

УДК 621.793.71

В.А. Оковитый, Ф.И. Пантелеенко, О.Г. Девойно, В.В. Оковитый  
(Белорусский национальный технический университет, г. Минск),  
А.И. Кулак (ГНУ "Институт общей и неорганической химии" НАН Беларуси, г. Минск)  
E-mail: scvdmmed@bntu.by

## Исследование параметров напыления биокерамических плазменных покрытий на нанокристаллические подложки

*Проведены исследования процессов и оптимизированы технологические параметры напыления биокерамических плазменных покрытий на нанокристаллические подложки титана и его композиций. При оптимизации учитывали фактор сохранения структуры подложки из нанокристаллического титана.*

*Ключевые слова: плазменное напыление покрытий, биокерамические покрытия, нанокристаллическая подложка.*

*Researches of processes are carried out and technological parameters of plasma spraying of bioceramic coatings on nanocrystal substrates of the titan and its compositions are optimised. At optimisation the factor preservation of structure of a substrate from nanocrystal the titan was considered.*

*Keywords: plasma spraying coatings, bioceramic coatings, nanocrystal substrate.*

### Введение

Прочное сцепление между напыляемым материалом и основой обычно рассматривается как химическая реакция на границе раздела фаз, вступающих в физический контакт в результате деформации и растекания частиц. Природа материалов основы и частиц, их энергетическое состояние в момент соударения являются определяющими факторами образования прочной связи.

Адгезионный контакт образуется либо за счет коллективизации валентных электронов атомами контактных поверхностей с образованием металлической связи, либо путем локализации электронной плотности вблизи электроотрицательных атомов с образованием связей ковалентного типа. Первый вид химической связи характерен для соединений металлов и сплавов, второй — для соединений керамических и разнородных материалов. Кинетика осуществления химического взаимодействия характеризуется энергетическим барьером, который преодолевают атомы для перехода из одного устойчивого состояния в другое (энергия активации взаимодействия).

Согласно рассмотренному механизму образования прочных адгезионных связей важная роль принадлежит активации поверхности подложки. При напыле-

нии композиционного порошка, содержащего гидроксиапатит (ГА) и керамический материал, на титан, компактированный *равноканальным угловым* (РКУ) прессованием, усиливается эффект локального снижения активационного энергетического барьера (за счет измельченной структуры и повышенной поверхностной энергии подложки). В результате прочность сцепления такого покрытия в сравнении с напылением его на сплав  $Ti_6Al_4V$  должна возрасти, кроме того, уменьшается неоднородность напыленных покрытий в переходной зоне от покрытия к подложке.

Известно, что существенное изменение структуры напыляемых подложек нанокристаллического титана и его композиций, а соответственно и эксплуатационных свойств, происходит при температуре порядка 300 °С и выше. Следовательно, при оптимизации режимов напыления (расход плазмообразующего газа, мощность плазменной дуги, дистанция напыления), влияющих на термодинамику системы покрытие—подложка, необходимо учитывать фактор сохранения структуры подложки из нанокристаллического титана. Кроме того, в результате оптимизации в покрытии должно быть максимальное содержание кристаллической фазы, которая увеличивает адгезионную и когезионную прочности сцепления покрытия.

Максимальное содержание кристаллической фазы можно получить или в результате термообработки, или оптимизацией параметров напыления (фракция порошка, ток и напряжение плазмы, дистанция напыления и т.д.). Последний критерий оптимизации – коэффициент использования порошка (КИП), поскольку стоимость 1 кг порошка ГА колеблется в пределах от 700 до 1200 \$.

### Методика исследования

Исследование сечения образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе Nanolab-7 фирмы "Оптон" (Германия) при увеличениях  $\times 500$ ,  $\times 2500$ ,  $\times 5000$ . На рис. 1, 2 показаны микроstructures нанокристаллических подложек титана и его композиций в исходном состоянии и после оптимизированного плазменного напыления на них покрытий из ГА.

Технически чистый титан (см. рис. 1, а) был получен по технологии РКУ прессования соответствующего порошка с размером частиц порядка 36 мкм. Прессование и отжиг компактированного материала выполняли в вакууме. Режимы прессования: температура – 550 °С; давление – 0,8 ГПа. Режимы отжига: температура – 800 °С; длительность – 1 ч. Эта технология обеспечивает интенсивную пластическую деформацию и измельчение структуры частиц порошка титана до нанокристаллического уровня с размером зерен металла порядка 300 нм.

