

На правах рукописи



ФОМИН Александр Александрович

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ
ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ МЕДИЦИНСКИХ
ИЗДЕЛИЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТОКОВ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ**

Специальности: 05.09.10 – Электротехнология,
05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Саратов 2017

Работа выполнена на кафедре «Сварка и металлургия» в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (ФГБОУ ВО «СГТУ имени Гагарина Ю.А.»)

Научный консультант: доктор технических наук
Родионов Игорь Владимирович

Официальные оппоненты: **Кувалдин Александр Борисович**
Заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор; НИУ «Московский энергетический институт», профессор кафедры «Электроснабжение промышленных предприятий и электротехнология»

Лепешкин Александр Роальдович

доктор технических наук, старший научный сотрудник; ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова», начальник экспериментального сектора отделения прочности

Ночовная Надежда Алексеевна

доктор технических наук, старший научный сотрудник; ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», заместитель начальника лаборатории «Титановые сплавы для конструкций планера и двигателя самолета»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Защита состоится «09» ноября 2017 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.10 при ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» по адресу: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77, Саратовский государственный технический университет, корпус 1, ауд. 319.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. и на сайте www.sstu.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Е.Е. Миргородская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. В технологии изготовления малогабаритных изделий медицинской техники из титана и его сплавов, которые функционируют в условиях воздействия высоких контактных механических напряжений, приоритетной проблемой является повышение физико-механических характеристик их поверхности и обеспечение химической и структурной совместимости с окружающими биологическими тканями. Одним из новых технологических способов решения указанной проблемы является формирование функциональных покрытий и слоев на поверхности данных изделий, многообразие которых представлено различными типами ортопедических и стоматологических имплантатов.

В настоящее время для получения износостойких, защитных, биосовместимых и других функциональных пленок и покрытий широко используются различные методы, в частности, газотермическое напыление (Рыкалин Н.Н., Хасуй А., Кудинов В.В., Пузряков А.Ф., Соколов Ю.В., Калита В.И., Лясников В.Н., Бекренев Н.В., Дышловенко С., Павловски Л., Гросс К. и др.), вакуумно-конденсационное осаждение (Минаичев В.Е., Данилин С.Б., Кэтледж С.А. и др.), ионная модификация (Бржозовский Б.М., Перинский В.В. и др.), золь-гелевый метод (Ярн М., Ли Ф. и др.), химическое и электрохимическое оксидирование (Солнцев К.А., Родионов И.В., Бутовский К.Г., Шабаловская С.А., Алсаран А. и др.). Потребность в новых эффективных технологических процессах структурной модификации поверхности, в том числе медицинских металлоизделий, связана с недостатками существующих процессов, в частности высокой энергоемкостью и затратами времени на обработку, многостадийностью процессов, необходимостью использования дорогостоящих материалов в виде микропорошков, мишеней или жидких реагентов, ограниченностью или отсутствием возможности получения высоких значений пористости, нано- или субмикрометровых элементов морфологии поверхности в сочетании с высокой твердостью и износостойкостью.

Одним из эффективных методов улучшения эксплуатационных качеств и повышения прочностных характеристик металлоизделий является обработка токами высокой частоты (ТВЧ). Данный метод позволяет существенно сократить продолжительность процесса структурной модификации и упрочнения приповерхностного слоя по сравнению с другими методами обработки, при этом повышается качество готовых изделий и улучшаются технико-экономические показатели процесса. С 30-х годов XX в. отечественные исследования в направлении обработки ТВЧ велись Вологдиным В.П., Бабатом Г.И., Лозинским М.Г., Простяковым А.А., Рыскиным С.Е., Слухоцким А.Е. Их труды посвящены разработке оборудования, расчетам индукторов и определению параметров процесса индукционного нагрева. Зарубежные исследователи занимались вопросами плавки во взвешенном состоянии (Фогель А.А.), теории высокочастотного нагрева различных сред (Браун Дж.Х., Лэсли Х., Лэнгтон Л.Л.) и упрочняющей обработки изделий машиностроения (Лавлесс Д.Л., Кук Р.Л., Руднев В.И.).

Благодаря трудам отечественных научных школ данное направление развивается и в настоящее время. Подробно освещены исследования в следующих областях: бестигельная плавка, нагрев титановых и алюминиевых крупногабаритных

заготовок, моделирование нагрева стальных изделий, применение индукционного нагрева в кузнечном производстве, управление параметрами нагрева ТВЧ (Демидович В.Б., Растворова И.И., Иванов В.Н., Никитин Б.М., Зимин Л.С.), расчет индукторов и согласования LC-модулей с генераторами (Рогинская Л.Э., Кухтецкий С.В.), моделирование и оптимизация процесса и установок индукционного нагрева (Алиферов А.И., Плешивцева Ю.Э., Рапопорт Э.Я., Данилушкин А.И., Сарапулов Ф.Н., Артюхов И.И., Голембиовский Ю.М.), термообработка отверстий и моделирование электромагнитных полей в слябах (Алиферов А.И.), исследование, применение и контроль температуры нагрева ТВЧ для сложно-профильных изделий авиастроения, в том числе с покрытиями (Кувалдин А.Б., Лепешкин А.Р.), оптимизация установок индукционного нагрева и исследование температурных полей в алюминиевых заготовках перед прессованием (Блинов Ю.И.), высокочастотный нагрев крупногабаритных стальных изделий (Дзलिएв С.В.), структурно-фазовые превращения в порошках при высокотемпературном синтезе методом индукционного нагрева (Филимонов Ю.В., Ситников А.А.), индукционная наплавка покрытий на детали сельскохозяйственной техники, обработка ТВЧ износостойких покрытий (Ишков А.В., Иванцовский В.В.).

Таким образом, исследования в области технологии ферромагнитных и парамагнитных металлов и сплавов показали, что обработка ТВЧ не рассматривалась применительно к малогабаритным изделиям медицинской техники, в частности имплантатам, и имеет большие перспективы для упрочнения поверхности и получения функциональных покрытий металлоизделий, поверхность которых имеет выраженную шероховатость и высокую пористость. В диссертационной работе решается **актуальная научно-техническая проблема** повышения физико-механических характеристик поверхности малогабаритных титановых изделий за счет разработки новых технологических способов электротермического упрочнения и модифицирования поверхности, основанных на обработке ТВЧ, в том числе, в комбинации с процессами коллоидной модификации наночастицами, электроискрового легирования и электроплазменного напыления, обеспечивающих получение механически прочных оксидных и композиционных покрытий, в частности, для нужд восстановительной медицины.

Цель работы заключается в научном обосновании технологии получения оксидных и композиционных покрытий с высокими показателями физико-механических свойств на малогабаритных титановых изделиях медицинской техники за счет совершенствования электротехнологических процессов обработки ТВЧ и применения новых комбинированных способов.

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

1. Разработать математическую модель обработки ТВЧ титановых малогабаритных изделий с учетом их геометрических особенностей, изменения тепло- и электрофизических свойств, тепловых потерь, вызванных конвекцией, излучением и процессом формирования оксидного покрытия.
2. Разработать и обосновать технические решения компоновки системы «индуктор – изделие» для оксидирования образцов-дисков и имплантируемых малогабаритных изделий, определить кинетические закономерности нагрева изделий и режимы обработки ТВЧ для получения оксидных покрытий с морфологически гетерогенной структурой.

3. Обосновать технологические способы получения композиционных покрытий на металлоизделиях за счет комбинированных процессов: модификации коллоидными наночастицами гидроксиапатита (КНЧ-ГА) поверхности оксидных покрытий и последующего спекания ТВЧ; электроискрового легирования (ЭИЛ) танталом или электроплазменного напыления (ЭПН) покрытий титана на поверхность металлоизделий с последующей обработкой ТВЧ; ЭПН порошка гидроксиапатита (ГА) на титановые образцы с предварительной активацией ТВЧ.

4. Выявить закономерности изменения состава, структурных параметров и комплекса физико-механических свойств оксидных покрытий образцов технического титана ВТ1-00 и титанового сплава ВТ16, подвергнутых обработке ТВЧ.

5. Установить особенности структурообразования и изменения физико-механических свойств композиционных покрытий систем: «Ti-основа – TiO_2 – КНЧ-ГА», «Ti-основа – Ta – $(\text{Ti}, \text{Ta})_x\text{O}_y$ » и «Ti-основа – Ti – TiO_2 », полученных за счет применения комбинированных методов.

6. Определить влияние технологических условий предварительной активации ТВЧ титановых образцов на состав, структуру и свойства электроплазменных покрытий гидроксиапатита.

7. Провести комплексную проверку функциональных качеств титановых образцов и медицинских изделий с оксидными и композиционными покрытиями, определить эффективность применения имплантатов с экспериментальными покрытиями и разработать технологические рекомендации по формированию высококачественных покрытий с необходимой для эффективного функционирования нано- и субмикрометровой структурой, а также высокими физико-механическими характеристиками.

Объектами исследования являются электротехнологические процессы получения оксидных и композиционных покрытий на титановых изделиях с использованием обработки ТВЧ и комбинированных методов.

Предметом исследования являются закономерности обработки ТВЧ титановых медицинских малогабаритных изделий, в том числе внутрикостных имплантатов; состав, структурные параметры и комплекс физико-механических свойств биосовместимых оксидных и композиционных покрытий.

Методы исследования. Моделирование физических процессов, происходящих при обработке ТВЧ титановых изделий, проводилось методом конечных элементов (МКЭ) путем решения самосогласованной краевой задачи электродинамики и теплопроводности с применением программного пакета «Elcut 6».

Вольтамперные и ваттамперные характеристики устройства обработки ТВЧ с разработанными индукторами определены стандартными электроизмерительными приборами. Кинетика нагрева образцов изучалась методами инфракрасной пирометрии и колориметрии (по цветам каления).

Оксидные покрытия формировались на титановых образцах и изделиях с использованием разработанного устройства для обработки ТВЧ. Композиционные покрытия, содержащие наночастицы гидроксиапатита, получали с помощью дозатора жидких сред и устройства подачи суспензии в газовом потоке. Электроискровое легирование танталом поверхности титановых образцов производилось на установке «ЭФИ-46». Покрытия гидроксиапатита наносились на установке

плазменного напыления «ВРЕС 744.3227.001», при этом термическая активация титановой основы осуществлялась устройством обработки ТВЧ.

Химический состав, структура и свойства образцов и изделий с функциональными покрытиями исследованы методами: растровой электронной микроскопии (РЭМ) с возможностью проведения энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) химического элементного состава, вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), рентгенофазового анализа (РФА), атомно-силовой микроскопии (АСМ), оптической микроскопии, морфологического анализа поверхности, фрактального анализа структуры, микро- и наноиндентирования, скретч-тестирования, шарового истирания, теста на растяжение.

Статистическая обработка экспериментальных данных и построение регрессионных моделей производились с использованием программ «MS Excel» и «Datafit v.9».

Биосовместимые качества образцов и изделий с покрытиями исследовались в условиях *in vitro* (Отдел клеточной инженерии, Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского) и *in vivo* (УНТЦ «Ветеринарный госпиталь», Саратовского государственного аграрного университета им. Н.И. Вавилова).

Научная новизна работы заключается в том, что впервые обосновано применение обработки токами высокой частоты, в том числе в сочетании с процессами коллоидной модификации наночастицами, электроискрового легирования и электроплазменного напыления для создания оксидных и композиционных покрытий на малогабаритных титановых имплантатах, что обеспечивает повышенный уровень их физико-механических свойств и биосовместимости поверхности. Наиболее существенными являются следующие научные результаты:

1. Уточнена математическая модель кинетики нагрева ТВЧ титановых малогабаритных изделий, учитывающая влияние высокотемпературного процесса формирования морфологически гетерогенного оксидного покрытия и увеличение фактической площади поверхности теплообмена, что позволяет достоверно обосновать выбор рациональных технологических режимов обработки ТВЧ.

2. Разработаны и обоснованы технические решения компоновки системы «индуктор – изделие», отличающиеся возможностью ускоренного нагрева малогабаритных титановых изделий и проведения высокотемпературной электротермической обработки в воздушной атмосфере, что обеспечивает формирование нано- и субмикрорекристаллических оксидных покрытий (патенты РФ № 2604085, № 2611617).

3. На основе экспериментальных исследований получены феноменологические закономерности влияния режимов обработки ТВЧ титановых изделий на состав, параметры структуры и физико-механические свойства оксидированной поверхности, на основании которых установлены технологические режимы, обеспечивающие формирование покрытий с повышенной твердостью, модулем упругости, стойкостью к царапанию и износостойкостью (патенты РФ № 2604085, № 2611617, № 2623979).

4. Разработаны и научно обоснованы технологические способы формирования твердых и высокопористых покрытий:

- системы «Ti-основа – TiO_2 – КНЧ-ГА», полученных модификацией оксидных покрытий коллоидными наночастицами гидроксиапатита и последующим их спеканием ТВЧ;

- системы «Ti-основа – Ta – (Ti,Ta)_xO_y», полученных за счет электроискрового легирования танталом поверхности титана и последующей обработки ТВЧ;
- системы «Ti-основа – Ti – TiO₂», полученных за счет обработки ТВЧ высокопористых покрытий титана, сформированных плазменным напылением;
- покрытий гидроксиапатита, полученных электроплазменным напылением с предварительной активацией ТВЧ титановых образцов (патент РФ № 2430192).

Практическая значимость работы состоит в совершенствовании существующих и создании новых, более эффективных технологий изготовления медицинских изделий с оксидными и композиционными покрытиями. Серии образцов и имплантатов с улучшенными функциональными качествами покрытий опробованы в условиях *in vitro* и *in vivo*, результаты которых показали высокую способность интеграционного взаимодействия поверхности с биоструктурами.

Новизна практических решений подтверждена патентами РФ на изобретения и полезную модель (№ 2430192, № 2571080, № 2581824, № 2604085, № 2611617, № 2623979, № 132802), включающих способы формирования газотермических, оксидных и композиционных покрытий, а также конструкцию устройства для газотермического оксидирования имплантатов.

