

На правах рукописи



Папшев Вячеслав Андреевич

**МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОПЛАЗМЕННЫХ БИОКЕРАМИЧЕСКИХ  
ПОКРЫТИЙ ЛАЗЕРНЫМ ИК-ИЗЛУЧЕНИЕМ С УЛУЧШЕНИЕМ  
ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Специальность 05.09.10 – Электротехнология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Саратов 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Научный руководитель: **Лясников Владимир Николаевич**,  
доктор технических наук,  
профессор,  
Заслуженный деятель науки РФ,

Официальные оппоненты: **Севостьянов Владимир Петрович**,  
доктор технических наук,  
профессор,  
заместитель директора по инновационной и научной работе ООО «Научно-производственное предприятие «ВЕНД»

**Аникин Анатолий Афанасьевич**, доктор технических наук,  
профессор ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова»,  
член-корреспондент РАЕН

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Защита состоится 29 мая 2014 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.10 при ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.» по адресу: 410054, Саратов, ул. Политехническая, 77, корпус 1, ауд. 319.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.».

Автореферат разослан «\_\_\_» апреля 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

проф. Ю.Б. Томашевский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** В настоящее время достаточно крупной медико-технической проблемой является получение биосовместимых пористых покрытий из кальций-фосфатной керамики, например, гидроксиапатита (ГА), на изделиях имплантационного назначения. Большинство методов формирования покрытий основано на высокоэнергетическом воздействии на исходный материал, например таких, как виды газотермического напыления порошкового материала. При этом технологии электроплазменного напыления, позволяющей формировать пористые биосовместимые ГА покрытия, посвящены многие научные работы [Лясников В.Н., Калита В.И.]. Данное направление постоянно развивается и совершенствуется, так как получаемые электроплазменные биосовместимые покрытия обладают существенными достоинствами, такими как развитая морфология, высокая пористость при достаточной прочности сцепления. Вместе с тем, такие покрытия не обеспечивают необходимых структурно-фазовых и физико-механических характеристик.

В условиях высокотемпературного воздействия плазменной струи на поступающий в нее порошковый кальций-фосфатный материал и на покрытие происходит перегрев, а также испарение фосфорных и гидроксильных групп вещества с поверхности частиц порошка. Это приводит к разложению и появлению нежелательных фаз, снижающих уровень биосовместимости покрытия.

К настоящему времени известно несколько способов восстановления структуры покрытия или придания ему дополнительных свойств за счет гидротермальной обработки, например, длительной выдержки в среде пара или в автоклаве [Сао Y., 2005]. Использование дополнительного энергетического, например, ультразвукового воздействия в определенных условиях способно восстановить стехиометрический состав покрытия и придать ему новые улучшенные свойства. Особенности лазерного ИК-излучения и физических закономерностей его воздействия на материал позволяют предполагать возможную эффективность использования указанного метода при модифицировании плазмонапыленных биопокрытий для увеличения кристалличности, прочности сцепления и повышения морфологической гетерогенности. Известно применение лазерного ИК-излучения для обработки поверхности различных материалов, однако применительно к электроплазменным биопокрытиям такие данные практически отсутствуют.

Таким образом, актуальность решения проблемы совершенствования электроплазменных ГА покрытий дентальных имплантатов заключается, прежде всего, в необходимости получения требуемых структурно-фазовых, механических и морфологических характеристик их биосовместимой поверхности за счет разработки технологического метода модифицирования структуры и свойств покрытий лазерным ИК-излучением в водной среде.

**Цель работы:** разработка процесса лазерной модификации электроплазменных биокерамических покрытий в водной среде, обеспечивающего повышение их физико-механических свойств, стабилизацию структурно-морфологических и химических характеристик.

**Задачи работы:**

1. Провести анализ научно-технической информации о способах электрофизической модификации поверхности и структуры плазмонапыленных покрытий, в том числе лазерным излучением, с целью повышения физико-механических свойств.

2. Установить зависимости влияния плотности мощности лазерного ИК-излучения на распределение температурных полей и степени нагрева покрытия от.

3. Выявить закономерности и исследовать влияние параметров лазерного модифицирования на физико-механические, морфологические, структурные свойства покрытий.

4. Разработать технологические рекомендации по лазерному модифицированию электроплазменных покрытий.

**Методика исследований**

В работе использованы основные положения теории электроплазменного напыления и лазерной обработки. Экспериментальные исследования выполнялись с использованием установки электроплазменного напыления ВРЕС 744.3227.001, аппарата струйно-абразивной обработки «Чайка-20», лазерного технологического комплекса «LRS-50». Моделирование процесса лазерной обработки осуществлялось с использованием программного продукта FlexPDE. Свойства покрытий изучались методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «Xcalibur & Gemini A» (Oxford Diffraction, Poland) с использованием рентгеновской трубки с медным анодом в диапазоне углов  $2\Theta$ :  $0 - 80^\circ$ , растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе «MIRA II LMU» фирмы «TESCAN» с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДС) «Inca Energy 350», ИК-спектроскопии на приборе «Perkin Elmer Spectrum One», КР-спектроскопии на аппарате «Integra NT-MDT». Измерения параметров структур на РЭМ-изображениях, полученных при микроанализе, производились в интерфейсе программы «Image Pro Plus» версии 3.0.00. Измерение прочности сцепления покрытий с основой проводилось на разрывной машине МР-5.

**Научная новизна:**

1. Предложен и обоснован способ лазерной ИК-модификации изделий с плазмонапыленным гидроксипатитовым покрытием в водной среде, обеспечивающий повышение физико-механических характеристик, а также восстановление и улучшение структурно-фазового состояния, утраченного в процессе напыления при высокотемпературном воздействии электрической дуги.

2. Установлены закономерности влияния напряжения на лампе накачки активного элемента, длительности лазерного импульса и коэффициента перекрытия пятен облучения на параметры кристалличности, шероховатости и прочности сцепления покрытия, позволяющие контролировать процесс и формировать заданные параметры.