Композиции титана с добавкой 5 %  $\text{TiO}_2$  и 10 %  $\text{TiO}_2$  (см. рис. 2, а, б) получены по технологии РКУ прессования

смеси соответствующих порошков. Размер частиц  $\text{Ti}$  составлял порядка 36 мкм,  $\text{TiO}_2$  применяли в виде нанопорошка. Прессование и отжиг компактированного материала выполняли в вакууме. Режимы прессования: температура – 550 °С; давление – 0,55 ГПа. Режимы отжига: температура – 500 °С; длительность – 30 мин. После этого компактированный материал подвергали специальной обработке с дополнительным пластическим деформированием.

Плазменное напыление биосовместимых покрытий проводили на образцы размером  $(40 \times 12 \times 3 \pm 0,1)$  мм из сплава  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  и нанокристаллического титана и его композиций на установке для плазменного напыления на воздухе APS фирмы "Плазма-Техник АГ". Подслоя покрытия в обоих случаях наносили на одном режиме. Режимы нанесения покрытий приведены в табл. 1.

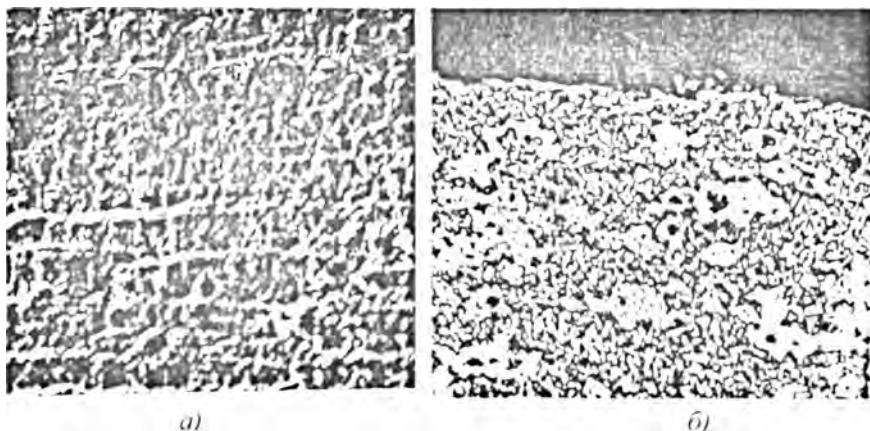


Рис. 1. Микроstructure нанокристаллического технически чистого титана ( $\times 2500$ ): а – до напыления ГА; б – после напыления ГА

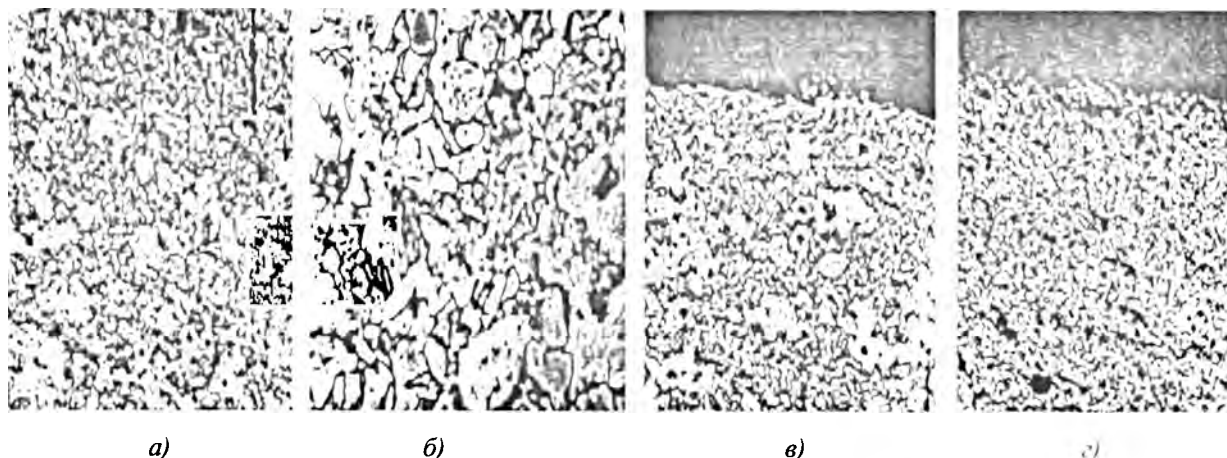


Рис. 2. Микроstructure нанокристаллического композиционного материала  $\text{Ti} + 5\% \text{TiO}_2$  (а, в) и  $\text{Ti} + 10\% \text{TiO}_2$  (б, г): а, б – до напыления ГА; в, г – после напыления ГА на дистанции 80 мм