Разработанные научно-технические решения расширяют спектр применения обработки ТВЧ как самостоятельного процесса, так и в комбинации с дополнительными физико-химическими и электрофизическими видами воздействий для упрочняющей обработки и получения полифункциональных покрытий на конструкционных металлических материалах, используемых в производстве изделий медицинской техники, машино- и приборостроения. Совместно с научным партнером – лабораторией физикохимии и технологии покрытий (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН) была опробована технология изготовления титановых чаш (вертлужных компонентов) эндопротезов с титановыми покрытиями, модифицированными диоксидом TiO₂ в виде рутила. Результаты диссертационной работы внедрены в научно-практическую деятельность ФГБОУ ВО Саратовский ГАУ, направленную на разработку и применение новых медико-технических систем, а также в лечебный процесс стоматологической клиники «УНИСТОМ» (г.Саратов). Получен «Национальный сертификат качества» РАЕ за проект, представленный на конкурс в номинации «Новая технология – 2014» (№ 01438, 23/09/2014). Результаты диссертационного исследования используются при чтении лекционных курсов, проведении лабораторных и практических работ для студентов направлений «Металлургия» и «Машиностроение» СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным использованием взаимодополняющих современных и высокоточных аналитических методов исследования, корректным выполнением расчетных процедур, согласованностью теоретических и экспериментальных данных с известными данными других исследователей, а также практическим использованием результатов. Комплексное изучение функциональных характеристик и параметров технологических процессов создания оксидных и композиционных покрытий в условиях системного охвата основных принципов обработки ТВЧ, электроискрового легирования и электроплазменного напыления использовано в производстве малогабаритных изделий медицинской техники (чрескостных фиксаторов и стоматологических имплантатов).

Положения и результаты, выносимые на защиту:

по специальности 05.09.10:

1. Предложенная математическая модель кинетики нагрева ТВЧ титановых малогабаритных изделий, учитывающая влияние процесса формирования морфологически гетерогенного оксидного покрытия при высоких температурах и увеличение фактической площади поверхности теплообмена, позволяет обосновать выбор силы тока на индукторе в частотном диапазоне от 50 до 150 кГц.

2. Разработанные технические решения компоновки системы «индуктор – изделие», отличающиеся возможностью ускоренного нагрева малогабаритных титановых изделий до температуры 1500 °С и проведения электротермической обработки в воздушной атмосфере в диапазоне от 600 до 1200 °С, обеспечивают формирование пористо-кристаллических оксидных покрытий с нано- и субмикрометровой структурой.

3. Для получения оксидных покрытий с повышенными характеристиками твердости, стойкости к царапанию, прочности и пластичности основы изделий по сравнению с необработанным техническим титаном необходимо осуществлять обработку токами высокой частоты при силе тока в контуре 6,2–7,1 кА, частоте $f = 90\text{--}120$ кГц, температуре 800–1000 °С и выдержке не менее 120 с.

по специальности 05.16.01:

4. Научно обоснована и экспериментально доказана эффективность методики реализации воздействия токами высокой частоты при температуре 800–1000 °С и выдержке 30–120 с для модифицирования поверхности малогабаритных титановых изделий, предварительно обработанных с использованием методов коллоидной модификации наночастицами, электроискрового легирования и электроплазменного напыления, и формирования твердых и высокопористых композиционных покрытий систем «Ti-основа – TiO₂ – коллоидные наночастицы гидроксиапатита», «Ti-основа – Ti – TiO₂» и «Ti-основа – Ta – (Ti,Ta)_xO_y».

5. Нанокристаллические покрытия гидроксиапатита с повышенной твердостью (в 3 раза) по сравнению с плазменнонапыленными гидроксиапатитовыми покрытиями, полученными без термической активации, формируются электроплазменным напылением с предварительной активацией титановых изделий токами высокой частоты до температуры 1000±10 °С.

6. Обработка титановых имплантатов токами высокой частоты позволяет сформировать оксидные и композиционные покрытия с высокой биосовместимостью за счет образования на поверхности титана высокопрочных систем с микро- и наноразмерной пористо-кристаллической структурой.

Личный вклад автора заключается в обосновании актуальности имеющейся проблемы, постановке цели и решении задач исследования, разработке аппаратного обеспечения для технологического воздействия на образцы и изделия, проведении аналитических исследований, статистической обработке, обобщении и интерпретации полученных экспериментальных результатов.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях и выставках: 4th Int. Colloids Conference: Surface Design & Engineering (Madrid, Spain, 2014); Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symp. on Ferroelectricity and 9th Int. Conf. Functional Materials and Nanotechnologies (Riga, Latvia, 2014); SPIE

Microtechnologies 2015 (Barcelona, Spain, 2015); 23rd European Dental Materials Conf.: Ceramics-CAD/CAM-Composites (Nürnberg, Germany, 2015); 5th European Conf. on Crystal Growth (Bologna, Italy, 2015); 3rd Int. School and Conf. «Saint-Petersburg OPEN 2016» (Saint-Petersburg, Russia, 2016, 2017); Int. Sci. Conf. on Power and Electrical Eng. of Riga Technical University (Riga, Latvia, 2014, 2016); 10th Int. Vacuum Electron Sources Conf. and 2nd Int. Conf. on Emission Electronics (Saint-Petersburg, Russia, 2014); Exhib. «Nano- and biomaterials for medicine of Russian universities» (Budapest, Hungary, 2015); Exhib.-conf. «New nanostructured biocompatible materials» (Prague, Czech Republic, 2012); 2nd Int. Symp. on Materials Sci. and Eng. Technology (Guangzhou, China, 2013); Saratov Fall Meeting (Saratov, Russia, 2013, 2014, 2015, 2016); 2nd Int. Conf. on Advances in Materials Sci. and Eng. (Dubai, UAE, 2014); Int. Conf. on Mechanical Eng., Automation and Control Systems (Tomsk, Russia, 2014); 2nd Int. Conf. of Mechanics of Composites (Porto, Portugal, 2016); 2-я Всерос. науч.-техн. конф. «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015); Междунар. школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, 2014); Междунар. конф. «Математические методы в технике и технологиях» (Саратов, 2008, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015); Междунар. конф. «Пленки и покрытия» (Санкт-Петербург, 2007, 2009, 2011); Междунар. науч.-техн. конф. «Успехи современной электротехнологии» (Саратов, 2009); 12-ая Всерос. науч.-практ. конф. «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2013); VII Всерос. науч.-практ. конф. «Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении» (Пенза, 2010).

Публикации

По результатам диссертационного исследования опубликовано 63 работы, в том числе 22 статьи в центральных изданиях из перечня ВАК РФ, 24 статьи в зарубежных журналах и сборниках международных конференций, индексируемых в наукометрических базах Scopus и Web of Science, 7 статей в прочих изданиях, 1 монография, 2 главы в рецензируемом зарубежном коллективном справочном руководстве, 6 патентов РФ на изобретение и 1 патент на полезную модель.

В диссертационной работе отражены результаты, полученные при выполнении научных исследований в качестве руководителя по гранту РФФИ (№ 13-03-00898 «а»), международной научно-образовательной программе «Михаил Ломоносов» Минобрнауки РФ и Немецкой службы академических обменов (№ 11.687.2016/ДААД), стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов (СП-1051.2012.4 и СП-617.2015.4), программе «У.М.Н.И.К.» (№ 7319p/10164 и № 8761p/14002), а также в качестве исполнителя по грантам Президента РФ (МД-97.2013.8, МД-3156.2015.8), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (№ П2535 и № 14.В37.21.0571), в базовой и проектной части государственного задания образовательным организациям высшего образования, подведомственным Минобрнауки России, в сфере научной деятельности (№ 1189 и № 11.1943.2017/ПЧ).

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 421 странице машинописного текста, иллюстрирована 191 рисунком и содержит 46 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 332 наименования. Работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и 7 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи, кратко описаны объект и методы исследования, показана научная новизна и практическая значимость, достоверность и положения, выносимые на защиту, описаны личный вклад и апробация работы, представлены характеристика публикаций, объем и структура работы.

Глава 1 содержит данные аналитического обзора основных методов получения функциональных наноматериалов и покрытий, а также упрочняющей обработки поверхности металлов и сплавов медицинского назначения. Рассмотрены основные типы имплантируемых металлоизделий и описаны особенности их функционирования в костной ткани. Представлены данные по параметрам газотермического и вакуумно-конденсационного способов осаждения пленок и покрытий, процессам оксидирования; описаны изменения структуры, морфологии и рельефа в субмикрометровом диапазоне, а также приведены известные численные значения физико-механических показателей функциональных покрытий. Определены значения механических напряжений, которые возникают на поверхности имплантатов и приводят к ее износу. Обобщены данные по высокотемпературной обработке металлоизделий для формирования на их поверхности функциональных покрытий и рассмотрены перспективы использования обработки ТВЧ для повышения качества титановых изделий медицинского назначения.

Глава 2 посвящена моделированию процессов нагрева ТВЧ титановых образцов и изделий с применением метода конечных элементов (МКЭ).

Цель моделирования заключалась в определении кинетики нагрева ТВЧ титановых образцов и изделий, учитывающей влияние процесса формирования морфологически гетерогенного оксидного покрытия при высоких температурах и увеличение фактической площади поверхности теплообмена. Исходными данными являлись сила тока на индукторе от 1 до 3 кА (диапазон определялся согласно предварительному расчету по методике А.Е. Слухоцкого), частота тока индуктора от 50 до 150 кГц (диапазон задавался в эксперименте), коэффициент электросопротивления и относительная магнитная проницаемость для титана и меди. Геометрия системы «индуктор – образец» соответствовала разработанной конструкции цилиндрического индуктора с 4 витками и обрабатываемым экспериментальным образцам-дискам (диаметром 14 мм, высотой 2 мм) (рисунок 1).

Шаг сетки конечных элементов имел минимальную величину в области скин-слоя (глубины проникновения переменного магнитного поля) нагреваемого образца-диска. При решении задачи теплопроводности временной интервал не превышал 3–5 с, что необходимо для адекватного описания стадии нагрева образца до заданной температуры выдержки.

При решении задачи электродинамики задавались следующие условия: касательная составляющая напряженности магнитного поля ($H_\tau = 0$ А/м) на поверхности образца и индуктора, а также величина потенциала магнитного поля ($A_0 = 0$ Вб/м) на границе расчетной области (диаметром 100–150 мм). При решении задачи теплопроводности учитывались температурные зависимости удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности для титана в диапазоне температуры от 20 до 1700 °С. Характеристика граничных условий третьего рода обусловлена процессами теплоотдачи конвекцией и излучением.

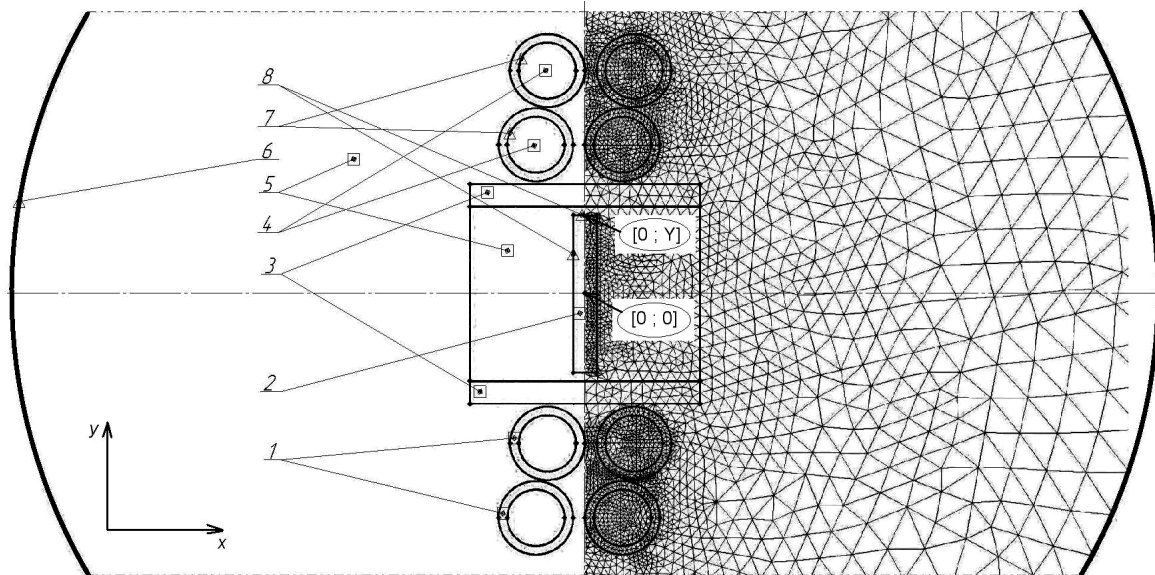


Рисунок 1 – Модель системы «индуктор – образец»: 1 – медный индуктор; 2 – титановый образец-диск; 3 – кварцевый муфель; 4 – водяное охлаждение; 5 – воздух; 6 – граница расчетной области; 7 – граница внутренней поверхности индуктора; 8 – внешняя поверхность образца (правая полуплоскость показана с сеткой конечных элементов); точка $[0; 0]$ – центр образца и всей рассматриваемой системы; точка $[0; Y]$ – периферийная точка образца

Теоретические зависимости кинетики нагрева при обработке ТВЧ титановых образцов (в выбранных точках $[0;0]$ и $[0;Y]$) на начальном этапе ускоренного нагрева адекватно описывают экспериментальные данные, однако при моделировании процесса выдержки теоретические зависимости (1'–3') лежат выше экспериментальных кривых (1–3) на $\Delta T = 600\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 2).

Учет дополнительных потерь в графическом виде представляет собой семейство кривых $q_V(T)$, отражающих увеличение площади поверхности образца при формировании пористо-кристаллического оксидного покрытия. Объем, в котором действует сток тепла q_V , пропорционален толщине образованного оксидного слоя при соответствующей величине силы тока на индукторе (рисунок 3).