3. В условиях лазерной модификации ГА покрытия в водной среде выявлены новые типы его структурной организации, характеризующиеся повышенной морфологической гетерогенностью и способствующие значительному повышению качеств биосовместимости.

### **Практическая ценность**

Установленная возможность управления структурно-фазовым состоянием плазмонапыленных кальций-фосфатных покрытий при их дополнительном лазерном ИК-модифицировании в водной среде открывает перспективы для нового направления теоретических и экспериментальных исследований по оптимизации технологии и управления свойствами покрытий.

Построенная модель процесса лазерной обработки, основанная на численном решении дифференциального уравнения теплопроводности в программе FlexPDE, позволяет устанавливать степень нагрева, распределение температурных полей в многослойных системах, рассчитывать критические скорости охлаждения, осуществлять контроль и прогнозирование эксперимента.

Результаты работы могут быть использованы в производстве изделий медицинской техники, в том числе, при изготовлении внутрикостных имплантатов с пористыми плазмонапыленными кальций-фосфатными покрытиями с улучшенными физико-механическими качествами.

Материалы диссертационной работы используются студентами 3, 4 курсов Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., обучающихся по направлениям бакалавриата: «Материаловедение и технология материалов», «Биотехнические системы и технологии», при изучении учебных дисциплин, связанных с технологиями создания покрытий, модифицирования поверхности, а также с производством и применением внутрикостных имплантатов.

Результаты работы приняты к внедрению на НПФ «Прибор-Т» при «СГТУ им. Гагарина Ю.А.», а также на ООО «Стальтех» (г. Энгельс).

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

1. Модель процесса, базирующаяся на решении дифференциального уравнения теплопроводности и учитывающая перемещение источника облучения по поверхности, его размер и импульсный режим, позволяет установить адекватные зависимости распределения температурных полей и скорости охлаждения покрытия от плотности мощности излучения для прогнозирования и контроля процесса лазерной модификации биокерамического покрытия.

2. Использование в процессе лазерной модификации кальций-фосфатного покрытия режимов напряжения на лампе накачки  $U=250$  В, длительности импульса  $\tau=4$  мс и коэффициента перекрытия  $k=15$  % обеспечивает повышение степени кристалличности с 30 % до 60 %, увеличение морфологической гетерогенности на 90 % и увеличение прочности сцепления с 20 МПа до 35 МПа.

3. Лазерная модификация гидроксипатитового покрытия в водной среде в зависимости от значений плотности мощности излучения в диапазоне  $q=0,5...2 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup> обеспечивает формирование новых типов структурной организации, значительно увеличивающих морфологическую гетерогенность поверхности.

#### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации были представлены на 13-й Международной молодежной научной школе по оптике, лазерной физике и биофизике «Проблемы оптической физики и биофотоники» («Saratov Fall Meeting 2009», Саратов, СГУ им. Н.Г. Чернышевского, 2009), на Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Инновации и актуальные проблемы техники и технологий» (Саратов, СГУ им. Н.Г. Чернышевского, 2009), на «Всероссийской молодежной выставке-конкурс прикладных исследований, изобретений и инноваций» (Саратов, СГУ им. Н.Г. Чернышевского, 2009), на XXII Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях – ММТТ 22» (Саратов, СГТУ, 2010), на «Saratov Fall Meeting 2010» (Саратов, СГУ им. Н.Г. Чернышевского, 2010), на XXIII Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-24» (Саратов, СГТУ, 2011), на «Saratov Fall Meeting 2011» (Саратов, СГУ им. Н.Г. Чернышевского, 2011), на VI Всероссийской молодежной научной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений», на V Международной школе «Физическое материаловедение» (Тольятти 26.09.2013 - 01.10.2013 года).

Научные исследования поддержаны грантом Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К.» (гос.контракт №23 от 01.07.2011 и гос.контракт № 11020р/17111 от 31.08.2012) по теме: «Разработка технологии получения микро-, наноструктурных биокерамических покрытий методом плазменного напыления с дополнительной лазерной обработкой».

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 22 научные работы, в том числе 5 работ в журналах из списка, рекомендованного ВАК, 1 патент, 15 работ в сборниках трудов или других изданиях.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, заключения, списка использованной литературы из 230 наименований и приложения. Общий объем работы составляет 160 страниц и включает 30 рисунков и 17 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение** характеризует актуальность диссертации, цель работы, положения, выносимые на защиту, научную новизну работы, практическую ценность, реализацию результатов, апробацию работы, ее краткое содержание.

**Глава 1** содержит данные литературного обзора, а также анализа современных исследований и разработок, связанных с характеристиками внутрикостных имплантатов, имеющих покрытие, технологическими методами комбинированного электроплазменного напыления биопокрытий, с перспективными направлениями совершенствования медико-технических свойств имплантатов путем применения лазерных технологий. По итогам обзора сформулирована гипотеза о возможности эффективного повышения фазово-структурных характеристик и физико-механических свойств покрытий имплантатов за счет лазерной ИК-модификации в водной среде. Для реализации положений данной гипотезы формулируются задачи работы.

**Глава 2** в соответствии с целью работы и поставленными задачами раскрывает общую методику исследования, которая характеризует основные применяемые методы теоретических и экспериментальных исследований.

**Глава 3** посвящена математическому моделированию процесса лазерной обработки многослойной системы методом конечных элементов в программе FlexPDE с получением качественной картины распределения температурных полей. Решение задачи моделирования включает несколько этапов.

*1) Физическая постановка задачи* характеризует физические принципы проводимого эксперимента.