Таблица 1

Режимы нанесения покрытия

Мощность плазменной струи, кВт	Расход плазмообразующего газа, л/мин		Расход транспортирующего газа, л/мин	Дистанция напыления, мм	Расход порошка, г/мин	Толщина слоя, мкм
	аргон	водород				
Подслой						
25	30	4	2,5	120	4 (Ti)	40
Переходный слой						
30	30	5	3	150	6	50
Наружный слой						
30	30	5	3	130	5	40

\* Композиционный порошок – ГА от 10 до 90 % мас., остальное – оксид алюминия.

Напыленное покрытие термообработывали при 600...800 °С в течение 1...2 ч в термопечи СНОЛ-1. Толщина покрытия – 0,3 мм.

Фазовый состав покрытий исследовали методом рентгеноструктурного анализа на рентгенографическом дифрактометре ДРОН-3. Количественное содержание фаз и равномерность их распределения определяли на сканирующем электронном микроскопе Nanolab-7 при увеличении от 5 000 до 20 000 раз.

Прочность сцепления измеряли на отрывной машине Instron. Количественные оценки параметров определяли как усредненные по пяти измерениям. Сравнительные данные свойств покрытий приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительные данные свойств покрытий

Материал подложки	Содержание кристаллической фазы ГА в слое, %		Прочность, МПа	
	переходном	наружном	адгезионная	когезионная
Сплав Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V	98	98	35	39
Нанокристаллический титан	98	98	46	51
Нанокристаллический титан + 5 % диоксида титана	96	95	48	54
Нанокристаллический титан + 10 % диоксида титана	92	89	32	33

### Оптимизация параметров напыления

Оптимизацию осуществляли следующим образом: на первом этапе проводили оптимизацию на основании получения максимального КИП. Вначале КИП и процентное содержание кристаллической фазы (табл. 3) определяли при различных значениях тока и

Таблица 3

КИП (%) и процентное содержание кристаллической фазы в покрытиях при различных значениях тока и расхода плазмообразующего газа

I, А	Расход Н <sub>2</sub> , л/мин					
	ГА			ГА + 20 % TiO <sub>2</sub>		
	11	12	13	11	12	13
400	$\frac{37}{93}$	$\frac{38}{89}$	$\frac{39}{88}$	–	–	–
450	$\frac{43}{91}$	$\frac{56}{83}$	$\frac{43}{77}$	$\frac{43}{89}$	$\frac{44}{92}$	$\frac{46}{90}$
500	$\frac{40}{89}$	$\frac{51}{85}$	$\frac{49}{76}$	$\frac{48}{96}$	$\frac{46}{90}$	$\frac{50}{81}$
550	$\frac{52}{86}$	$\frac{53}{80}$	$\frac{46}{71}$	$\frac{56}{98}$	$\frac{53}{91}$	$\frac{48}{84}$
600	–	–	–	$\frac{52}{93}$	$\frac{50}{86}$	$\frac{46}{79}$

Примечание. В числителе приведены значения КИП, в знаменателе – процентное содержание кристаллической фазы. L = 100 мм; плазмообразующий газ p<sub>Ar</sub> = 4 МПа; транспортирующий газ p<sub>Ar</sub> = 0,4 МПа; плазматрон F4H фирмы "Плазма-техник АГ"; скорость перемещения плазматрона – 150 мм/с.

Таблица 4

КИП (%) и процентное содержание кристаллической фазы в покрытиях при различных дистанциях напыления

Вид покрытия	Дистанция напыления, мм				
	70	80	90	100	110
ГА*	$\frac{51}{96}$	$\frac{56}{98}$	$\frac{43}{94}$	$\frac{40}{89}$	$\frac{-}{83}$
ГА+20 % TiO <sub>2</sub> **	-	$\frac{48}{95}$	$\frac{50}{96}$	$\frac{56}{98}$	$\frac{53}{92}$

\*I = 500 А, R<sub>H<sub>2</sub></sub> = 11 л/мин.  
 \*\*I = 550 А, R<sub>H<sub>2</sub></sub> = 11 л/мин.