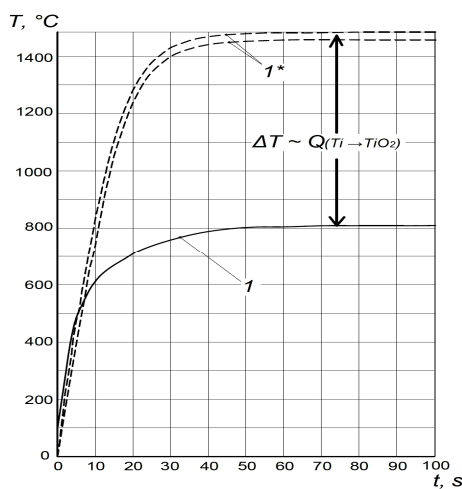


Рисунок 2 – Экспериментальная (1) и теоретические кривые (1') кинетики нагрева титанового образца-диска при силе тока индуктора $I_p = 1,5\text{ кА}$

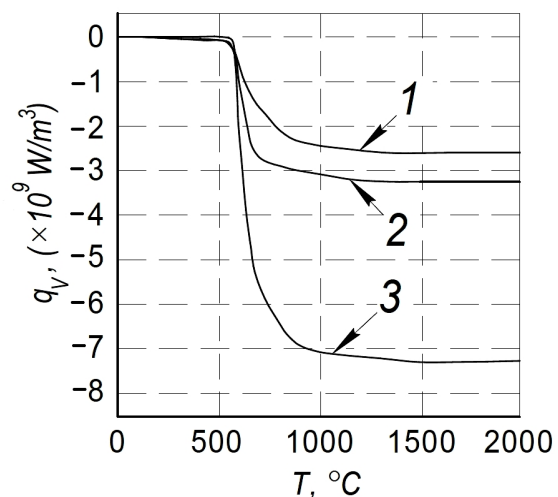


Рисунок 3 – Зависимости $q_V(T)$, связанные с процессом формирования оксидного покрытия при разной силе тока на индукторе: 1,5 кА (1), 2 кА (2) и 3 кА (3)

Теоретические зависимости кинетики нагрева ($1'-3'$) в характерных точках $[0;Y]$ и $[0;0]$, учитывающие влияние процесса окисления поверхности титана, адекватно описывают экспериментальные данные кинетики нагрева ($1-3$) для титановых образцов-дисков (рисунок 4). Сила тока в контуре I_K в 2,1–2,5 раза выше по сравнению с теоретическим значением силы тока на индукторе I_P , что обусловлено конструктивными особенностями разработанных индукторов (числом витков и их расположением относительно нагреваемого образца).

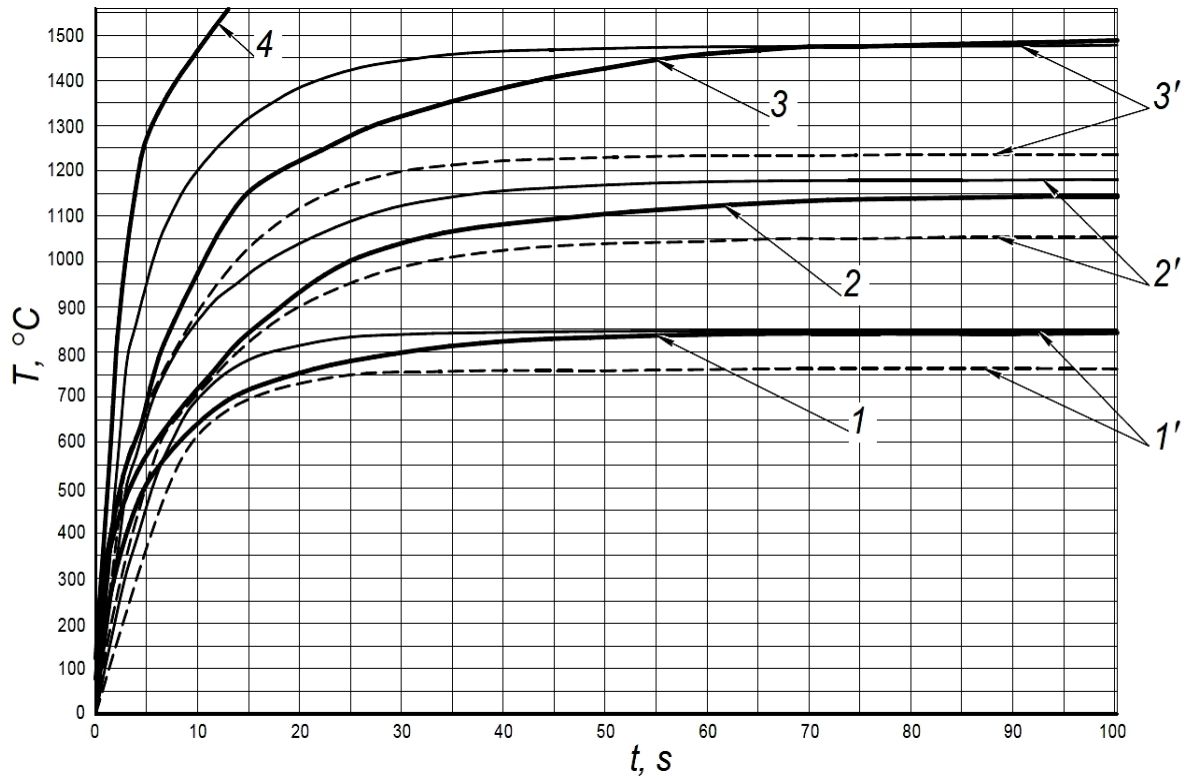


Рисунок 4 – Экспериментальные и теоретические зависимости кинетики нагрева титановых образцов-дисков: 1 – $I_K = 3,1$ кА, $P_{\Sigma} = 0,3$ кВт ($1' - I_P = 1,5$ кА); 2 – $I_K = 4,4$ кА, $P_{\Sigma} = 0,5$ кВт ($2' - I_P = 2$ кА); 3 – $I_K = 7,6$ кА, $P_{\Sigma} = 1,1$ кВт ($3' - I_P = 3$ кА); 4 – $I_K = 8,5$ кА, $P_{\Sigma} = 1,3$ кВт (режим ускоренного нагрева)

В работе также рассматривались решения для системы «индуктор – изделие», элементы которой соответствовали конструкциям индукторов для обработки имплантируемых изделий диаметром до 4 мм и длиной от 10 мм и более. Типовая модель имплантата характеризуется наличием винтовой наружной поверхности и внутренней полости сложного профиля (рисунок 5, а). В модели системы «индуктор – изделие» учтены размеры кварцевой камеры и расположение в ней коротких (длиной от 10 до 15 мм), а также длинных (30 мм и более) изделий. При заданных входных параметрах (силе тока на индукторе 1 кА и частоте 120 кГц) достигалась температура изделия около 560–600 °С (области «II-III»). Повышенная температура около 800 °С (область «I») достигалась в опорной части конструкции изделия (рисунок 5, б).

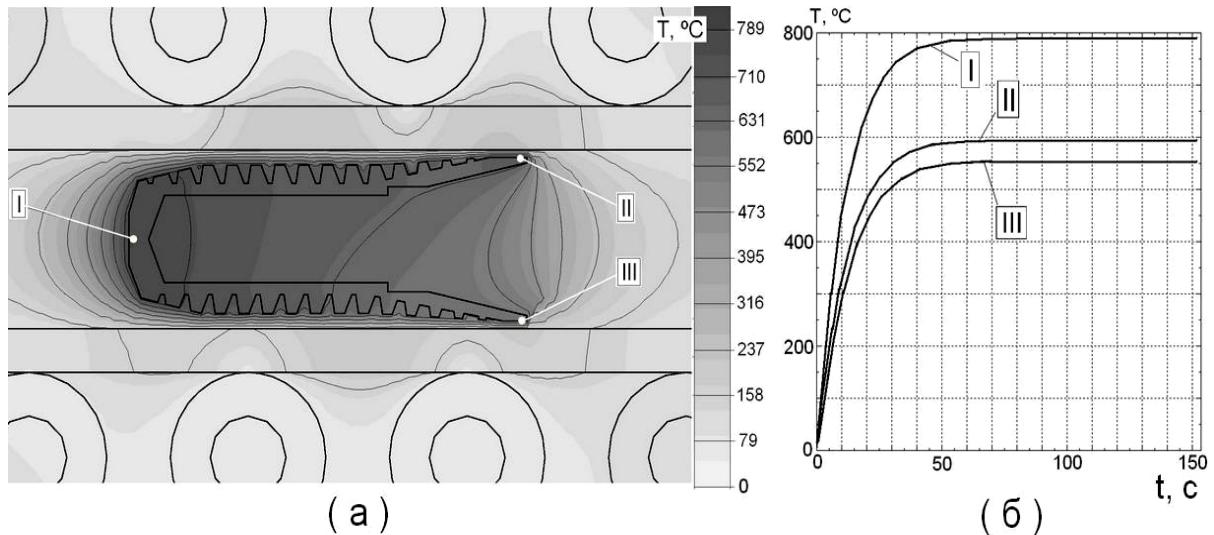


Рисунок 5 – Распределение температуры в титановом имплантате при продолжительности нагрева 300 с (а) и графики скорости нагрева характерных участков I–III (б)

Разница температур в областях «II» и «III» достигала значения 40–45 °С, однако при температуре свыше 800 °С и увеличенной продолжительности выдержки (до нескольких десятков секунд) температурная неоднородность может привести к значительным отличиям в структуре и свойствах поверхности имплантатов. Для устранения температурной неравномерности (области «II–III») предусматривалось использование титановой заглушки, которая по диаметру соответствовала максимальному диаметру имплантата и изолировала внутреннюю полость конструкции.

В **Главе 3** описаны характеристики экспериментального устройства для обработки ТВЧ образцов и изделий, а также приведены режимы обработки малогабаритных титановых изделий и получения функциональных покрытий.

Определены ватт-амперные характеристики устройства с различными типами нагрузки. Сила тока в колебательном контуре I_K , изменяемая от 0,3 до 9,3 кА, зависит от потребляемой электрической мощности P_{Σ} , соответствующей диапазону от 0,03 до 1,45 кВт, для различных систем «индуктор – изделие». Зависимость температуры T от потребляемой мощности P_{Σ} и продолжительности обработки t определялась для малогабаритных титановых образцов-дисков и изделий в температурном диапазоне, включающем интервал высокотемпературной выдержки в котором формировались оксидные покрытия – от 600 до 1200 °С (рисунок 6).

Режимы нагрева и обработки ТВЧ титановых образцов-дисков при заданной температуре обозначены двумя числами: 1-е характеризует температуру, 2-е – продолжительность выдержки (таблица 1). Обработка ТВЧ титановых образцов и изделий производилась при свободном доступе воздушной атмосферы с температурой 20–25 °С и давлением 1 атм. Соответствующие параметры потребляемой мощности P_{Σ} , силы тока в контуре I_K и продолжительности обработки t установлены из кинетической зависимости нагрева $T(P_{\Sigma}, t)$ и ватт-амперной характеристики $P_{\Sigma} \sim I_K$.

Таблица 1 – Режимы обработки ТВЧ титановых образцов-дисков

№ режима	Температура T , °C	Продолжительность обработки t , с	Потребляемая электрическая мощность P_{Σ} , кВт	Сила тока в контуре I_K , кА	Частота тока f , кГц	Обозначение режима обработки ТВЧ
Нагрев до заданной температуры (в нормальном режиме)						
1*	200±15	2–3	0,5±0,04	4,4±0,2	90–120	200-001
2*	400±15	3–4				400-001
3	600±15	7–8				600-001
4	800±20	14–15				800-001
5	1000±25	12–13	1,1±0,1	7,6±0,2	90–120	1000-001
6	1200±30	22–23				1200-001
Нагрев до заданной температуры (в ускоренном режиме)						
3	600±15	4–5	1,1±0,1	7,6±0,2	90–120	600-001
4	800±20	7–8				800-001
5	1000±25	3–4	1,3±0,1	8,3±0,2	90–120	1000-001
6	1200±30	5–6				1200-001
Выдержка при заданной температуре **						
7*	200±10	5–10	0,04±0,01	0,3±0,03	90–120	–
8*	400±10	5–10	0,06±0,01	0,5±0,05	90–120	–
9	600±10	30±1	0,08±0,01	1,2±0,1	90–120	600-030
		120±5				600-120
		300±10				600-300
10	800±10	30±1	0,3±0,02	3,2±0,1	90–120	800-030
		120±5				800-120
		300±10				800-300
11	1000±20	30±1	0,4±0,04	3,9±0,1	90–120	1000-030
		120±5				1000-120
		300±10				1000-300
12	1200±25	30±1	0,7±0,05	5,1±0,2	90–120	1200-030
		120±5				1200-120
		300±10				1200-300

Примечание: * – данные режимы использовались только при термической активации титановой основы перед процессом плазменного напыления; ** – влияние процесса выдержки на структуру и свойства металлов и сплавов медицинского назначения исследовалось выборочно в определенных экспериментальных точках при продолжительности выдержки t равной 30, 120 и 300 с, что соответствует режимам 9–12.

Определены варианты комбинированных процессов, предусматривающие использование обработки ТВЧ для получения тонко- и толстослойных, а также высокопористых функциональных покрытий:

1. Создание матричных оксидных покрытий при обработке ТВЧ, осуществление модификации коллоидными наночастицами (КНЧ) биоактивной керамики – гидроксиапатита (ГА) методом атомизации и последующее спекание композиционной структуры. Получение композиционных покрытий системы «Ti-основа – TiO_2 – КНЧ-ГА» осуществлялось в три стадии:
 - обработка ТВЧ титановых изделий в соответствии с разработанными технологическими режимами для получения оксидных покрытий (таблица 1);

- нанесение на поверхность титана с матричным оксидным покрытием тонкого слоя суспензии, содержащей КНЧ-ГА. Толщина слоя ГА, наносимая за 1 цикл атомизации, не превышала 1–3 среднего размера наночастиц (около 60 ± 30 нм);
- спекание ТВЧ композиционной структуры, которое включало в себя кратковременную сушку при температуре около 120–150 °С, нагрев ТВЧ до заданной температуры и выдержку, в результате которой КНЧ-ГА образовывали физико-химические связи с поверхностью оксидной матрицы.