Расчетная схема модели, в наибольшей степени соответствующая выполняемому эксперименту, представляет четырехслойную систему, состоящую из титановой основы габаритом  $10 \times 10 \times 2$  мм, пористых слоев титанового подслоя толщиной 15 мкм и ГА покрытия толщиной 50 мкм, покрытых водным слоем толщиной 500 мкм, выбранной исходя из соображений минимального поглощения ИК-излучения (рис.1 *а*). Образец подвергается лазерной импульсной обработке за счет перемещения по заданной траектории сфокусированного луча ИК-излучения (рис.1 *б*). После каждого импульса длительностью  $\tau$ , создается интервал, определяющий время  $\tau'$  перемещения лазерного луча с одного пятна нагрева на соседнее, в течение которого часть тепла распространяется в окружающую среду. Так как профиль температурного поля в лазерном пятне имеет гауссовское распределение, то дистанция смещения пятна, задаваемая частотой следования импульсов при постоянной скорости перемещения, выбирается из условия получения рационального 15 %-го перекрытия лазерных пятен для наиболее равномерного прогрева.

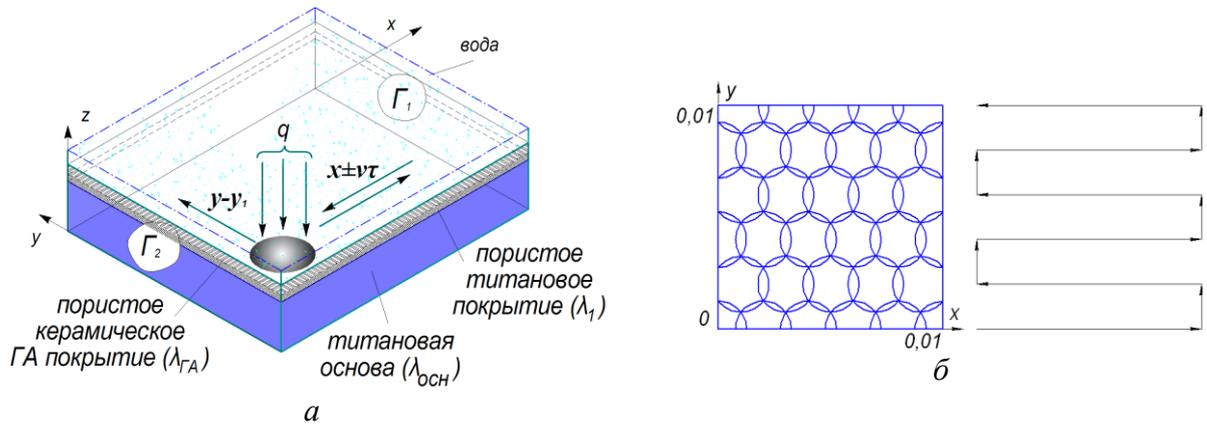


Рисунок 1. Расчетная схема модели: а) схема лазерной модификации поверхности образца, б) траектория перемещения источника по поверхности

2) *Математическая постановка задачи* определяет основные принципы распределения тепла в системе, условия и параметры подготовки соответствующей программы для построения модели.

В условиях поставленной задачи обрабатываемая поверхность образца ( $\Gamma_1$ ) полностью подвергается лазерному воздействию. Так как геометрический размер зоны лазерного облучения  $d=2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$  меньше совокупной площади обрабатываемой поверхности  $S=10^{-4} \text{ м}^2$ , то образец рассматривается как трехмерное конечное тело, в котором учитывается теплоотвод через все боковые границы ( $\Gamma_2$ ).

В общем виде указанная задача не имеет аналитического решения, и даже для частных случаев источников энергии определенного вида  $q(x, y, z, \tau)$ , возможно только численное решение.

Процессы распространения тепла от керамического ГА покрытия к титановому подслою и основе в зависимости от их теплофизических параметров при взаимодействии лазерного излучения с материалом покрытия описываются трехмерным дифференциальным уравнением теплопроводности:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \text{div}(\lambda \cdot \text{grad}T) + q_v, \quad (1)$$

где  $T$  – температура, К,  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>,  $c$  – теплоемкость, Дж/кг·К,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/м·К,  $q_v$  – объемное тепловыделение, Дж/м<sup>3</sup>,  $\tau$  – время, с.

Граничные условия на поверхности теплообмена с внешней средой определяются следующими выражениями:

$$\left. \begin{aligned} q &= \lambda \frac{\partial T}{\partial n} + a(T - T_0), \forall x \in \Gamma_1, \tau > 0 \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial n} &= a(T - T_0), \forall x \in \Gamma_2, \tau > 0 \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

где  $n$  – вектор внешней нормали;  $q$  – плотность потока излучения лазера, Вт/м<sup>2</sup>;  $a$  – температуропроводность материала, м<sup>2</sup>/с;  $T$  и  $T_0$  – температура тела и температура окружающей среды соответственно, К;  $\Gamma_1$  – верхняя плоскость керамического покрытия,  $\Gamma_2$  – боковые и нижняя

поверхности образца (обменом тепла за счет излучения на этих поверхностях можно пренебречь).

В связи с математической сложностью поставленной выше задачи, обусловленной необходимостью последовательного решения дифференциальных уравнений для процессов нагрева, плавления покрытия, а также процесса последующего охлаждения, вводится ряд гипотез и упрощений:

- *сканирование источника по поверхности покрытия*

Пространственное распределение удельного теплового потока в пятне нагрева радиусом  $r$  задается соответствующим уравнением источника (Рыкалин Н.Н., 2007):

$$q(r) = q_0 \exp(-kr^2), r > 0, \quad (3)$$

где  $q_0$  – плотность мощности лазерного ИК-излучения, Вт/м<sup>2</sup>;  $\exp(-kr^2)$  – выражение, определяющее диаметр  $d$  сфокусированного пятна,  $r$  – расстояние точки поверхности от оси луча, м;  $k$  – коэффициент сосредоточенности, см<sup>-2</sup>.