Примечание. См. примечание к табл. 3.

Таблица 5

Оптимальные режимы напыления биокерамических покрытий на нанокристаллическую подложку

Покрытие	Расход H <sub>2</sub> , л/мин	Дистанция напыления L, мм	Ток I, А	Расход порошка, кг/ч
ГА	11	80	500	3
ГА+TiO <sub>2</sub>	11	100	550	3,5

Примечание. Плазмообразующий газ p<sub>Ar</sub> = 4 МПа; транспортирующий газ p<sub>Ar</sub> = 0,4 МПа; плазматрон F4H фирмы "Плазма-техник АГ"; скорость перемещения плазматрона – 150 мм/с.

расходах плазмообразующего газа R<sub>H<sub>2</sub></sub>, л/мин, но с постоянной дистанцией напыления L = 100 мм. На следующем этапе оптимальные значения дистанции напыления определяли с постоянными значениями тока и расхода плазмообразующего газа (табл. 4). Расход аргона на всех этапах оптимизации был постоянным – 40 л/мин, покрытия напыляли без охлаждения порошком фракционного состава 63...80 мкм для внешнего и наружного слоев.

Затем с помощью металлографических исследований микроструктур нанокристаллических подложек титана и его композиций в исходном состоянии и после оптимизированного плазменного напыления на них покрытий из ГА и ГА-керамики окончательно выбирали оптимальные режимы напыления. Оптимальные режимы напыления биокерамических покрытий на нанокристаллическую подложку приведены в табл. 5.

### Обсуждение результатов

Согласно рис. 1 подложки в исходном состоянии и после напыления ГА во многом идентичны. Для них,

например, характерны образования гидридов, оксидов, нитридов (белые зоны фотографий). Эти вещества являются продуктами взаимодействия титана с водородом, кислородом, азотом воздуха и технологическими газами операции напыления ГА. Указанные образования имеются как в пределах, так и на границе зерен металла. В сравнении с исходной подложкой поверхность напыленной титановой основы характеризуется возросшим количеством гидридов, оксидов, нитридов. Однако толщина поверхностного слоя с избытком твердых и хрупких включений незначительна (5...12 мкм), что не оказывает существенного влияния на эксплуатационные свойства напыленного имплантата.

Анализ рис. 1 свидетельствует о том, что принципиальных изменений структуры титана после напыления не происходит. Согласно рис. 2 подложка из композиции титана с добавкой 5 % TiO<sub>2</sub> и 10 % TiO<sub>2</sub> достаточно однородна, заметная неравномерность распределения частиц TiO<sub>2</sub> отсутствует. Концентрация твердых и хрупких включений в поверхности слоя различных подложек и толщина слоев практически одинакова при оптимизированных режимах напыления ГА. Однако суммарное количество включений в напыленном образце с добавкой 10 % TiO<sub>2</sub> существенно увеличивается за счет фазы в объеме основного материала.

Отрицательный эффект избытка твердых и хрупких включений поверхности подложки усиливается за счет аналогичной фазы в объеме основного материала. При такой структуре фактор упрочняющего армирования основного материала фазой TiO<sub>2</sub> может оказаться малоэффективным для эксплуатации имплантатов в условиях переменных нагрузок. Возникающие на поверхности подложки усталостные трещины могут беспрепятственно развиваться в глубь основного материала за счет избыточной твердой и хрупкой фазы TiO<sub>2</sub>. Поэтому содержание TiO<sub>2</sub> в композициях титан-диоксид титана не должно превышать 10 %.

На рис. 3 приведены микроструктуры покрытия из ГА + 20 % TiO<sub>2</sub>, напыленного на оптимальных режимах, приведенных в табл. 4, на подложку из нанокристаллического титана. Согласно рис. 3, а покрытие сформировано из деформированных частиц порошка, заметны границы между частицами, нанесенными слоями, покрытием и подложкой. Вместе с тем в сравнении с напылением на титан однородных частиц ГА граница между покрытием и подложкой выражена менее четко (рис. 3, б). Это дает основание полагать, что напыление композиционного порошка TiO<sub>2</sub>-ГА позволяет уменьшить неоднородность напыленных изделий из титана в переходной зоне от покрытия к подложке. Создаются предпосылки увеличения проч-

