

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова»

На правах рукописи



ПОПОВА АНАСТАСИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия  
и композиционные материалы

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

Барнаул – 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ</b> .....	14
1.1 Получение биосовместимого материала. Область применения.....	14
1.2 Методы получения кальций-фосфатных покрытий.....	16
1.3 Нанесение покрытий детонационно-газовым способом.....	27
1.4 Требования, предъявляемые к покрытиям медицинского назначения.....	32
<b>ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТОГО КОМПОЗИТА И НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ</b> .....	38
2.1. Исходный материал.....	38
2.2 Материал подложки.....	39
2.3 Подготовка подложки для напыления.....	39
2.4 Оборудование и методика проведения механоактивации порошковых смесей.....	40
2.5 Экспериментальный комплекс детонационно-газового напыления покрытий.....	42
2.6 Экспериментальный стенд контроля скоростей потока частиц механкомпозиата при детонационно-газовом напылении.....	48
2.7 Автоматизированный экспериментальный комплекс обработки изображений.....	50
2.8 Методы исследований.....	51
2.8.1 Световая микроскопия.....	51
2.8.2 Растровая электронная микроскопия.....	52
2.8.3.Спектральный анализ.....	52
2.8.4 Рентгеновский анализ.....	53
2.8.5 Топография поверхности образцов.....	54
2.8.6 Исследование адгезии методом отрыва.....	55

2.8.7	Определение биосовместимых свойств покрытия in-vivo.....	56
-------	--	----

<b>ГЛАВА 3 ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ</b>		
<b>СОСТАВА ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ-НИКЕЛИД ТИТАНА НА</b>		
<b>ТИТАНОВУЮ ОСНОВУ МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННО-ГАЗОВОГО</b>		
<b>НАПЫЛЕНИЯ.....</b>		
		<b>57</b>
3.1	Получение слоистого механокомпозита состава гидроксиапатит	
	кальция – никелид титана.....	57
3.2	Методика нанесения кальций-фосфатного покрытия	
	детонационно-газовым способом.....	68
3.2.1	Определение оптимального соотношения газов	
	в детонационно-газовой установке.....	68
3.2.2	Определение оптимального расстояния от среза ствола	
	до подложки.....	69
3.2.3	Зависимость толщины напыляемого слоя	
	от количества циклов.....	70
3.2.4	Экспериментальное определение скорости напыления	
	детонационно-газового потока частиц механокомпозита.....	71
3.2.5	Зависимость скорости частиц от исходного размера	
	частиц и соотношения реагирующих газов .....	75
	Выводы к разделу 3.....	77
<b>ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ, МИКРОСТРУКТУ-</b>		
<b>РЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫ-</b>		
<b>ТИЙ НА ТИТАНОВЫХ ПОДЛОЖКАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ</b>		
<b>ДЕТОНАЦИОННО-ГАЗОВОГО НАПЫЛЕНИЯ.....</b>		
		<b>79</b>
4.1	Исследование морфологии и шероховатости покрытия.....	79
4.2	Определение пористости детонационного покрытия .....	86
4.3	Исследование фазового состава покрытия.....	89
4.4	Исследование элементного состава покрытия.....	93
4.5	Адгезионная прочность покрытия .....	97
4.6	In-vivo исследования покрытия.....	99
	Выводы к разделу 4.....	100

<b>ВЫВОДЫ</b> .....	101
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	103
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	121

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

В современной медицинской практике для замены поврежденных или дефектных участков ткани широко используются имплантаты из титана или титановых сплавов. Но, применение имплантатов со значительным различием физико-химических и механических свойств костной ткани и сплава, вызывает активное отторжение у организма человека и, как следствие, дальнейшее осложнение в лечении. Чтобы уменьшить отрицательное влияние таких факторов необходимо создать между имплантом и костью переходную зону, которая может иметь прочную связь с материалом имплантата, а так же приемлемую для организма макро и микроструктуру. Такая зона должна быть получена в виде покрытия, имеющего развитую морфологию и определенную пористость для более эффективной приживляемости имплантатов (Параскевич В.Л., 2002; Робустова Т.Г., 2003).

Предполагается, что состав биосовместимого покрытия нового поколения должен максимально совпадать с составом натуральной кости человека и быть способным имитировать костную ткань на своей поверхности. Эту проблему можно решить нанесением биосовместимых кальций-фосфатных покрытий. В настоящее время в качестве материала для такого рода покрытий применяют, главным образом, гидроксипатит кальция (ГА). В результате приближения фазово-структурного состояния и свойств получаемых покрытий на имплантах к параметрам костной ткани можно добиться улучшенной совместимости между ними. При формировании биосовместимых покрытий особое внимание уделяется созданию определенного рельефа (шероховатости) на поверхности имплантата. В настоящее время идет поиск новых технологических решений создания биосовместимой шероховатой поверхности на имплантатах, обеспечивающей надежную интеграцию имплантата в костной ткани, так как существующие технологии в полной мере не удовлетворяют современным медицинским требованиям.