В соответствии с поставленной задачей в выражении (3) кроме размера источника необходимо учесть два фактора: движение во времени фокального пятна по поверхности  $\Gamma_1$  со скоростью  $v$  и импульсный характер излучения лазера. Для этого функцию плотности потока излучения на поверхности  $\Gamma_1$  дополняется условием:

$$q(x, y, \tau) = q_0(\tau) \exp\left(-k\left((x \pm v\tau)^2 + (y - y_1)^2\right)\right), \quad (4)$$

где  $q_0(\tau)$  – заданная функция, определяющая импульсный режим излучения, Вт/м<sup>2</sup>;  $(x \pm v\tau)$  – возвратно–поступательное перемещение источника по оси  $x$ , м;  $\tau$  – время перемещения источника в одном направлении, с;  $v$  – скорость движения источника, соответствующая заданной частоте импульсов, м/с;  $y_1$  – координата расположения источника на оси «0;  $y$ », которая меняется скачкообразно на величину, равную диаметру пятна  $d$ , при достижении пятном границы пластины, м.

Выбор исходных данных, максимально соответствующих физическому эксперименту, предполагает обработку поверхности покрытия площадью  $S=10^{-4}$  м<sup>2</sup>, последовательно перемещающимся импульсным источником энергии диаметром  $d=2,5 \cdot 10^{-6}$  м по координатам  $x$  и  $y$ . Рациональная обработка производится импульсами длительностью 2 мс, с частотой следования 8 Гц, с перекрытием пятен облучения  $\approx 15\%$  за общее время  $t=6,5$  с. Значение плотности мощности  $q$  излучения в импульсе выбирается с учетом анализа получаемых данных. Таким образом, требуемому диапазону максимальных температур нагрева 853...1700 К соответствует диапазон значений  $q=2 \cdot 10^8 \dots 4 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup> (рис. 2). Вследствие того, что толщина слоя воды составляет 500 мкм, в условиях задачи не учитываются потери энергии на поглощение водой, так как данные потери незначительны и могут быть компенсированы за счет соответствующего повышения мощности излучения.

- *тепловой контакт*

В условиях плазменного напыления в атмосфере воздуха, пористая структура получаемого двухслойного покрытия и развитая морфология

поверхности основы не могут обеспечить создание идеального контакта на границе раздела материалов. В расчетной модели неидеальный контакт задается в граничных условиях температурным скачком, характеризующим температурное сопротивление, равное  $0,028 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$ .

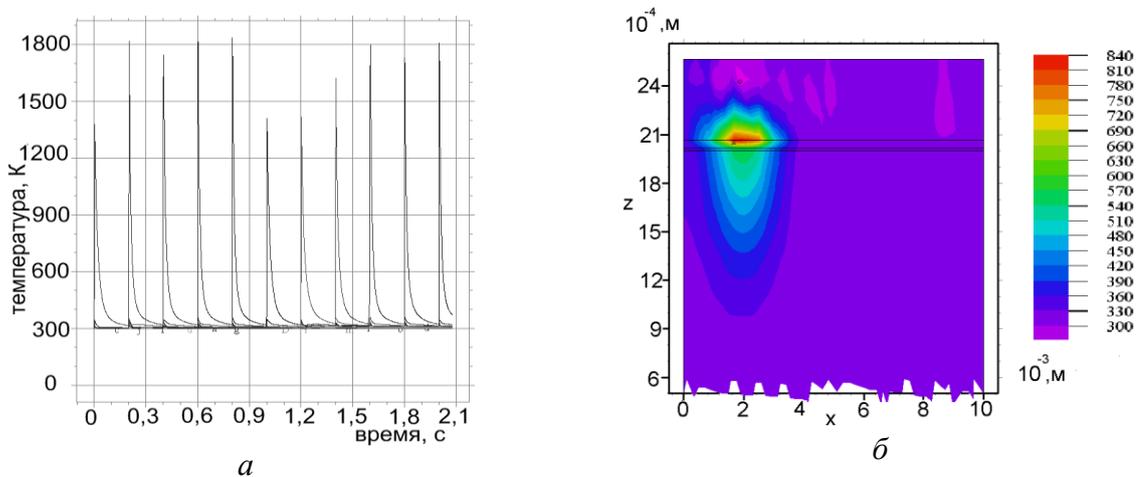


Рисунок 2. Результаты расчетов модели: а) распределение температуры на покрытии в  $i$ -ых точках воздействия (импульсы с 1 по 6 при  $y=0$ , с 7 по 11 при  $y=0.2$ ) в процессе сканирования  $q=2\cdot 10^8 \text{ Вт/м}^2$ , б) распределение по объему системы в момент начала воздействия 9 импульса (сверху: вода, ГА покрытие, титановый подслоя, основа).

• *определение коэффициентов теплопроводности слоев с учетом пористости и температурной зависимости*

ГА представляет химическое соединение, не имеющее постоянных значений  $c$  и  $\lambda$ . При этом коэффициент температуропроводности в температурном интервале от 300 до 1700 К можно усреднить с получением величины  $4,54\cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ .

С учетом расчетов нелинейности удельной теплоемкости для пористых материалов  $c_p = 269,55 \cdot \ln(T) - 748,22$  теплопроводность пористого ГА покрытия определяется по формуле:

$$\lambda_p = \frac{\chi \cdot \rho_0 \cdot (269,55 \cdot \ln(T) - 748,22) \cdot (1 - P)^2}{(1 + 0,5P) \cdot (1 + 3\alpha \cdot (T - T_0))}, \quad (5)$$

где  $\chi$  – температуропроводность материала.

Расчет показывает, что напыленное покрытие из ГА характеризуется значительно меньшим коэффициентом теплопроводности, чем компактное вещество ГА. При этом происходит линеаризация нелинейности коэффициента в температурном диапазоне 700-1700 К.

Для импульсов длительностью  $\tau = 2 \dots 6$  мс глубина прогретого слоя  $a$ , приближенно оцениваемая как  $\sqrt{\chi\tau}$ , находится в диапазоне 30...52 мкм, что значительно меньше радиуса лазерного пятна  $r_0=1,25$  мм. Этот факт свидетельствует, что тепловой источник, эквивалентный действию лазерного луча, является поверхностным.