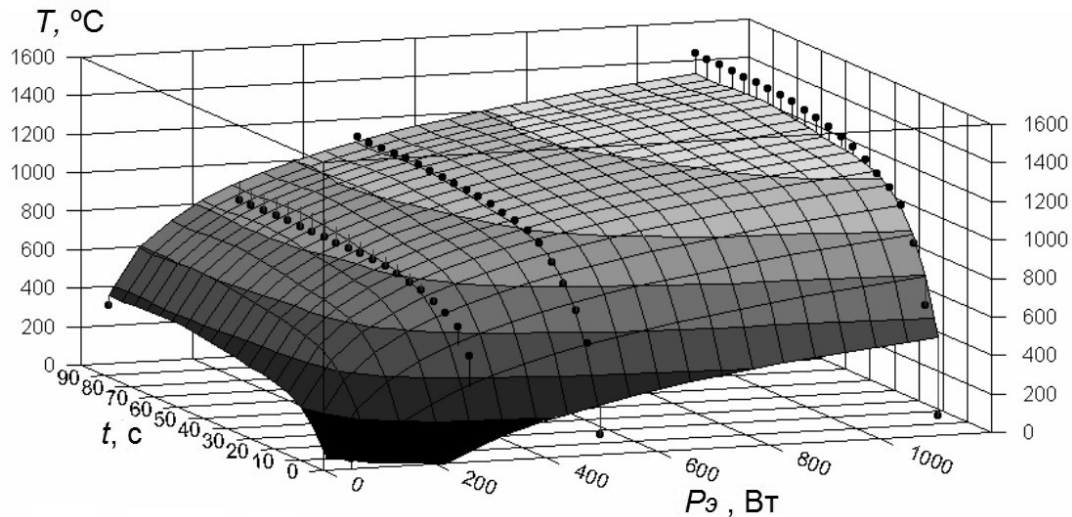


Рисунок 6 – Кинетические зависимости $T(P_{\text{э}}, t)$ нагрева ТВЧ титановых образцов

2. Получение высокопористых металлических покрытий на поверхности титана методом электроискрового легирования и электроплазменного напыления, а также осуществление последующей обработки ТВЧ для создания высокопрочных металлооксидных покрытий.

При ЭИЛ выбраны три ступени изменения рабочего тока $I_{\text{л}}$: 0,8–1,2 А, 1,5–2,0 А и 2,2–2,8 А, соответствующие минимальному, среднему и максимальному энергопотреблению, задаваемому на установке «ЭФИ-46». Количество циклов нанесения покрытия выбрано исходя из условия обеспечения равномерности толщины покрытия и не превышало 2–3 проходов. Продолжительность обработки за один проход определялась величиной обрабатываемой площади и в среднем составила 175 ± 5 мм²/мин. Изучалось влияние последующей обработки ТВЧ при $T = 800 \pm 10$ °С и продолжительности выдержки t от 30 до 300 с на характеристики композиционного покрытия системы «Ti-основа – Ta – (Ti,Ta)_xO_y».

Комбинированный метод получения покрытия системы «Ti-основа – Ti – TiO₂» предусматривал ЭПН высокопористого покрытия титана на титановую основу изделия и последующую обработку ТВЧ композиционной структуры для изменения ее структурных параметров и повышения микротвердости.

3. Формирование плазменнонапыленных биоактивных покрытий гидроксиапатита с нанокристаллической структурой и повышенными физико-механическими свойствами за счет предварительной термической активации ТВЧ титановой основы экспериментальных образцов в диапазоне температуры от 20 до 1000 °С.

В **Главе 4** описаны методы исследования состава, морфологии поверхности и физико-механических свойств оксидных и композиционных покрытий, а также результаты экспериментальных исследований и их анализ.

Представлены геометрические характеристики экспериментальных образцов, изделий и подготовка их поверхности (шлифование, абразивно-струйная обработка, химическое травление) для получения оксидных и композиционных покрытий. Для изготовления образцов были выбраны технический титан марки ВТ1-00 и титановый сплав марки ВТ16. В ходе исследований устанавливалось влияние обработки ТВЧ в диапазоне температуры T от 600 до 1200 °С и продолжительности выдержки t от 1 до 300 с на фазово-структурные и химические изменения, происходящие на поверхности при образовании оксидных покрытий (таблица 1). Процессы структурообразования изучались на микро- и нанометровом уровне, определялись физико-механические и трибологические свойства получаемых оксидных и композиционных покрытий.

Химический состав поверхности и приповерхностного слоя титановых образцов и изделий изучался по приготовленным шлифам. Установлено, что в низкотемпературном диапазоне обработки ТВЧ при 600 ± 10 °С концентрация кислорода на поверхности изменялась от 40 ± 8 до 65 ± 2 ат.%, при этом толщина кислородно-насыщенного слоя достигала 5–7 мкм.

В среднетемпературном диапазоне обработки ТВЧ при 800 ± 10 °С концентрация кислорода на поверхности достигала 61–69 ат.%. Толщина приповерхностного слоя, насыщенного кислородом, изменялась в пределах от 5–6 до 7–9 мкм. При наибольшей продолжительности выдержки толщина оксидного покрытия достигала 1,5–2,0 мкм.

В высокотемпературном диапазоне при 1000 ± 20 °С концентрация кислорода на поверхности достигала 69–74 ат.%. На поверхности присутствовало оксидное покрытие, толщина которого изменялась от 5–6 до 10–12 мкм. Из-за высокой пористости оксидного покрытия кислород проникал в приповерхностный слой титановой основы. Толщина кислородно-насыщенного слоя титановой основы изменялась от 15–18 до 30–35 мкм.

В экстремально высокотемпературном диапазоне обработки ТВЧ при 1200 ± 30 °С концентрация кислорода на поверхности основы достигала 67–70 ат.%. На поверхности технического титана оксидное покрытие толщиной не более 10 мкм не отслаивалось только при короткой выдержке до $t = 30$ с. При данной температуре кислород активно взаимодействовал с поверхностью технического титана, образуя толстый (около 30–40 мкм) и высокопористый отслаивающийся оксидный слой. Кислород проникал в глубь образцов через пористую структуру мембранного типа, что способствовало возрастанию концентрации кислорода не только в оксидном подслое, но и в приповерхностном слое титановой основы. Толщина кислородно-насыщенного слоя основы изменялась от 15–18 до 30–35 мкм.

В среднетемпературном диапазоне выдержки толщина оксидного покрытия на сплаве ВТ16 при температуре $T = 800 \pm 10$ °С и выдержке $t = 120 \pm 10$ с достигала 3–3,5 мкм. Высокая концентрация кислорода около 25 ат.% фиксировалась на глубине около 4–4,5 мкм от внешней поверхности оксида. Высокое значение концентрации кислорода $C_{[O]} = 57–72$ ат.% в покрытии свидетельствует об ин-

тенсивном окислении титана и легирующих добавок (Al, V, Mo). В покрытии отсутствовал молибден, что, вероятно, связано с его окислением до триоксида молибдена MoO_3 и испарением. Относительно исходного состояния сплава ВТ16 (не подвергнутого обработке ТВЧ) содержание алюминия и ванадия в покрытии также было снижено примерно в 4–5 раз, что объясняется снижением их концентрации при окислении.

Взаимодействие технического титана с водородом при обработке ТВЧ исследовалось с помощью ВИМС. Зависимости относительной характеристики «H/Ti» от длительности ионного распыления t , соответствующей глубине ионного травления около 2 мкм, показывают, что содержание водорода при воздействии ТВЧ снижается практически вдвое по отношению к исходному состоянию титановой основы. Снижение концентрации водорода в приповерхностном слое связано с его десорбцией при воздействии высокой температуры и нестабильностью гидроксида титана в данных условиях (при давлении 1 атм.).

Фазовый состав титановых образцов соответствует нескольким основным кристаллическим фазам: исходной фазе α -Ti и высокотемпературной фазе β -Ti. Оксидные покрытия, полученные обработкой ТВЧ, соответствуют фазе рутила (таблица 2).

Таблица 2 – Фазовый состав титановых образцов

№ п.п.	Обозначение режима обработки	Технологические параметры обработки ТВЧ		Фазовый состав, %		
		T , °C	t , с	α -Ti	β -Ti	TiO_2
1	BT1-00 (МО)	–	–	100	0	0
2	800-001	800	1	100	0	0
3	800-030		30	100	0	0
4	800-120		120	36	41	23
5	800-300		300	44	35	21
6	1000-001	1000	1	29	0	71
7	1000-030		30	22	0	78
8	1000-120		120	17	0	83
9	1000-300		300	0	0	100
10	1200-001	1200	1	29	0	71
11	1200-001 *		1	46	34	20
12	1200-300		300	0	0	100
13	1200-300 *		300	28	55	17
14	BT16 (МО)	–	–	60	40	0
15	BT16 (Т-60)	–	–	44	56	0
16	BT16 (Т-300)	–	–	38	62	0
17	BT16 800-120	800	120	30	0	70
18	BT16 1000-030 *	1000	30	94	0	6
19	BT16 1200-030 *	1200	30	46	0	54

Примечание: МО – механическая обработка (шлифование); Т – химическое травление (число обозначает продолжительность травления в секундах); * – подслои, образованный под отслоившимся толстым наружным слоем рутила

В низкотемпературном диапазоне обработки ТВЧ (при 600 °С) на всем рассмотренном интервале продолжительности t процесса выдержки (от 1 до 300 с) выявлялась исходная фаза α -Ti. При температуре около 800 °С (усредненной по радиусу диска) фаза β -Ti появлялась по причине неравномерности нагрева периферии и центральной части образца, что было вызвано особенностью нагрева ТВЧ – появлением более горячего скин-слоя толщиной около 1,1–1,3 мм. Высокотемпературная выдержка при температуре 1000–1200 °С способствовала созданию условий для естественного ограничения поступления кислорода (из воздуха) через растущий слой рутила к нижележащему слою титановой основы. В результате продолжительной высокотемпературной выдержки ($t = 120$ –300 с при температуре 1000 °С и начиная с $t \geq 1$ с при температуре 1200 °С) под толстым слоем рутила, характеризуемого низкой механической прочностью, формировался тонкий подслой. В оксидном подслое, образованном после отделения наружного слоя рутила, присутствовала смесь α -Ti, β -Ti и TiO_2 , количество рутила, сниженное до 17–20 %, свидетельствовало о его малой толщине.

Отличительной особенностью фазовых превращений, происходящих на поверхности титанового сплава ВТ16, является снижение количества α -Ti на всех этапах подготовки образца, включая травление (таблица 2). При последующей обработке ТВЧ исходная фаза β -Ti полностью исчезала из приповерхностного слоя, при этом происходило интенсивное образование рутила TiO_2 . Процесс окисления сплава ВТ16 протекал более интенсивно по сравнению с техническим титаном ВТ1-00, что хорошо заметно на режиме 800-120.

Морфология поверхности титановых образцов с оксидными покрытиями обусловлена процессами интенсивного окисления (рисунок 7). В низко- и среднетемпературном диапазонах обработки ТВЧ при короткой (не более 30 с) продолжительности выдержки микроструктура поверхности сохранялась практически в неизменном виде.

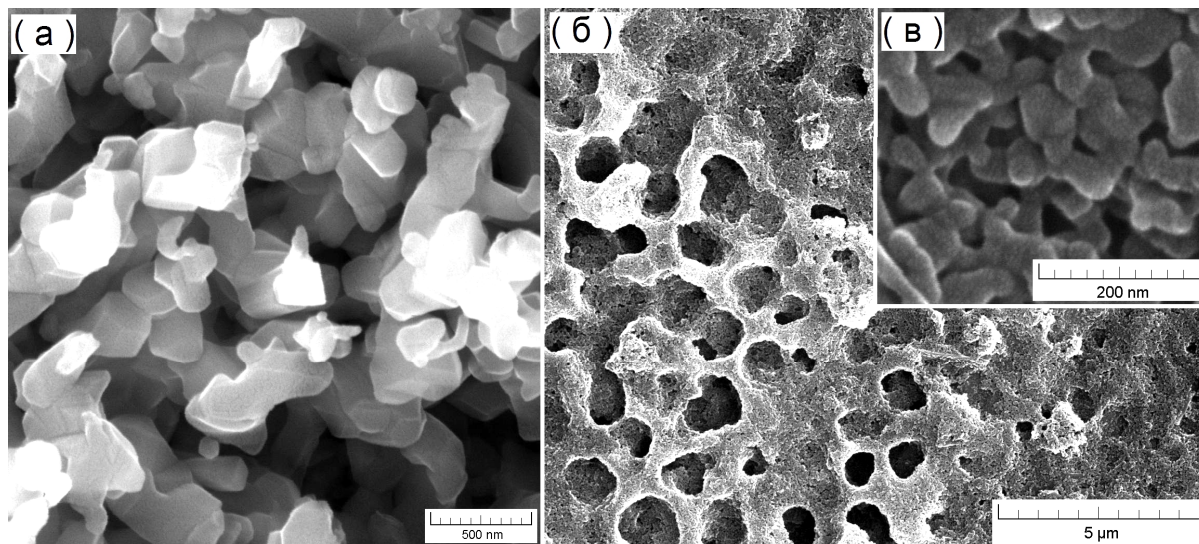


Рисунок 7 – Морфология покрытий: *а* – субмикрометровые призматические кристаллы оксидного подслоя, полученного обработкой ТВЧ по режиму 1000-120 ($\times 100000$); *б* – микроструктура композиционного покрытия системы «Ti-основа – TiO_2 – КНЧ-ГА», полученного при спекании ТВЧ по режиму 800-120 ($\times 20000$); *в* – наночастицы ГА на поверхности оксидной матрицы ($\times 400000$)

При высокотемпературной обработке ТВЧ микроструктура поверхности заметно изменялась, что связано с появлением толстого оксидного слоя с микропорами малого размера. Окалина и сформированный оксидный подслои рутила представлены субмикрометровыми кристаллами (зернами) различной формы (рисунок 7,а).