Эта проблема решается применением различных методов формирования покрытий, таких как плазменное напыление, метод микродугового оксидирования, электрофорез, золь-гель или шликерный метод, биомиметический метод, метод распылительной сушки, магнетронное распыление, ВЧ-магнетронное распыление, а также детонационно-газовый метод. Несмотря на многочисленные исследования в этой области, на сегодня нет четкого представления о том, какими параметрами должна обладать идеальная поверхность имплантата. При разработке новых покрытий необходима их полная аттестация (исследования морфологии, шероховатости, фазового состава и т.д.).

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

Первые работы с применением метода детонационно-газового напыления (ДГН) порошка гидроксиапатита кальция показали, что он имеет хорошие перспективы использования в области биосовместимых покрытий, но требуется проведение целого комплекса исследований напыления материалов. Задача создания прочных биосовместимых покрытий может быть решена введением в состав порошковой смеси из гидроксиапатита кальция сверхэластичного материала, обладающего высокой биохимической и биомеханической совместимостью. В данной работе, в качестве такого материала, используется никелид титана. Высокая пористость имплантов никелида титана (80-90%) способствует хорошему врастанию твердых и мягких тканей организма. В то же время, введение в композит никелида титана позволяет получить класс материалов, обладающих высокими механическими характеристиками.

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

Исследования по теме диссертационной работы выполнялись:

-в рамках проекта РФФИ № 08-08-99135р,

-в рамках гранта РФФИ по направлению «Мобильность молодых ученых», раздел «Технические науки», открытый конкурс Лот № 1, 2010-1.4-204-001 тема «Исследование тонкой структуры, рентгенофазовой и спектральный анализ детонационных биосовместимых покрытий из гидроксиапатита кальция»,

-при поддержке г/к № 14.740.12.0853 от 22 апреля 2011 г., контракт заключен в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы тема лота: «Проведение поисковых научно-исследовательских работ в целях развития общероссийской мобильности в области физики и астрономии».

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

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

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

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

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

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

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

### **Научная новизна**

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

2. Разработана методика нанесения композиционных покрытий на титановую основу детонационно-газовым способом. Для этого выявлена зависимость скорости частиц в детонационной струе от состава напыляемого механокомпозита и соотношения рабочих газов. Определены экспериментальные значения скорости частиц механокомпозита в потоке ДГН.

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

Научная новизна подтверждается выдачей патента РФ на изобретение.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

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



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

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

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

### **Методология и методы исследования**

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

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Методика получения механокомпозитов гидроксиапатит – никелид титана, представляющие собой слоистые композиционные материалы .
2. Методика нанесения кальций-фосфатных покрытий на детонационно-газовой установке на титановые образцы.
3. Экспериментальные результаты исследований морфологии, микроструктуры, фазового состава, физико-механических характеристик покрытий на титановых основах, полученных методом детонационно-газового напыления.

**Личный вклад автора** заключается в совместной с научным руководителем постановке задачи диссертации, проведения экспериментов, обработке полученных результатов, формулировке выводов и положений, выносимых на защиту, написании статей по теме диссертации.

**Степень достоверности и апробация результатов.**

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

Основные положения и результаты работы докладывались на: Международном семинаре Ninth Israeli-Russian bi-national workshop 2010 (Belokuriha 2010 г.), Международной научной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения — 2010» (Волгоград, 2010 г.), Школе-семинаре «Современные технологии оптической микроскопии в материаловедении» (Новосибирск 2011 г.), Традиционном XIX международном научно-техническом семинаре «Высокие технологии в машиностроении» - Интерпартнер - 2011 (Алушта 2011 г.), Международном форуме по нанотехнологиям (Москва: 2011 г. - 2012 г.), 10-ой, 11-ой Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе» (Новосибирск 2012 г., 2013 г.), XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» СТТ- 2012 (Томск 2012 г.), I Всероссийском конгрессе молодых ученых (Санкт-Петербург, 2012 г.), 5-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, 2012 г.), IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь»

(Барнаул, 2012 – 2015 г.г.), На IV - VI Ярмарках инноваций Алтайский край (2012 - 2014 г.г.), Международной молодежной конференции «Инновации в машиностроении» (Юрга, 2012), Выставке инновационных проектов молодых ученых и изобретателей АлтГТУ им. И.И. Ползунова (Усть-Каменогорск, 2012), XIX национальной конференции по использованию синхротронного излучения Всероссийская молодежная конференция «Использование синхротронного излучения» (Новосибирск, 2012), Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» IV Ставеровские чтения (Красноярск, Бийск, респ. Алтай, 2012), III, VI Международной научно-практической конференции «Инновации в машиностроении» (Барнаул, 2012, 2014), VI научно-технической интернет-конференции с международным участием «Новые материалы, неразрушающий контроль и наукоемкие технологии в машиностроении: материалы» (Тюмень, 2012), the IV International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, 2013), the XIV International scientific conference «New technologies and achievements in metallurgy, materials engineering and production engineering» (Czestochowa, 2013 – 2014 г.г.), 11-й Всероссийской научно-практич. конф. Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном (Новосибирск, 2013), на VII научно-технической конференции молодых ученых и специалистов Сварка и родственные технологии: материалы (Киев, 2013, 2015).