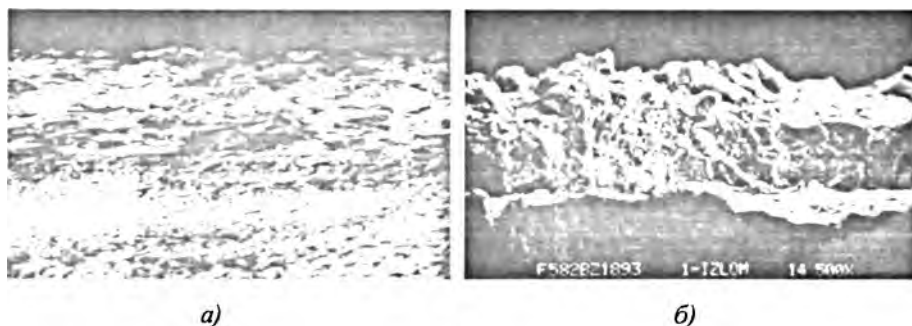


Рис. 3. Микроструктура (а) покрытия из  $TiO_2$ -ГА на образце титана и граница между покрытием из ГА и титановой подложкой (б)

ности изделий, что улучшает их эксплуатационные свойства.

Установлено, что наряду с ГА  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  на рентгенограмме присутствуют линии фазы, которая является продуктом взаимодействия напыленной биокерамики и титановой подложки, компактированной РКУ прессованием. В данном случае химическое соединение фосфида титана, и как следствие прочный адгезионный контакт биокерамики, образуются за счет получения связи ковалентного типа. Установлено, что содержание фосфида титана в общем объеме покрытия вместе с переходной зоной составляет 6,2 %.

#### Закключение

Согласно рассмотренному механизму образования прочных адгезионных связей важная роль принадлежит активации поверхности подложки. При напылении порошка  $TiO_2$ -ГА на титан, компактированный РКУ прессованием, усиливается эффект локального снижения активационного энергетического барьера (за счет измельченной структуры и повышенной поверхностной энергии подложки).

Измельченная структура такого титана способствует увеличению количества активных центров, расположенных на границах структурных зерен. Центры выходят на поверхность подложки, характеризуются

повышенной энергией, а их увеличенное количество улучшает условия сцепления напыленных частиц с подложкой. В результате прочность сцепления покрытия  $TiO_2$ -ГА в сравнении с напылением его на титан возрастает.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ильющенко А.Ф., Оковитый В.А., Шевцов А.И. Плазменные покрытия на основе керамических материалов. Минск: Беспринт, 2006. 316 с.
2. Ильющенко А.Ф., Оковитый В.А., Кулак А.И. и др. Анализ состояния подложки из титана после нанесения слоя гидроксиапатита // Третья науч.-техн. конф. "Новые материалы и технологии". Минск, 1998. С. 66–67.
3. Оковитый В.А., Ильющенко А.Ф., Шевцов А.И. и др. Формирование плазменных биокерамических покрытий // Сб. докл. 3-й Междунар. конф. "Сварка". Рига (Латвия), 1999. С. 130–134.
4. Способ плазменного нанесения биосовместимых покрытий: пат. 2756 Респ. Беларусь, МКИ<sup>4</sup> С 01 В 25/32 / В.А. Оковитый, А.Ф. Ильющенко, С.Б. Соболевский, А.И. Кулак; Ин-т порошковой металлургии. № 960272; заявл. 31.05.1996; опубл. 30.03.1999.
5. Ильющенко А.Ф., Оковитый В.А. Получение биокерамических покрытий плазменным напылением // Nove smery vo vyrobnych technologiach 2002: Proc. of 6-th conference. Presov (Slovenska republic), 2002. С. 70–74.
6. Ильющенко А.Ф., Оковитый В.А., Шевцов А.И., Кулак А.И. Формирование плазменных биокерамических покрытий // Порошковая металлургия. Минск: Белорусская наука, 2007. Вып. 30. С. 215–226.
7. Способ плазменного нанесения биосовместимых покрытий (положительное решение) / В.А. Оковитый, А.Ф. Ильющенко, А.И. Шевцов, В.М. Асташинский. № 20070499; заявл. 03.05.2007.
8. Оковитый В.А. Исследование процесса формирования плазменных композиционных биокерамических покрытий с последующей высокоэнергетической обработкой // Порошковая металлургия. Минск: Белорусская наука, 2008. Вып. 31. С. 32–42.