Обобщенные зависимости размера зерен и пор в рассмотренном интервале изменения режимов обработки ТВЧ представлены в полиномиальной форме:

$$D = -1145,76 + 4,32 \times T + 1,01 \times t - 0,005 \times T^2 - 0,002 \times t^2 - 0,001 \times T \times t + (2 \times 10^{-6}) \times T^3 + (2 \times 10^{-6}) \times t^3 + (1 \times 10^{-6}) \times T \times t^2 + (7 \times 10^{-7}) \times T^2 \times t, \quad (1a)$$

$$D_p = -238,10 + 1,16 \times T + 0,42 \times t - 0,002 \times T^2 + 0,003 \times t^2 - 0,001 \times T \times t + (7 \times 10^{-7}) \times T^3 - (1 \times 10^{-5}) \times t^3 + (8 \times 10^{-7}) \times T \times t^2 + (7 \times 10^{-7}) \times T^2 \times t, \quad (1б)$$

где D – размер зерен, нм (рисунок 8,а); D_p – размер пор, нм (рисунок 8,б); t – продолжительность выдержки при заданной температуре, с; T – температура выдержки, °C.

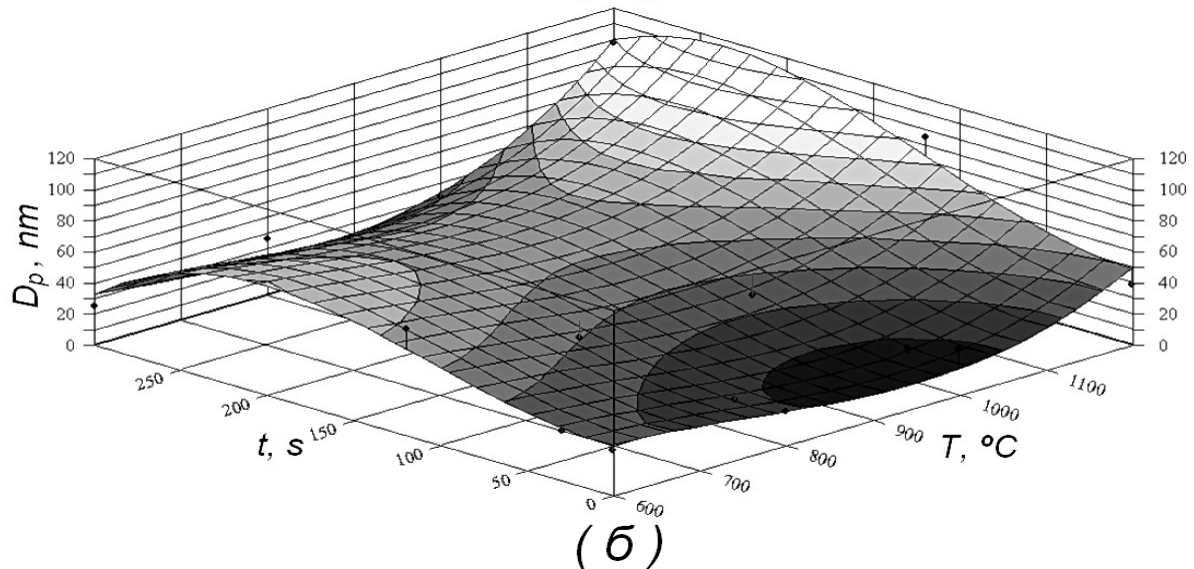
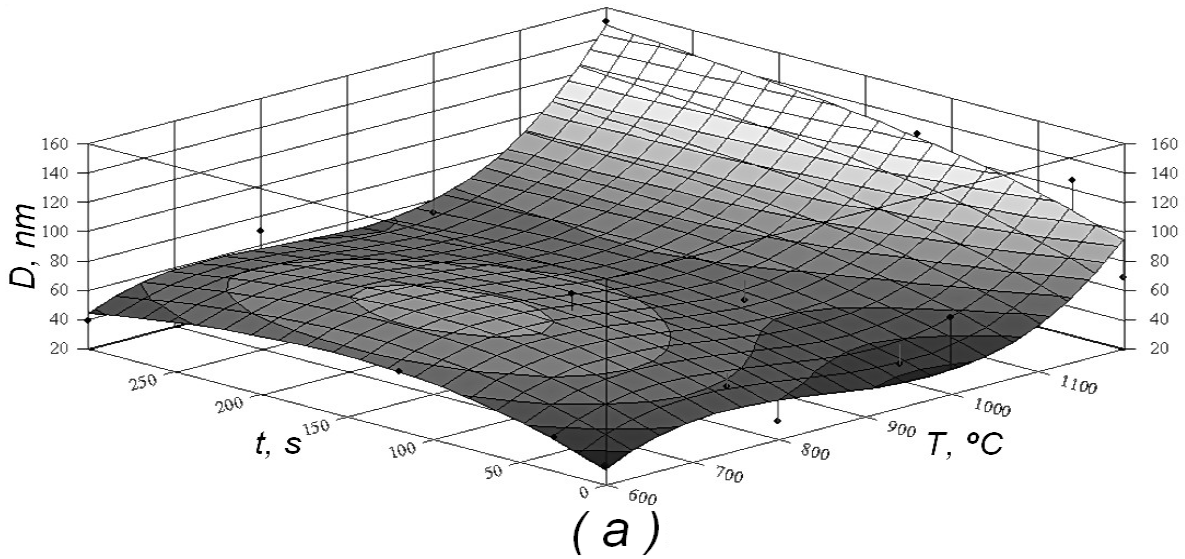


Рисунок 8 – Зависимости среднего размера зерен рутила D (а) и пор D_p (б) от температуры T и продолжительности t выдержки при обработке ТВЧ

Особенностью высокотемпературного окисления титанового сплава марки ВТ16 является образование нанометровых элементов морфологии (округлых зерен) при обработке ТВЧ в низко- и среднетемпературном диапазоне ($T = 600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$) с продолжительностью выдержки не более $t = 30\text{ с}$. Увеличение температуры обработки до $T = 1000\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и продолжительности выдержки до $t \geq 30\text{ с}$ способствовало снижению высоты микровыступов и глубины микровпадин. Нанокристаллы рутила трансформировались в субмикрометровые зерна, при этом их форма оставалась практически неизменной.

Физико-механические свойства покрытий рутила имеют наибольшие значения в высокотемпературной области обработки ТВЧ (рисунок 9). Они характеризуют оксидные покрытия как высокопрочные, о чем свидетельствует 2–3,5-кратный запас, в частности по твердости и устойчивости к царапанию, по сравнению с техническим титаном ВТ1-00 (твердость 1,86–2,68 ГПа) и 8–15-кратный запас относительно кортикальной костной ткани (0,56–0,68 ГПа).

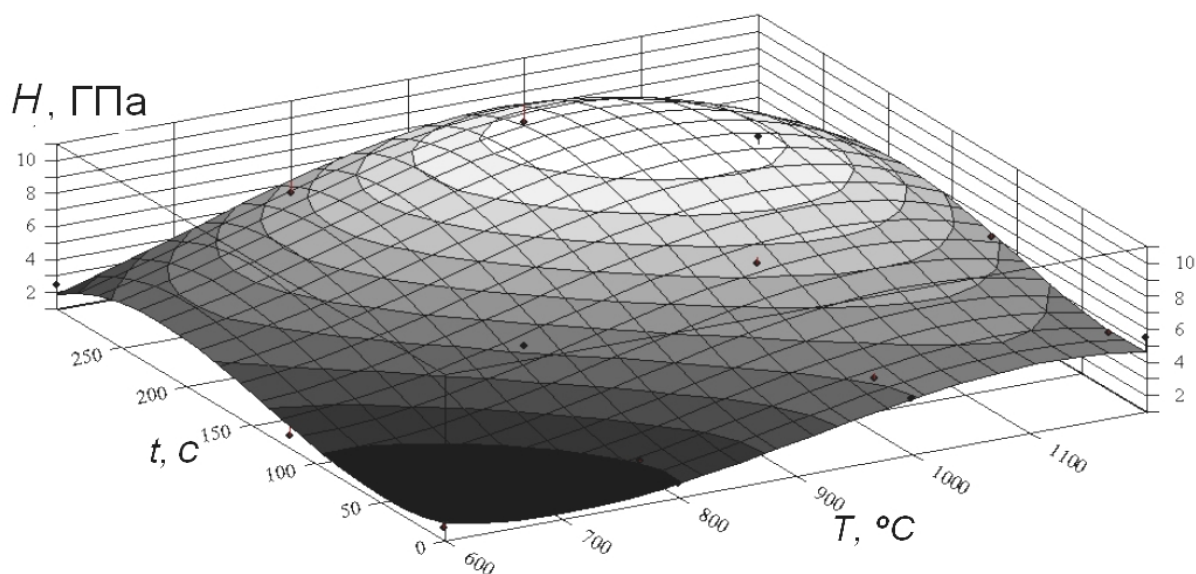


Рисунок 9 – Зависимость твердости H оксидных покрытий от температуры T и продолжительности t выдержки при обработке ТВЧ

Обработка ТВЧ титанового сплава ВТ16 способствовала увеличению твердости в 1,4–1,5 раза (с 2,86–4,06 до 4,96–5,47 ГПа), при этом модуль упругости для образцов из сплава ВТ16 после обработки ТВЧ снижался до уровня технического титана и менее (85,7–95,2 ГПа).

Для определения влияния обработки ТВЧ на характеристики износостойкости выбраны титановые образцы, на поверхности которых формировались оксидные покрытия с высокими показателями физико-механических свойств. Анализ полученных данных показал, что технический титан ВТ1-00 после обработки ТВЧ обладает более высокой износостойкостью по отношению к стандартным материалам (сталь 45, чугун СЧ20). В частности, оксидный подслои характеризуется повышенной износостойкостью на 174–238 % относительно стали 45.

Полученные данные по морфологии оксидных покрытий и их физико-механическим свойствам позволили сделать вывод о том, что при определенных режимах нагрева ТВЧ и выдержки на поверхности технического титана ВТ1-00 формировался подслои рутила с повышенными прочностными показателями.

Для подтверждения данной гипотезы были изготовлены образцы, у которых наружный слой окислы удалялся механическим способом. При малой нагрузке индентирования, составляющей 10 мН, величина твердости для данных оксидных покрытий достигала 78 ± 28 ГПа, а модуля упругости – около 330–670 ГПа. При нагрузке 100 и 200 мН были получены данные по средней величине твердости 61 ± 34 ГПа и модуля упругости от 345 до 680 ГПа.

Характеристики прочности и пластичности после термической обработки металлоизделий являются важными показателями эффективности разработанной технологии. Анализ данных показал, что предел текучести σ_T и предел прочности σ_B титановых образцов, подвергнутых обработке ТВЧ, увеличивались на 38–60 % и 60–68 % соответственно. При этом относительное удлинение снижалось не более чем на 15–25 %. Сплав ВТ16 после обработки ТВЧ не упрочнялся в той же степени, что и технический титан ВТ1-00. Характерный прирост предела текучести σ_T и предела прочности σ_B образцов ВТ16 составил 3–22 % и 5–14 % соответственно. Относительное удлинение оставалось на том же уровне. Таким образом, получение оксидных покрытий на титановых образцах обработкой ТВЧ способствовало упрочнению металлической основы с сохранением высокой пластичности. Повышение предела текучести и предела прочности технического титана ВТ1-00 позволяет использовать его для изготовления нагруженных конструктивных элементов и изделий. Сочетание повышенной прочности, твердости, устойчивости к царапанию и износостойкости, а также морфологической гетерогенности поверхности позволило рекомендовать обработку ТВЧ для улучшения качества титановых изделий.

Модификация КНЧ-ГА оксидных покрытий и последующее спекание ТВЧ обеспечивали сохранение исходного фазового состава гидроксипатита. Поверхность образцов с композиционными покрытиями характеризовалась наличием пористой структуры рутила, модифицированного наночастицами со средним размером зерен 40 ± 20 нм (рисунок 7, б, в). В результате внедрения биокерамических частиц в пористую структуру оксидной матрицы твердость спеченного композиционного покрытия системы «Ti-основа – TiO_2 – КНЧ-ГА» достигает 16,5–19,5 ГПа.

Обработка ТВЧ титановых чашеобразных изделий (вертлужных компонентов эндопротеза ТБС) с плазменнонапыленным высокопористым покрытием способствует существенному изменению структуры и повышению микротвердости. В результате термообработки поверхность титанового покрытия модифицировалась морфологически гетерогенным покрытием рутила. Покрытия TiO_2 , полученные в низко- и среднетемпературном диапазоне от 600 до 800 °С, характеризовались нанометровыми размерами зерен до 30 нм и пор – не более 20 нм. Микротвердость композиционной структуры находилась на среднем уровне и не превышала 0,8–0,9 ГПа. Наиболее высокая микротвердость $2,0 \pm 0,15$ ГПа поверхностного слоя покрытий обеспечивалась за счет последующей обработки ТВЧ при температуре $T = 1000 \pm 30$ °С и продолжительности обработки $t = 120$ с.

Электроискровое легирование поверхности изделий необходимым по составу и свойствам материалом, например танталом, является альтернативой электроплазменному напылению функциональных покрытий. В связи с этим, определялись закономерности структурообразования закристаллизованных частиц танта-

ла на поверхности образцов-дисков, изготовленных из технического титана ВТ1-00 и сплава ВТ16, а также устанавливалось влияние последующей обработки ТВЧ при выбранной температуре $T = 800 \pm 10$ °С на состав, структуру и свойства покрытий.