• *температурная зависимость поглотительной способности лазерного излучения материалом покрытия*

При отсутствии структурно-химических превращений в покрытии и основе с ростом температуры наиболее существенно изменяется их поглотительная способность. Для ГА слоя на заданной длине волны лазера 1,064 мкм поглощение составляет около 95 %, и, исходя из этого, следует, что при нагревании материала основы вплоть до температур испарения поглотительная способность стремится к 100 %.

3) *Результаты численного моделирования* дают возможность выявить основные принципы улучшения фазово-структурного состояния и повышения кристалличности формируемых покрытий за счет дозированной термообработки (рис.2). Так, выявленная качественная картина распределения температурного поля в зависимости от единичного импульса показывает, что высокотемпературному воздействию подвергается только слой ГА покрытия при  $q = 2 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup>. Зона контакта слоя ГА покрытия и Т<sub>1</sub> подслоя прогревается до температур не выше 700 К.

Наибольший интерес представляет лазерная ИК-обработка, обеспечивающая нагрев в температурном диапазоне 873...1773 К. Расчеты показывают, что данный температурный интервал характерен для величины  $q=2 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup>. Время нахождения покрытия при температуре выше 873 К составляет не более 0,025 с, что не является критичным с точки зрения негативных фазовых изменений и обеспечивает сохранение фазы ГА. Увеличение плотности мощности в два раза до величины  $q=4 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup> приводит к значительному росту максимальной температуры до 3300 К.

Следует отметить, что важным фактором термической обработки ГА покрытий является не только степень нагрева, но и скорость охлаждения. В зависимости от нее в условиях термообработки ГА покрытий возможно получение нескольких вариантов фазового состава покрытия в зависимости от скорости охлаждения. Обработка при скоростях охлаждения ниже критических (менее  $10^7 \dots 10^8$  К/с) в покрытии позволяет формировать кристаллическую фазу, а при повышенных скоростях вызывает образование аморфной фазы. Таким образом, построенная модель позволяет определить скорость охлаждения после окончания действия лазерного импульса, равную  $5 \dots 6 \cdot 10^4$  К/с, что значительно ниже критических скоростей охлаждения для ГА. Эти условия указывают на возможность протекания процесса перекристаллизации без последующей аморфизации. На основании этого, а также известных зависимостей фазовых превращений ГА при нагреве для дальнейших исследований наиболее рациональным значением параметра  $q$  принято значение  $1,51 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup>. Данный режим обеспечивает восстановление стехиометрического состава ГА и повышение содержания в покрытии кристаллической фазы.

**Глава 4** посвящена разработке методики, в том числе планированию полнофакторного эксперимента, а также проведению экспериментального исследования влияния режимов лазерного модифицирования на физико-механические свойства и структурно-фазовое состояние покрытий. Структурно-фазовое состояние опытных образцов покрытий исследовалось методами РФА, РЭМ, ЭДС, профилометрии, ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии, измерением прочности сцепления для оценки изменения физико-механических свойств (рис.3,4).

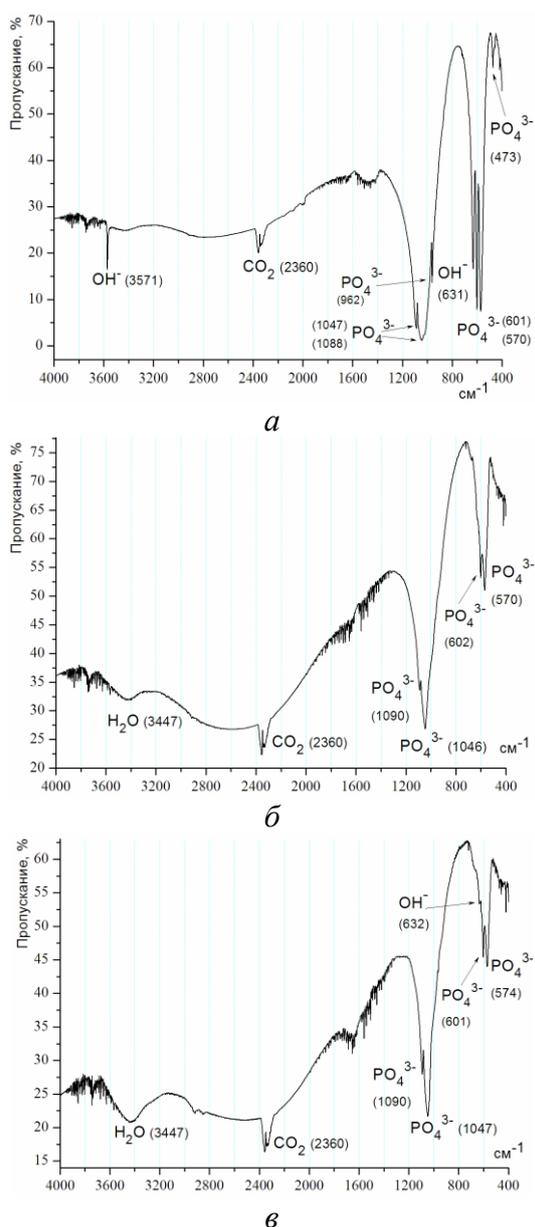


Рисунок 3. Данные ИК-спектроскопии: а) напыляемого порошка ГА, б) напыленного покрытия, в) покрытия после модификации

В соответствии с разработанной методикой проводилось планирование эксперимента по изучению влияния технологических факторов напряжения на лампе накачки ( $U, B$ ), длительности импульса ( $\tau, мс$ ) и коэффициента перекрытия пятен облучения ( $k, \%$ ). По результатам планирования эксперимента составлялись и решались уравнения регрессии по параметрам кристалличности и прочности сцепления.

