Ti+ГА.

### Выводы

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%  $\alpha$ -ТКФ, 10,4% ТТКФ до 73% ГА, 22,8% ТТКФ, 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 - спектроскопии.

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

5. Проведены исследования по вживлению имплантатов с покрытиями в сроки до 48 недель. Для имплантата с ТКП Ti+ГА 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+ГА покрытия изготовлена роботизированная установка с последовательным напылением Ti и ГА покрытий.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. 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.
2. 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.
3. 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. Амелеченко, Сдвиговая прочность системы цилиндрический титановый имплантат – пластмасса // *Перспективные материалы*, 2018, №2, с.25-35,
4. 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.
5. 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.
6. 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.*
7. 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.
8. 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
9. 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*
10. 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.
11. 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.
12. Surtaev, A. S., Pavlenko, A. N., Kuznetsov, D. V., Kalita, V. I., Komlev, D. I., Ivannikov, A. Y., & Radyuk, A. A. (2017). 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, 146-155.
13. А. 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.
14. 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.

15. 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.
16. 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*.2020.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. 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
26. Inna V. Fadeeva, Vasilii I. Kalita, Dmitry I. Komlev, Alexei A. Radiuk, Alexander S. Fomin, Galina A. Davidova, Nadezhda K. Fursova, Fadis F. Murzakanov, 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.
27. 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.

28. 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.
29. 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.
30. С.М.Баринoв, А.Ю.Иванников, В.И.Калита, Д.И.Комлев, В.С.Комлев, А.А.Радюк, И.В.Смирнов, А.Ю.Федотов, (2017) Композиционные покpытия на основе низкотемпературных фосфатов кальция для внутрикостных имплантатов, Материаловедение, (6), 36-38.
31. Граница раздела покpытия 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.
32. Сдвиговая прочность композиционных покpытий 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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. – Т. 15. – С. 101018.
36. 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.