Содержание тантала на поверхности титановой основы после ЭИЛ изменялось в пределах от 10 до 12 ат.%, что соответствовало монослою сплэтов. Концентрация кислорода при этом составила от 36 до 42 ат.%. Дальнейшая обработка ТВЧ способствовала интенсификации процессов окисления, концентрация кислорода увеличивалась до 57–65 ат.%. Структура поверхности титановых образцов после ЭИЛ танталом и последующей обработки ТВЧ характеризовалась формированием композиционных покрытий системы «Ti-основа – Ta – (Ti,Ta)_xO_y». Данные функциональные покрытия образованы нано- и субмикронными оксидными кристаллами, при этом их твердость достигала 9–15 ГПа (рисунок 10).

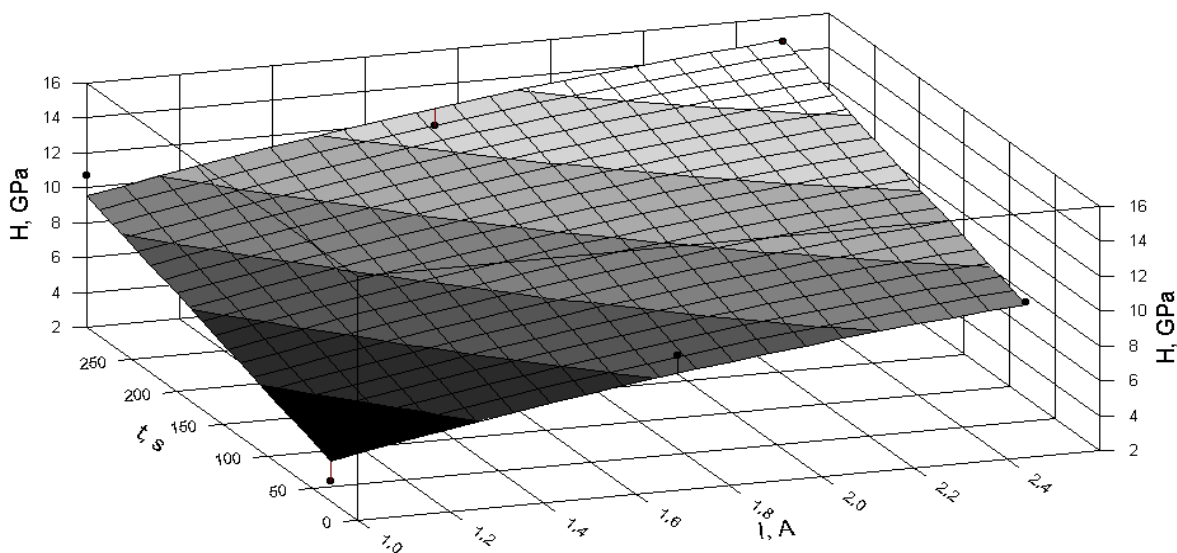


Рисунок 10 – Зависимость твердости H композиционных покрытий системы «Ti-основа – Ta – (Ti,Ta)_xO_y» на сплаве ВТ16 от силы тока разрядов I и продолжительности выдержки t при обработке ТВЧ

Наиболее морфологически гетерогенная микроструктура формировалась после ЭИЛ при силе тока разрядов $I = 2,5$ А на титановом сплаве ВТ16 (рисунок 11, а). Выраженная наноструктура образовывалась при малой продолжительности обработки ТВЧ около $t = 30$ с и характеризовалась размером нанозерен около 60–90 нм (рисунок 11, б).

Регрессионные зависимости размера нанозерен и твердости описывались полиномиальными моделями 2-ой степени:

$$D_{gn} = 240,3 - 136,2 \cdot I + 31,1 \cdot I^2 + 0,193 \cdot t \quad (2)$$

$$H = -2,14 + 6,84 \cdot I - 0,96 \cdot I^2 + (1,93 \times 10^{-2}) \cdot t \quad (3)$$

где D_{gn} – размер нанозерен, нм; H – твердость, ГПа; I – сила тока разрядов, А; t – продолжительность выдержки при обработке ТВЧ, с.

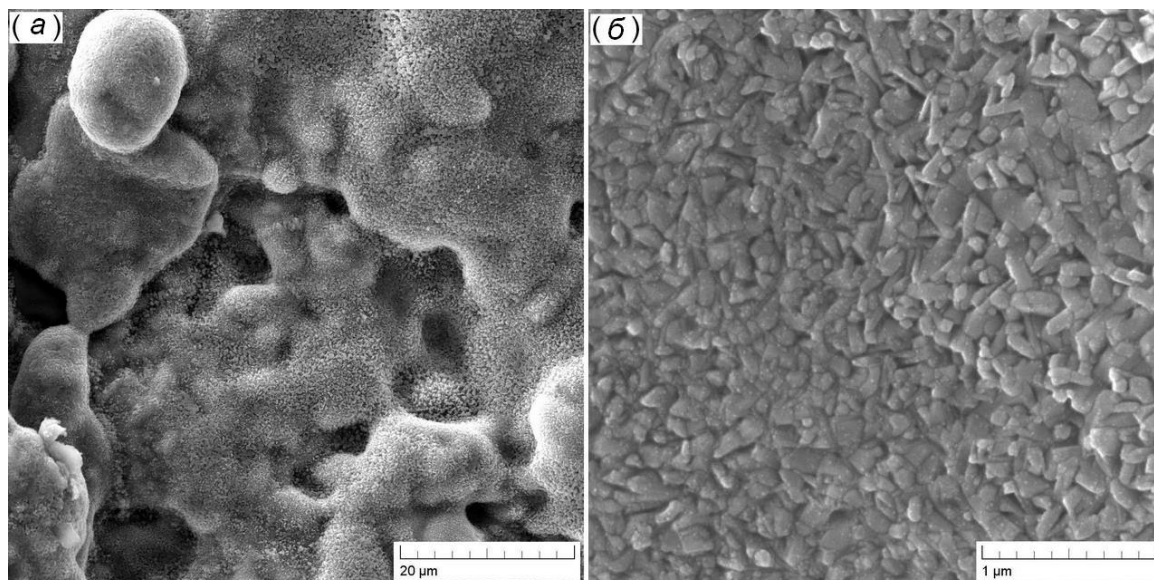


Рисунок 11 – Микро- (а) и наноструктура (б) покрытия системы «Ti-основа – Ta – $(\text{Ti,Ta})_x\text{O}_y$ » на сплаве ВТ16, обработанном ТВЧ по режиму 800-030 ($\times 5000$ и $\times 100000$)

В Главе 5 представлены результаты исследования электротермической активации ТВЧ титановых образцов перед нанесением покрытий гидроксиапатита методом электроплазменного напыления.

Данные РФА свидетельствуют, что исходный компонент ГА сохранился в достаточном количестве при температуре активации T от 400 до 800 °С. Его доля изменялась от 40 до 60 %, причем максимум содержания кристаллической фазы в покрытии 70 % фиксировался при температуре предварительного нагрева $T = 600$ °С. При сопоставлении данных РФА и ЭДРФА установлено следующее:

1. Значительная часть гидроксиапатита аморфизировалась при комнатной температуре ($T = 20$ °С) и незначительной температуре активации около $T = 200$ °С, а также в меньшей степени при $T = 800$ °С. Снижению аморфизации и сохранению достаточного количества фазы гидроксиапатита способствовала обработка ТВЧ при температуре T от 400 до 600 °С, а также при $T = 1000$ °С;

2. При возрастании температуры активации ТВЧ титановой основы до $T = 600$ °С практически полностью исчезали пылевидные фрагменты частиц, химический состав которых характеризовался весовым отношением $[\text{Ca}/\text{P}] > 2,00$.

На участке нагрева T от 20 до 400 °С наблюдался линейный рост нанозерен (рисунок 12, линия D_1). Снижение вязкости, вызванное нагревом до $T = 600$ °С, способствовало лучшему растеканию сплэтов, поэтому уменьшение среднего размера зерен D до начальной величины 12 ± 5 нм является закономерным и носит параболический характер (рисунок 12, кривая D_2). Структура характеризуется высокой степенью однородности (единичные агломераты наночастиц).

При температуре предварительного нагрева T от 800 °С отдельные агломерированные частицы величиной 30–90 нм располагаются на «сглаженной» поверхности гидроксиапатитового покрытия. Морфологическая гетерогенность снижена, средний размер нанозерен D составляет 6–12 нм.

Величина твердости H покрытия гидроксиапатита, превышающая твердость компактного вещества костной ткани 0,5–0,6 ГПа, обеспечивает улучшение механической совместимости и снижает вероятность разрушения при установке

титанового изделия с покрытием в кость. Низкотемпературный режим активации ТВЧ титановой основы не обеспечивает достаточной величины твердости (0,3–0,5 ГПа). Модуль упругости покрытий при обработке ТВЧ около $T = 200$ °С увеличен в 2–2,5 раза. Наибольшие значения модуля упругости кортикальной кости, измеренные методом наноиндентирования, достигают 25–30 ГПа при твердости около 0,5–0,8 ГПа. Таким образом, использование данных покрытий (без активации ТВЧ и с активацией при $T = 100$ –300 °С) не может обеспечить высокий уровень надежности и эффективности функционирования имплантируемых изделий.

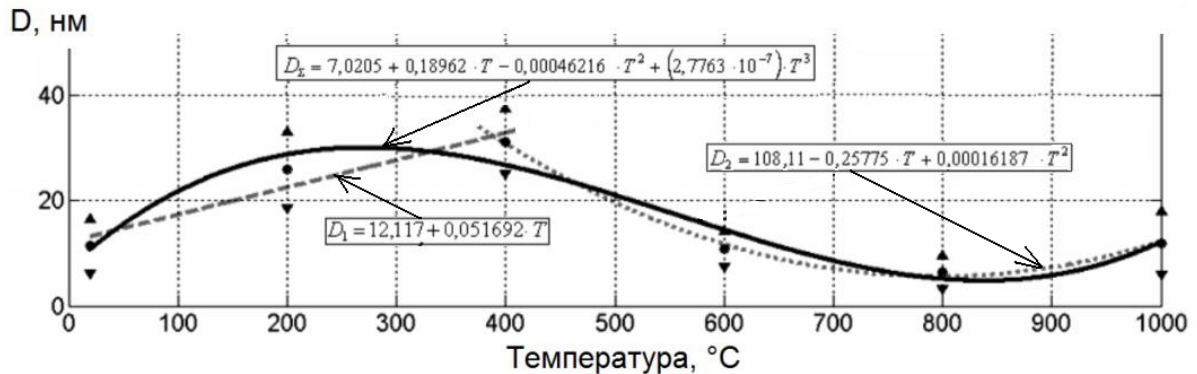


Рисунок 12 – Обобщенная зависимость $D_{\Sigma}(T)$ среднего размера D нанозерен ГА от температуры T активации ТВЧ (при дистанции напыления $L = 90$ мм)

При среднетемпературном режиме активации ТВЧ твердость покрытий достигает 1,2–1,4 ГПа, что соответствует уровню твердости фрагментов кортикальной костной ткани. Модуль упругости остается на уровне 8–12 ГПа. Нагрев до температуры около $T = 800$ –1000 °С обеспечивает 2–3-кратный запас по твердости при максимальном значении модуля упругости 22–33 ГПа пористого покрытия ГА. Повышение физико-механических характеристик связано также с незначительным снижением среднего значения суммарной пористости с 45–48 % до 41–44 % и появлением нижележащего слоя рутила на этапе нагрева ТВЧ до заданной температуры активации.

Глава 6 посвящена проверке качеств биосовместимости изучаемых образцов покрытий и разработке технологических рекомендаций по получению функциональных покрытий титановых изделий.

Образцы с покрытиями, которые равномерно покрывались клеточным слоем (без отслоения), считались наиболее пригодными для последующих тестов на лабораторных животных, а также для изготовления титановых изделий (стоматологических имплантатов и костных фиксаторов) с новыми типами оксидных и композиционных покрытий и их практического использования при лечении переломов трубчатых костей.

Разработаны технологические рекомендации по получению оксидных покрытий, содержащие следующие основные этапы: подготовку титановой основы изделия, включая очистку в ультразвуковой ванне (в водном растворе ПАВ), абразивно-струйную обработку поверхности и промывку в ультразвуковой ванне (в водно-спиртовом растворе); формирование оксидного покрытия согласно вы-

бранному режиму (таблица 1); свободное охлаждение изделия с покрытием; контроль качества изделий с покрытиями.

При формировании композиционных покрытий, например системы «Ti-основа – TiO_2 – КНЧ-ГА», типовая схема включала в себя дополнительные этапы: подготовку устройства компрессорного типа для нанесения наночастиц биокерамики; нанесение тонкого слоя суспензии КНЧ-ГА на поверхность изделия с оксидным покрытием TiO_2 , полученным обработкой ТВЧ; отключение устройства для нанесения суспензии; формирование композиционного покрытия по выбранному режиму спекания ТВЧ; контроль качества изделий с покрытиями.

Основные результаты и выводы

В диссертационной работе решена проблема повышения физико-механических характеристик поверхности малогабаритных титановых изделий за счет разработки новых технологических способов электротермического упрочнения и модифицирования поверхности, основанных на обработке ТВЧ, в том числе, в комбинации с процессами коллоидной модификации наночастицами, электроискрового легирования и электроплазменного напыления, способствующих получению механически прочных оксидных и композиционных покрытий, в частности, для нужд восстановительной медицины.