По итогам исследований установлено, что лазерная модификация позволяет восстанавливать структуру и стехиометрический состав, что подтверждается данными КР-спектроскопии и ИК-спектроскопии (рис.3). Можно видеть, что в ИК-спектре обработанного покрытия появляется полоса либрационных колебаний О-Н группы, ответственной за стехиометрический состав ГА. Вместе с тем, обработка позволяет формировать новые типы морфологических структур, различающиеся по конфигурации. Среди них выделены структуры чешуйчатого типа и кристаллы призматической или кубической формы (рис. 4). Их вид определяется начальным структурно-фазовым состоянием частицы покрытия до лазерного воздействия и режимами обработки.

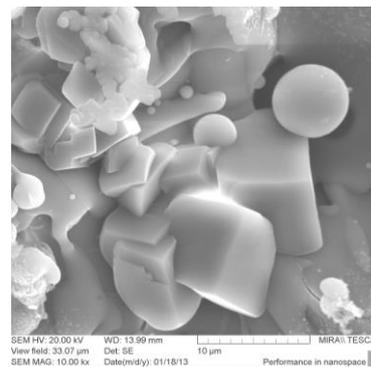
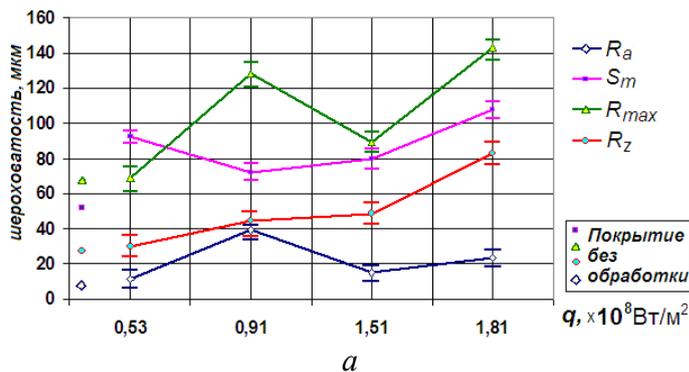


Рисунок 4. Влияние лазерной модификации на морфологию: а) зависимость параметров шероховатости от изменения  $q$ , б) характерные кальций-фосфатные микроструктуры на покрытии при лазерной обработке  $q$  свыше  $1,2 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup> (увел 10 тыс. крат)

Лазерная модификация при значениях  $q \leq 0,91 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup> вызывает образование на поверхности преимущественно чешуйчатых структур. Превышение значения  $q = 1,2 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup> приводит к формированию призматических кристаллов. Все микроструктуры и кристаллы в своем составе имеют элементы Са и О при незначительном содержании Р, что указывает на преобладание в них фазы СаО. Наличие данной фазы с субмикроструктурной структурой обеспечивает увеличение морфологической гетерогенности (рис.4а).

Лазерная модификация в условиях размещения образца в водной среде позволяет повышать кристалличность ГА покрытия за счет перекристаллизации АФК и ее восстановлению до ГА. Это обеспечивает улучшение структурно-морфологических параметров и увеличение биологических качеств покрытия. Наибольшее влияние на повышение кристалличности  $K$  (6) и увеличение прочности сцепления  $\sigma$  (7) оказывают факторы напряжения лампы накачки активного элемента и длительности лазерного импульса (рис. 5).

$$K = e^{-2,56} \cdot U^{1,062} \cdot \tau^{0,265} \cdot k^{0,036} \quad (6)$$

$$\sigma = e^{-9,832} \cdot U^{2,34} \cdot \tau^{0,12} \cdot k^{-0,053} \quad (7)$$

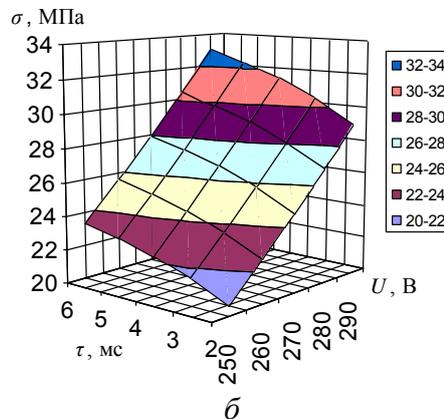
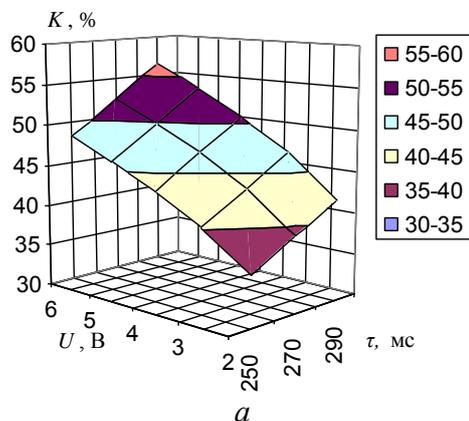


Рисунок 5. Эмпирические зависимости напряжения на лампе накачки  $U$  и длительности лазерного импульса  $\tau$  при коэффициенте перекрытия пятен  $k=15\%$ : а) для кристалличности покрытия ( $K$ , %), б) для прочности на разрыв с покрытием ( $\sigma$ , МПа)

Анализ данных по прочности сцепления свидетельствует о ее повышении с увеличением значений факторов (рис.4). Наибольшее влияние оказывает фактор напряжения на лампе накачки. Увеличение напряжения с 250 В до 270 В при постоянных значениях  $\tau$  и  $k$  позволяет повысить прочность с 20 до 35 МПа. Это может объясняться возможным подплавлением участков тонкого слоя ввиду неравномерности толщины покрытия, приводящим к сплавлению подслоя с покрытием. В свою очередь, влияние фактора длительности импульса на прочность сцепления характеризуется экспоненциальной зависимостью (рис. 4 б). Наибольшее влияние на параметр  $\sigma$  оказывается при значениях  $\tau$  от 2 до 4 мс. Коэффициент процентного перекрытия пятен облучения  $k$  также оказывает влияние на повышение прочности, но в сравнение с факторами  $U$  и  $\tau$  оно менее значительно.

**В главе 5** разработаны технологические рекомендации по лазерной модификации электроплазменных ГА покрытий (табл.).

Таблица. Рекомендуемые технологические режимы лазерной модификации

Параметры лазерного модифицирования	Режимы
Длина волны излучения, мкм	1,06
Стабильность мощности, %	$\pm 3$
Максимальная потребляемая мощность, кВт	2,5
Диаметр пятна облучения на поверхности, мм	2,5
Напряжение на лампе накачки, В	270
Длительность импульса, мс	4
Коэффициент перекрытия пятен облучения, %	15
Частота следование импульсов, Гц	2
Толщина слоя воды над покрытием, мкм	$\approx 500 \pm 100$
Расход воды в кювете с образцом, мл/мин	$150 \pm 50$

Лазерная модификация производится при режимах, предложенных с учетом результатов проведенного исследования, что обеспечивает формирование улучшенных качеств биосовместимости получаемых покрытий.

### Общие выводы по работе

На основании результатов проведенных теоретических и экспериментальных исследований предложено решение актуальной задачи, связанной с получением пористых кристаллических ГА покрытий с развитой морфологией и необходимой прочностью сцепления с основой. С этой целью выполнена разработка и обоснование метода лазерного ИК-модифицирования в водной среде электроплазменных покрытий, применяемых, в частности, для внутрикостных имплантатов, с высокими физико-механическими свойствами за счет повышения кристалличности ГА и восстановления стехиометрического состава, что позволяет сделать несколько выводов:

1. Разработана модель процесса лазерной модификации и установлены зависимости распределения температурных полей от плотности мощности падающего излучения. Модель показывает, что высокотемпературной обработке при  $q$  до  $2 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup> подвергается только слой ГА покрытия. Зона контакта слоя ГА покрытия и Тi подслоя прогревается при этом до температур не выше 700 К. Модель позволяет определить скорость охлаждения покрытия после окончания действия лазерного импульса, равную  $5 \dots 6 \cdot 10^4$  К/с, что значительно ниже критических скоростей охлаждения для ГА. Это условие указывает на возможность процесса перекристаллизации без аморфизации.

2. Рентгенофазовый анализ напыляемого порошка, покрытия и модифицированного ГА покрытия характеризует увеличение содержания кристаллической фазы до 60 %, повышающей стойкость к резорбции, и восстановление стехиометрического состава за счет преобразования АФК в условиях обработки в водной среде при режимах, соответствующих плотности мощности порядка  $q=2 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup>.

3. Определены характерные зависимости влияния режимов обработки на параметры покрытия. Так, увеличение напряжения на лампе накачки и длительности импульса позволяют повысить степень кристалличности покрытия. При этом увеличение коэффициента перекрытия пятен облучения оказывает негативное воздействие на покрытие, связанное с появлением термических напряжений от дополнительного избыточного термического воздействия в перекрывающихся областях пятна.

4. Результаты исследования морфологии и структуры на сколах ГА покрытий показывает увеличение морфологической гетерогенности за счет формирования двух типов поверхностных структур: частиц чешуйчатого типа и призматических кристаллов. Повышение плотности мощности  $q$  вызывает увеличение содержания призматических кристаллов. Исследование пористости выявило незначительное ее повышение за счет вскрытия внутренних пор в верхних слоях расплавленного покрытия, что положительно влияет на его биосовместимые качества.

5. Построенные экспериментальные модели по уравнениям регрессии позволяют установить, что на повышение степени кристалличности до 25 % оказывает влияние увеличения значений фактора напряжения накачки, тогда как возрастание длительности импульса свыше 4 мс повышает кристалличность на 5-7 %. Таким образом, установлено, что наиболее рациональными режимами для достижения наибольшей прочности на отрыв при достаточной кристалличности являются режимы, соответствующие  $q=1,5 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>2</sup>.

6. Предложенная технология может эффективно использоваться для модификации покрытий при использовании других видов технологических лазеров ИК-диапазона излучения в условиях уточнения значения технологических факторов.

## **Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:**

в центральных изданиях, включенных в перечень  
периодических изданий ВАК РФ

1. Папшев В.А. Перспективные направления совершенствования внутрикостных имплантатов с применением лазерных технологий / В.А. Папшев, В.Н. Лясников, Е.Л. Сурменко // Вестник СГТУ, 2010. – №1 (53). – Вып. 2. – С.40-56.
2. Исследование структуры биокерамических покрытий, полученных плазменным напылением гидроксиапатита синтетического и биологического происхождения / В.А. Папшев [и др.] // Медицинская техника. – 2011. – № 4. – С.5-13.
3. Влияние дистанции напыления на параметры наноструктуры электроплазменных биокерамических покрытий гидроксиапатита / В.А. Папшев [и др.] // Гетеромагнитная микроэлектроника: Сб. науч. тр. / под ред. проф. А.В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2012.- Вып. 12.- С.70-76.
4. Математическое моделирование процесса лазерной обработки многослойной системы в водной среде / В.А. Папшев [и др.] // Гетеромагнитная микроэлектроника: Сб. науч. тр. / под ред. проф. А.В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2013. – Вып. 13. – С.63-77.
5. Теория фракталов в проблеме формирования оценки качества плазмонапыленных биоконпозиционных покрытий / В.А. Папшев [и др.] // Гетеромагнитная микроэлектроника: Сб. науч. тр. / под ред. проф. А.В. Ляшенко. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2013. – Вып. 13. – С.77-89.