1. Получена модель процесса обработки ТВЧ путем решения самосогласованной краевой задачи электродинамики и теплопроводности для системы «индуктор – изделие», которая позволила адекватно описать кинетику нагрева титановых образцов и изделий до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в диапазоне частот от 50 до 150 кГц, при силе тока на индукторе в диапазоне от 1,5 до 3 кА и продолжительности воздействия ТВЧ до 100 с, включая выдержку при квазистационарной температуре с учетом геометрии элементов системы, изменения тепло- и электрофизических свойств титана и тепловых потерь, вызванных конвекцией, излучением и самим процессом формирования оксидного покрытия.

2. Разработаны конструкции индукторов, учитывающие специфику технологических процессов получения функциональных оксидных и композиционных покрытий и необходимость минимизации зазора в системе «индуктор – изделие», обеспечивающие нагрев малогабаритных титановых изделий в температурном диапазоне от 600 до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержку до 300 с при потребляемой электрической мощности устройства обработки ТВЧ до 1,3 кВт, силе тока в контуре до 8,3 кА и частоте от 90 до 120 кГц.

3. Определены технологические режимы обработки ТВЧ титана ВТ1-00 (потребляемая мощность $0,8 \pm 0,05$ кВт, сила тока в контуре $6,2 \pm 0,1$ кА, частота $f = 90\text{--}120$ кГц, температура $800 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержка 120 ± 10 с) для формирования нанокристаллических оксидных покрытий рутила (кристаллы 50–60 нм, поры 30–40 нм) с повышенной твердостью (в 2,8 раза), стойкостью к царапанию (в 4 раза), характеристиками прочности (на 31–52 %) и пластичности (на 12 %) основы изделий по сравнению с исходным техническим титаном.

4. Результаты экспериментальных исследований обработки ТВЧ технического титана в высокотемпературном диапазоне подтверждают протекание процесса формирования сверхтвердого оксидного подслоя с пористо-кристаллической субмикрометровой (кристаллы 200–500 нм, поры 130–300 нм) структурой. Определены рациональные технологические режимы обработки ТВЧ (потребля-

емая мощность $1,0 \pm 0,05$ кВт, сила тока в контуре $7,1 \pm 0,1$ кА, частота $f = 90\text{--}120$ кГц, температура 1000 ± 10 °С и выдержка 120 ± 10 с), которые позволяют получить высокую твердость 61 ± 34 ГПа (в 27 раз) и повышенные характеристики прочности (на 57–67 %) при незначительном снижении пластичности (на 20 %) основы изделия по сравнению с исходным техническим титаном.

5. Разработан новый способ модификации оксидных покрытий наполнителем КНЧ-ГА и последующего спекания обработкой ТВЧ при температуре 800 ± 10 °С и выдержке 120 ± 10 с для получения композиционного покрытия системы «Ti-основа – TiO_2 – КНЧ-ГА» с равномерной наноструктурой (кристаллы 30–90 нм, поры 10–30 нм) и высокой твердостью $19,5 \pm 0,5$ ГПа.

6. Определены технологические режимы обработки ТВЧ (температура 1000 ± 30 °С и выдержка 120 ± 10 с) для формирования композиционных покрытий системы «Ti-основа – Ti – TiO_2 » с субмикрометровой структурой (кристаллы 200–500 нм, поры 130–300 нм) и повышенной твердостью (на 35 %) по сравнению с высокопористым плазменнонапыленным покрытием титана, сформированным методом электроплазменного напыления на титановых медицинских изделиях (вертлужных компонентах эндопротезов ТБС).

7. Разработан способ электроискрового легирования танталом поверхности образцов (из сплава ВТ16) и последующей обработки ТВЧ при температуре 800 ± 10 °С и выдержке 30 ± 5 с, который обеспечивает получение твердых ($9,0 \pm 0,5$ ГПа) нанокристаллических (кристаллы 80–100 нм, поры 60–70 нм) композиционных покрытий системы «Ti-основа – Ta – $(\text{Ti,Ta})_x\text{O}_y$ ».

8. Определены параметры активации ТВЧ (предварительный нагрев до температуры $T = 1000 \pm 10$ °С, выдержка $t = 5\text{--}10$ с) титановых образцов перед электроплазменным напылением покрытий гидроксиапатита, которые позволяют сформировать нанокристаллическую структуру (зерна 12 ± 5 нм) с повышенной твердостью $1,2 \pm 0,1$ ГПа (в 3–4 раза) по сравнению с гидроксиапатитовыми покрытиями, полученными без термической активации.

9. Выполнены экспериментальные исследования функциональных качеств оксидных и композиционных покрытий в условиях *in vitro* и *in vivo*, результаты которых свидетельствуют об эффективности обработки ТВЧ и разработанных комбинированных методов воздействия на поверхность малогабаритных медицинских титановых изделий.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

Публикации в центральных изданиях, включенных в перечень ВАК РФ

1. Фомин, А. А. Микро- и наноструктура поверхности титана, подвергнутого электроискровому легированию танталом и термомодификации токами высокой частоты / А. А. Фомин, М. А. Фомина, В. А. Кошуро, И. В. Родионов, А. В. Войко, А. М. Захаревич, А. Аман, А. Oseev, S. Hirsch, S. Majcherek // Письма в Журнал технической физики, 2016. – Т. 42. – Вып. 18. – С. 10-16.

2. Фомин, А. А. Структура и микротвердость титановых покрытий на имплантатах после индукционно-термической обработки / А. А. Фомин, В. И. Калита, В. А. Кошуро, Д. И. Комлев, М. А. Фомина, И. С. Егоров, И. В. Родионов, А. А. Радюк, А. Ю. Иванников, А. Аман, А. Осеев, З. Хирш // Перспективные материалы, 2016. – № 12. – С.25–37.

3. Фомин, А. А. Сверхтвердые оксидные покрытия, получаемые на титане при обработке токами высокой частоты / А. А. Фомин, М. А. Фомина, И. В. Родионов, В. А. Кошуро, Е. Ю. Пошивалова, А. Ю. Щелкунов, А. А. Скапцов, А. М. Захаревич, В. С. Аткин // Письма в Журнал технической физики, 2015. – Т. 41. – Вып. 18. – С. 89-95.

4. Фомин, А. А. Свойства покрытий диоксида титана, полученных индукционно-термическим оксидированием сплава ВТ1-00 / А. А. Фомин, А. Б. Штейнгауэр, И. В. Родионов, М. А. Фомина, А. М. Захаревич, А. А. Скапцов, Я. Д. Карсакова // Трение и износ, 2014. – Т. 35. – № 1. – С. 43-51.

5. Фомин, А. А. Химический состав, структура и свойства поверхности титана ВТ1-00 и сплава ВТ16 после индукционно-термической обработки / А. А. Фомин, И. В. Родионов, М. А. Фомина, А. Б. Штейнгауэр, А. В. Красников, Н. В. Петрова, А. Н. Грибов, В. С. Аткин // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2014. – Т. 11. – № 3. – С. 481-494.

6. Фомин, А. А. Фазово-структурные и химические превращения на поверхности титана при плазменно-индукционном нанесении биокерамических покрытий / А. А. Фомин, М. А. Фомина, Е. Ю. Пошивалова, И. В. Родионов, А. М. Захаревич, А. А. Скапцов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2014. – Т. 11. – № 3. – С. 303-311.

7. Фомин, А. А. Химический состав, наноструктура и свойства поверхности малогабаритных внутрикостных металлоконструкций из медицинского титанового сплава ВТ16, подвергнутых индукционно-термической обработке / М. А. Фомина, А. А. Фомин, И. В. Родионов, А. Б. Штейнгауэр, А. М. Захаревич, А. В. Красников, А. А. Скапцов, Е. Ю. Пошивалова, Н. В. Петрова, А. Н. Грибов, В. С. Аткин, Д. Д. Морозова // Наноинженерия, 2014. – № 7. – С. 23-29.

8. Фомин, А. А. Оборудование для индукционно-термической обработки малогабаритных металлических изделий / А. А. Фомин, А. Б. Штейнгауэр, И. В. Родионов, С. Г. Калганова, А. М. Захаревич, Н. В. Петрова, А. Н. Грибов, К. А. Разумов // Индукционный нагрев, 2013. – № 2 (24). – С. 44-47.

9. Фомин, А. А. Нанокристаллическая структура поверхностного слоя технически чистого титана, подвергнутого индукционно-термическому оксидированию / А. А. Фомин, А. Б. Штейнгауэр, И. В. Родионов, М. А. Фомина, А. М. Захаревич // Письма в Журнал технической физики, 2013. – Т. 39. – Вып. 21. – С. 70-75.

10. Фомин, А. А. Физико-механические свойства биосовместимых оксидно-керамических нанофазных покрытий, полученных на имплантируемых титановых металлоконструкциях / А. А. Фомин, И. В. Родионов, М. А. Фомина, Н. В. Петрова, А. Н. Грибов, К. А. Разумов, А. В. Красников // Наноинженерия, 2013. – № 11 (29). – С. 30-34.

11. Фомин, А. А. Нанокристаллическая структура поверхностного слоя гидроксиапатитовых покрытий, сформированных при плазменном напылении с предварительной индукционно-термической обработкой металлической основы / А. А. Фомин, А. Б. Штейнгауэр, В. Н. Лясников, С. Б. Вениг, А. М. Захаревич // Письма в Журнал технической физики, 2012. – Т. 38. – Вып. 10. – С. 64-69.

12. Фомин, А. А. Микрогеометрические характеристики морфологии гидроксиапатитовых плазменных покрытий титановых имплантатов после предварительной индукционно-термической обработки / А. А. Фомин, А. Б. Штейнгауэр

эр, В. Н. Лясников, С. Б. Вениг, А. М. Захаревич // Электрометаллургия, 2012. – № 11. – С. 27-31.

13. Фомин, А. А. Термообработка титановых изделий и ее влияние на фазово-структурное состояние плазменных гидроксиапатитовых покрытий / А. А. Фомин, А. Б. Штейнгауэр, В. Н. Лясников, С. Б. Вениг, А. М. Захаревич, К. А. Разумов // Нанотехника, 2012. – № 3 (31). – С. 74-77.

14. Фомин, А. А. Оборудование и технология индукционно-термической обработки малогабаритных металлических изделий с биосовместимыми покрытиями / А. А. Фомин, А. Б. Штейнгауэр, В. Н. Лясников // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та, 2011. – № 2 (56). – Вып. 2. – С. 186-193.

15. Фомин, А. А. Модификация металлоксидными соединениями поверхности медицинских изделий из стали 12Х18Н10Т при воздействии токов высокой частоты / А. А. Фомин, И. В. Родионов, Н. В. Петрова, А. М. Захаревич // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та, 2011. – № 3 (58). – Вып. 2. – С. 314-317.

16. Фомин, А. А. Методология фрактально-спектрального исследования морфологии поверхности биоактивных покрытий / А. А. Фомин, В. Н. Лясников, А. Б. Штейнгауэр, С. В. Телегин, С. А. Мезенцов // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та, 2011. – № 1 (53). – Вып. 2. – С. 109-116.

17. Фомин, А. А. Биосовместимые наноструктурированные гидроксиапатитовые покрытия и технология их получения плазменно-индукционным напылением / А. А. Фомин, А. Б. Штейнгауэр, В. Н. Лясников // Упрочняющие технологии и покрытия, 2011. – № 6. – С. 35-42.

18. Фомин, А. А. Упрочнение гидроксиапатитовых покрытий, сформированных плазменным напылением с термической активацией металлической основы медицинских изделий / А. А. Фомин, А. Б. Штейнгауэр, В. Н. Лясников // Упрочняющие технологии и покрытия, 2011. – № 10. – С. 34-39.

19. Фомин, А. А. Теоретический анализ физических процессов, происходящих при плазменном напылении гидроксиапатита / А. А. Фомин, В. Н. Лясников, А. Б. Штейнгауэр, С. В. Телегин, С. А. Мезенцов // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та, 2011. – № 1 (53). – Вып. 2. – С. 116-127.

20. Фомин, А. А. Структурообразование биокерамических напыленных покрытий, сформированных с предварительной индукционно-термической активацией основы имплантатов / А. А. Фомин, В. Н. Лясников // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та, 2010. – № 3 (48). – Вып. 3. – С. 94-98.

21. Фомин, А. А. Плазменно-индукционное получение титан-гидроксиапатитовых покрытий на дентальных имплантатах / А. А. Фомин // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та, 2008. – № 2 (32). – Вып. 1. – С. 49-58.

22. Фомин, А. А. Плазменное напыление гидроксиапатитовых покрытий титановых имплантатов с нагревом основы / А. А. Фомин, В. Н. Лясников // Технология металлов, 2008. – № 9. – С. 26-29.

Публикации в изданиях Scopus и Web of Science

23. Fomin, A. Structure and mechanical properties of hydroxyapatite coatings produced on titanium using plasma spraying with induction preheating / A. Fomin, M. Fomina, V. Koshuro, I. Rodionov, A. Zakharevich, A. Skaptsov // Ceramics International, 2017. – V. 43. – № 14. – P. 11189-11196.

24. Fomin, A. Composition, structure and mechanical properties of the titanium surface after induction heat treatment followed by modification with hydroxyapatite nanoparticles / A. Fomin, S. Dorozhkin, M. Fomina, V. Koshuro, I. Rodionov, A. Zakharevich, N. Petrova, A. Skaptsov // *Ceramics International*, 2016. – V. 42. – № 9. – P. 10838-10846.

25. Fomin, A. A. Micro- and nanostructure of a titanium surface electric-spark-doped with tantalum and modified by high-frequency currents / A. A. Fomin, M. A. Fomina, V. A. Koshuro, I. V. Rodionov, A. V. Voiko, A. M. Zakharevich, A. Aman, A. Oseev, S. Hirsch, S. Majcherek // *Technical Physics Letters*, 2016. – V. 42. – No. 9. – P. 932-935.

26. Fomin, A. Experimental data and numerical modelling of heating of titanium implants using high-frequency currents / A. Fomin, M. Fomina, V. Koshuro, A. Voyko, I. Rodionov // *J. of Physics: Conf. Series*, 2016. – V. 741. – P. 012170.

27. Fomin, A. Structure of metal-oxide Ti-Ta-(Ti,Ta)_xO_y coatings during spark alloying and induction-thermal oxidation / V. Koshuro, A. Fomin, M. Fomina, I. Rodionov, B. Brzhozovskii, V. Martynov, A. Zakharevich, A. Aman, A. Oseev, S. Majcherek, S. Hirsch // *J. of Physics: Conf. Series*, 2016. – V. 741. – P. 012197.

28. Fomin, A. A. FEM modeling and experimental data of induction heating of titanium medical devices / A. A. Fomin, M. A. Fomina // *57th Int Sci. Conf. on Power and Electrical Engineering of Riga Technical University*. Riga, Latvia, October 13-14, 2016, 2016. – P. 1-4.

29. Fomin, A. A. Structural and chemical transformations on zirconium surface during machining and electrotechnological treatment with high-frequency currents / M. A. Fomina, A. A. Fomin, V. A. Koshuro, I. V. Rodionov, M. E. Fedoseev, A. V. Voyko, P. A. Palkanov, V. S. Atkin, A. M. Zakharevich, A. A. Skaptsov // *Saratov Fall Meeting 2015*. Saratov, Russia, September 22-25, 2015. *Proc. SPIE*, 2016. – V. 9917. – P. 99171L-1-99171L-6.

30. Fomin, A. A. Peculiarities of structure formation of layered metal-oxide system Ti-Ta-(Ti,Ta)_xO_y during electro-spark alloying and thermally stimulated modification / M. A. Fomina, V. A. Koshuro, A. A. Fomin, I. V. Rodionov, A. A. Skaptsov, A. M. Zakharevich, A. Aman, A. Oseev, S. Hirsch, S. Majcherek // *Saratov Fall Meeting 2015*. Saratov, Russia, September 22-25, 2015. *Proc. SPIE*, 2016. – V. 9917. – P. 99171M-1-99171M-7.

31. Fomin, A. A. Superhard oxide coatings formed on titanium treated by high-frequency currents / A. A. Fomin, M. A. Fomina, I. V. Rodionov, V. A. Koshuro, E. Yu. Poshivalova, A. Yu. Shchelkunov, A. A. Skaptsov, A. M. Zakharevich, V. S. Atkin // *Technical Physics Letters*, 2015. – V. 41. – № 9. – P. 909-911.

32. Fomin, A. A. Oxide-bioceramic coatings obtained on titanium items by the induction heat treatment and modified with hydroxyapatite nanoparticles / A. A. Fomin, M. A. Fomina, I. V. Rodionov, V. A. Koshuro, N. V. Petrova, A. A. Skaptsov, V. S. Atkin // *SPIE Microtechnologies 2015*. Barcelona, Spain, May 4-6, 2015. *Proc. SPIE*, 2015. – V. 9519. – P. 95190I-95190I-10.

33. Fomin, A. A. Production of nano-ceramic coatings on titanium implants / A. A. Fomin, I. V. Rodionov, M. A. Fomina, N. V. Petrova // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2015. – V. 77. – P. 012015.

34. Fomin, A. A. Induction heat treatment and technique of bioceramic coatings production on medical titanium alloys / A. A. Fomin, I. V. Rodionov, M. A. Fomina, E. Yu. Poshivalova, A. V. Krasnikov, N. V. Petrova, A. M. Zakharevich, A. M. Skaptsov, A. N. Gribov, V. S. Atkin // Saratov Fall Meeting 2014. Saratov, Russia September 23-26, 2014. Proc. SPIE, 2015. – V. 9448. – P. 94481D-94481D-7.

35. Fomin, A. A. SEM analysis of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings obtained with induction preheating of titanium substrate / M. A. Fomina, A. A. Fomin // Saratov Fall Meeting 2014. Saratov, Russia, September 23-26, 2014. Proc. SPIE, 2015. – V. 9448. – P. 94481E-94481E-7.

36. Fomin, A. A. Properties of titanium dioxide coatings produced by induction-thermal oxidation of VT1-00 alloy / A. A. Fomin, A. B. Steinhauer, I. V. Rodionov, M. A. Fomina, A. M. Zakharevich, A. A. Skaptsov, A. N. Gribov, Ya. D. Karsakova // J. of Friction and Wear, 2014. – V. 35. – № 1. – P. 32-39.

37. Fomin, A. A. Induction heat treatment device and technique of bioceramic coatings production on titanium implants / A. A. Fomin, M. A. Fomina, A. B. Steinhauer, N. V. Petrova, E. Yu. Poshivalova, I. V. Rodionov // 55th Int. Sci. Conf. on Power and Electrical Engineering of Riga Technical University. Riga, Latvia, October 14, 2014, 2014. – P. 111-115.

38. Fomin, A. A. Nanostructure of biocompatible titania/hydroxyapatite coatings / A. A. Fomin, I. V. Rodionov, A. B. Steinhauer, M. A. Fomina, N. V. Petrova, A. M. Zakharevich, A. A. Skaptsov, A. N. Gribov, V. S. Atkin // Saratov Fall Meeting 2013. Saratov, Russia, September 24-28, 2013, Proc. SPIE, 2014. – V. 9031. – P. 90310H-1-90310H-8.

39. Fomin, A. A. Nanostructured TiO₂/HAp bioceramic coatings obtained by induction heat treatment of implants / A. A. Fomin, I. V. Rodionov, M. A. Fomina, A. B. Steinhauer, N. V. Petrova, A. M. Zakharevich, A. A. Skaptsov, A. N. Gribov // Proc. of 2nd Int. Conf. on Emission Electronics, Joined with 10th Int. Vacuum Electron Sources Conf., Int. Conf. on Computer Technologies in Physical and Engineering Applications, 20th Int. Workshop on Beam Dynamics and Optimization. Saint-Petersburg, Russia, June 30 - July 4, 2014, 2014. – P. 1-4.

40. Fomin, A. A. Nanostructured titania and plasma-spraying hydroxyapatite coatings obtained by induction heat treatment / A. A. Fomin, I. V. Rodionov, M. A. Fomina, A. B. Steinhauer, N. V. Petrova, A. M. Zakharevich, A. A. Skaptsov, A. N. Gribov // Proc. of 10th Int. Vacuum Electron Sources Conf. and 2nd Int. Conf. on Emission Electronics. Saint-Petersburg, Russia, June 30 - July 4, 2014, 2014. – P. 82-83.

41. Fomin, A. A. Microtexturing and nanostructuring of the surface of titanium and its alloy using spark alloying with tantalum and subsequent oxidation / V. A. Koshuro, A. A. Fomin // Proc. of 10th Int. Vacuum Electron Sources Conf. and 2nd Int. Conf. on Emission Electronics. Saint-Petersburg, Russia, June 30 – July 4, 2014, 2014. – P. 145-156.

42. Fomin, A. A. Titania coatings for high-tech devices / M. A. Fomina, A. A. Fomin, I. V. Rodionov, A. V. Korolev, A. N. Gribov, A. A. Skaptsov, A. M. Zakharevich // Proc. of 2014 Int. Conf. on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems. Tomsk, Russia, October 16-18, 2014, 2014. – P. 03-05-MSME.

43. Fomin, A. A. Nanocrystalline structure of surface layer of commercially pure titanium subjected to induction-thermal oxidation / A. A. Fomin, A. B. Steinhauer,

I. V. Rodionov, M. A. Fomina, A. M. Zakharevich // Technical Physics Letters, 2013. – V. 39. – № 11. – P. 969-971.

44. Fomin, A. A. Structure of composite biocompatible titania coatings modified with hydroxyapatite nanoparticles / A. A. Fomin, I. V. Rodionov, A. B. Steinhauer, M. A. Fomina, A. M. Zakharevich, A. A. Skaptsov, N. V. Petrova // Advanced Materials Research, 2013. – V. 787. – P. 376-381.

45. Fomin, A. A. Nanostructure of composite bioactive titania coatings modified with hydroxyapatite in medical titanium implants / A. A. Fomin, A. B. Steinhauer, I. V. Rodionov, N. V. Petrova, A. M. Zakharevich, A. A. Skaptsov, A. N. Gribov // Biomedical Engineering, 2013. – V. 47. – № 3. – P. 138-141.

46. Fomin, A. A. Nanocrystalline structure of the surface layer of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings obtained upon preliminary induction heat treatment of metal base / A. A. Fomin, A. B. Steinhauer, V. N. Lysanikov, S. B. Wenig, A. M. Zakharevich // Technical Physics Letters, 2012. – V. 38. – № 5. – P. 481-483.

*Публикации в других зарубежных изданиях
(главы коллективного справочника)*

47. Fomin, A. A. Chapter 19 – Chemical composition, structure and properties of the surface of titanium VT1-00 and its alloy VT16 after induction heat treatment / A. A. Fomin, I. V. Rodionov // Handbook of nanoceramic and nanocomposite coatings and materials, Oxford, Butterworth-Heinemann, 2015. – P. 403-424.

48. Fomin, A. A. Chapter 13 – Plasma-induction spraying of nanocrystalline hydroxyapatite coatings obtained on titanium intraosseous implants / A. A. Fomin // Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials, Oxford, Butterworth-Heinemann, 2015. – P. 293-317.

Публикации в других изданиях

49. Фомин, А. А. Влияние силы тока индуктора на температуру нагрева титановых изделий дисковой и цилиндрической формы / А. А. Фомин, М. А. Фомина, А. В. Войко, В. А. Кошуро, И. В. Родионов // Вопросы электротехнологии, 2017. – № 1 (14). – С. 53-58.

50. Фомин, А. А. Влияние процесса окисления и модификации поверхности при обработке токами высокой частоты на кинетику нагрева титана / А. А. Фомин, М. А. Фомина, А. В. Войко, М. Е. Федосеев, В. А. Кошуро, А. Я. Зоркин, И. В. Родионов // Вопросы электротехнологии, 2017. – № 1 (14). – С. 73-82.

51. Фомин, А. А. Характеристики прочности и пластичности титанового сплава VT16 после высокотемпературной обработки ТВЧ / А. А. Фомин, М. А. Фомина, А. В. Войко, В. А. Кошуро, И. В. Родионов, А. М. Захаревич // Вопросы электротехнологии, 2017. – № 1 (14). – С. 122-126.

52. Fomin, A. A. Micro- and nanostructure of titania coatings modified with functional ceramic nanoparticles / M. A. Fomina, I. V. Rodionov, A. V. Korolev, A. A. Fomin // Advanced Materials Research, 2015. – Vol. 1064. – P. 165-170.

53. Фомин, А. А. Морфологические изменения поверхности циркония при механической обработке и воздействии токов высокой частоты / А. А. Фомин, И. В. Родионов, А. М. Захаревич, М. А. Фомина, В. А. Нахов, М. Е. Федосеев // Вопросы электротехнологии, 2014. – № 4 (5). – С. 66-72.

54. Фомин, А. А. Наноструктура покрытий из диоксида титана, модифицированного гидроксиапатитом, на медицинских титановых имплантатах /

А. А. Фомин, А. Б. Штейнгауэр, И. В. Родионов, Н. В. Петрова, А. М. Захаревич, А. А. Скапцов, А. Н. Грибов // Медицинская техника, 2013. – № 3. – С. 24-27.

55. Фомин, А. А. Повышение биосовместимости покрытий диоксида титана, полученных индукционно-термическим оксидированием медицинского титана / А. Б. Штейнгауэр, А. А. Фомин, И. В. Родионов, Н. В. Петрова, А. М. Захаревич, А. А. Скапцов, А. Н. Грибов // Медицинская физика, 2013. – № 4 (60). – С. 83-88.

Монографии

56. Фомин, А. А. Физико-химические и технологические основы нанотехнологии металлооксидных и оксидно-керамических покрытий на металлах и сплавах медицинского назначения / А. А. Фомин, И. В. Родионов, Е. Ю. Пошивалова. – Саратов : Изд. дом «Райт-Экспо», 2014. – 302 с.

Патенты

57. Патент РФ на изобретение № 2623979. Способ химико-термической индукционной обработки малогабаритных изделий из альфа-титановых сплавов / Фомин А. А., Штейнгауэр А. Б., Фомина М. А., Родионов И. В., Кошуро В. А.; опубл. 29.06.2017.

58. Патент РФ на изобретение № 2611617. Способ формирования оксидных покрытий на изделиях из титановых сплавов / Фомин А. А., Фомина М. А., Кошуро В. А., Штейнгауэр А. Б., Родионов И. В.; опубл. 28.02.2017.

59. Патент РФ на изобретение № 2581824. Способ нанесения биокерамического покрытия на имплантаты / Родионов И. В., Фомин А. А., Пошивалова Е. Ю., Фомина М. А.; опубл. 20.04.2016.

60. Патент РФ на изобретение № 2604085. Способ формирования наноструктурированного биоинертного покрытия на титановых имплантатах / Фомин А. А., Кошуро В. А., Фомина М. А., Штейнгауэр А. Б., Родионов И. В.; опубл. 10.12.2016.

61. Патент РФ на изобретение № 2571080. Способ нанесения биокерамического покрытия на имплантаты / Родионов И. В., Фомин А. А., Пошивалова Е. Ю., Фомина М. А., Петрова Н. В.; опубл. 20.12.2015.

62. Патент РФ на полезную модель № 132802. Устройство для газотермического оксидирования медицинских металлических имплантатов / Родионов И. В., Фомин А. А., Штейнгауэр А. Б.; опубл. 27.09.2013.

63. Патент РФ на изобретение № 2430192. Способ нанесения покрытий / Фомин А. А., Штейнгауэр А. Б.; опубл. 27.09.2011.

Подписано в печать 03.07.17

Бум. офсет.

Тираж 100 экз.

Усл. печ. л. 2,0

Заказ 33

Формат 60×84 1/16

Уч.-изд. л. 2,0

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Отпечатано в Издательстве СГТУ. 410054, Саратов, Политехническая ул, 77

Тел.: 24-95-70, 99-87-39, e-mail: izdat@sstu.ru