в других изданиях:

1. Влияние технологических режимов плазменного напыления на микрорельеф поверхности титановых покрытий / В.А. Папшев [и др.] // Технология металлов.– Москва, 2008. – №7. – С. 48-51.
2. Влияние условий электроплазменного напыления на рельеф гидроксиапатитовых покрытий костных имплантатов / В.А. Папшев [и др.] // Сборник статей Всероссийского совещания заведующих кафедрами материаловедения и технологии конструкционных материалов ФГУ ВПО АЧГАА. Зерноград, 2008. – С.42-50.
3. Модификация плазмонапыленных гидроксиапатитовых покрытий лазерным излучением [Текст] / В.А. Папшев [и др.] // Проблемы оптической физики и биофотоники: материалы 13 Междунар. молодежной науч. шк. по оптике, лазерной физике и биофизике (Saratov Fall Meeting-2009), г. Саратов, 21-24 сент. 2009 г. – Саратов, 2009. – С. 73-77.
4. Лясников В.Н. Создание биоактивных покрытий на имплантатах со свойствами, приближающимися к свойствам естественных костных тканей за счет повышения биомеханических характеристик / В.Н. Лясников, В.А. Папшев // «Всероссийская молодежная выставка-конкурс прикладных исследований, изобретений и инноваций» Сборник материалов. 27-28 октября 2009 г. СГУ. Саратов. – С.77.

5. Папшев В.А. Модификация плазмонапыленных биокерамических покрытий лазерным излучением / В.А. Папшев, В.Н. Лясников, А.С. Красников // Материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых "Инновации и актуальные проблемы техники и технологий 15-16 сентября 2009", СГТУ. Саратов, 2009. – Т. 1. – С. 268-270.
6. Папшев В.А. Лазерные технологии создания биосовместимых материалов и внутрикостных имплантатов / В.А. Папшев, В.Н. Лясников, Е.Л. Сурменко // Проблемы оптической физики и биофотоники: материалы 14-й Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике (Saratov Fall Meeting-2010). Саратов, 2010. – С.73-84.
7. Laser treatment of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings of dental implants / V.A. Papshev [and other] // III International Symposium «Topical problems of biophotonics, 2011.–P.306-307.
8. Папшев В.А. Микро- и наноструктура биокерамических покрытий, полученных плазменным напылением с дополнительной лазерной обработкой [Текст] / В.А. Папшев, В. Н. Лясников // Участники школы молодых ученых и программы У.М.Н.И.К.: сб. тр. XXIV междунар. науч. конф. "Математические методы в технике и технологиях - ММТТ-24" / СГТУ. – Саратов, 2011. – С. 172-173.
9. Папшев В.А. Микро- и наноструктура электроплазменных биосовместимых гидроксипатитовых покрытий / В.А. Папшев, В.Н. Лясников, А.А. Фомин // Физическое материаловедение: V Междунар. шк.: Сб. конк. докл. – Тольятти: ТГУ, 2011. – С. 181-182.
10. Папшев В.А. Лазерная ИК-модификация плазменных биосовместимых гидроксипатитовых покрытий с формированием на поверхности наноструктур и приданием антисептических свойств / В.А. Папшев, В.Н. Лясников // Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений: VI Всеросс. молодежная научн. конф.: Сб. конк. докл. – Тольятти: ТГУ, 2011. – С.127-132.
11. Фрактальные характеристики плазмонапыленных биокерамических гидроксипатитовых покрытий / В.А. Папшев [и др.] // Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений: VI Всеросс. молодежная научн. конф.; Физическое материаловедение: V Междунар. шк.: Сб. конк. докл. – Тольятти: ТГУ, 2011. – С. 254-256.
12. Формирование субмикронных структур на поверхности биокерамических плазменных покрытий с помощью лазерной ИК-модификации / В.А. Папшев [и др.] // Проблемы оптической физики и биофотоники: материалы 15 Междунар. молодежной научн. школы по оптике, лазерной физике и биофотонике (Saratov Fall Meeting-2011).– Саратов: СГУ, 2011. – С.25-30.
13. Папшев В.А. Создание наноструктурных биокерамических покрытий плазменным напылением с дополнительной лазерной модификацией // В.А. Папшев, В.Н. Лясников // Сборник материалов Всероссийской заочной научной конференции для молодых ученых и студентов «Актуальные

вопросы биомедицинской инженерии».- ФГУП НТЦ «Информрегистр», Депозитарий электронных изданий, Саратов, 2011.–С.98-99.

14. Папшев В.А. Использование конечно-элементного метода компьютерного моделирования в процессе лазерного модифицирования композиционных биокерамических покрытий / В.А. Папшев, С.П. Павлов, В.Н. Лясников // Современные биоинженерные и ядерно-физические технологии в медицине: сборник материалов Международной молодежной научной школы. 18 сентября 2012г. – Саратов: ООО «Издательство Научная книга», 2012. – С.237-239.

15. Папшев В.А. Моделирование процесса лазерного модифицирования в водной среде многослойной системы «металлическая основа - бислойное металл-биокерамическое покрытие» в программном пакете FlexPDE / В.А. Папшев, С.П. Павлов, В.Н. Лясников // Инновационные проекты в стоматологии: сборник материалов Всероссийской молодежной научной школы. 17 сентября 2012г. – Саратов: ООО «Издательство Научная книга», 2012. – С. 109-117.

16. Применение метода главных компонент для исследования биосовместимых плазмонапыленных покрытий / В.А. Папшев [и др.] // Технология металлов. – Москва, 2013. – №1. – С.36-43.

патент:

1. Пат. 2395249 РФ. МКИ<sup>7</sup> МПК А61 С 8/00. Дентальный верхнечелюстной имплантат / В.А. Папшев [и др.]; патентообладатель СГТУ им. Гагарина Ю.А., 2010.

ПАПШЕВ Вячеслав Андреевич

**МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОПЛАЗМЕННЫХ БИОКЕРАМИЧЕСКИХ  
ПОКРЫТИЙ ЛАЗЕРНЫМ ИК-ИЗЛУЧЕНИЕМ С УЛУЧШЕНИЕМ ИХ  
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Автореферат

Корректор

Скворцова Л.А.