На IV Ярмарке инноваций Алтайский край 2012 автор диссертационной работы награжден дипломом 1 степени в номинации Медицинская техника, фармацевтика и биотехнологии за проект «Технология нанесения биосовместимых покрытий на медицинские имплантаты с использованием энергии взрыва».

Автор работы так же награжден дипломом лауреата в номинации Новые материалы и инновационные технологии производств на выставке научно-технического творчества молодежи «Молодежь — Барнаулу-2012» за науч-

но-исследовательский проект «Технология нанесения биосовместимых покрытий на медицинские имплантаты с использованием энергии взрыва».

Автор работы награжден дипломом 3 степени в конкурсе инновационных проектов Новый Алтай 2013 в номинации «Лучшая инновационная идея» за проект «Технология нанесения биосовместимых покрытий на медицинские имплантаты с использованием энергии взрыва».

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 4 разделов, заключения, списка литературы, приложений. Работа изложена на 132 страницах основного текста, включая 53 рисунка, 25 таблиц. Список литературы состоит из 148 наименований.

**Во введении** приводится обоснование актуальности темы диссертационного исследования, дана общая характеристика работы, изложены цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость основных направлений проведенных исследований. **В первой главе** представлен аналитический обзор литературы по материалам на основе фосфатов кальция. Приведен обзор различных биосовместимых покрытий, наносимых на поверхность металлических имплантантов. Отмечено, что, несмотря на разнообразие используемых биосовместимых покрытий, ни одно из них не обладает совокупностью необходимых механических, биологических и химических свойств, что ограничивает их применение в медицинской практике и требуется поиск новых покрытий для имплантантов. Показано преимущество титана для изготовления имплантантов перед другими восстановительными материалами, как по его биосовместимости с живым организмом, так и физическим свойствам биоактивности (способности прорастания костной тканью) имплантантов можно добиться благодаря покрытиям из биоактивной керамики. Основу таких покрытий составляет, как правило, гидроксиапатит: биологический, поучаемый из костей крупного рогатого скота, или не уступающий ему по свойствам, синтетический гидроксиапатит. Рассмотрены раз-

личные методы нанесения биосовместимых покрытий на поверхности имплантатов.

Сформулирована проблема по характеристикам поверхности и нанесению биопокрытий на основе гидроксиапатита на титановые имплантаты. **Во второй главе** описываются материалы, оборудование для получения слоистого композита и нанесения покрытий, методы исследований. **Третья глава** посвящена получению слоистого композита и формированию гидроксиапатитовых композиционных покрытий на титане методом детонационно-газового напыления. **В четвертой главе** представлены результаты исследования морфологии, микроструктуры, фазового состава, физико-механических характеристик покрытий на титановых подложках, полученных методом детонационно-газового напыления

### **Благодарности**

Диссертация выполнена под руководством к.т.н., с.н.с. В.И. Яковлева, которому автор выражает свою благодарность за научную и творческую поддержку в течение всего времени работы над диссертацией, внимание и ценные советы, за помощь в постановке научной задачи, обсуждении полученных результатов.

Автор выражает глубокую признательность коллективу Проблемной научно-исследовательской лабораторией СВС-Материаловедения им. В. В. Евстигнеева Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова за оказанную помощь на всех этапах работы.

## **ГЛАВА 1 Современное состояние работ по проблеме получения и применения кальций-фосфатных покрытий**

### **1.1 Получение биосовместимого материала. Область применения**

Бурное развитие нанотехнологий не обошло стороной и медицинские имплантаты. В настоящее время разработаны методы интенсивной пластической деформации для получения объемных наноструктурных металлических материалов, в том числе и титана и титановых сплавов. Получение однородной мелкозернистой структуры и наноструктуры в титане позволило сформировать материал с высокими механическими свойствами, соответствующими титановым сплавам медицинского назначения. Чистый титан не содержит легирующих вредных для организма элементов. При этом не меняется фазовый и элементный состав и наноструктурный титан может быть успешно применен в медицинской практике. На поверхность изделий из титана наносят кальций-фосфатные покрытия (аморфные, нанокристаллические и кристаллические), что позволяет придать изделию необходимые эксплуатационные свойства без изменения его структуры.

В последнее время возрос интерес к изучению гидроксиапатита (ГА) как к биосовместимому, резорбируемому материалу, аналогу минеральной составляющей костной ткани. В литературе встречаются латинские (НА, НАР) и русские (ГА, ГАП) сокращения образованные от латинского и русского названий (соответственно). Изучением этого вещества и материалов на его основе заняты специалисты таких широко известных учреждений как МГУ, ММСИ (Московский медицинский стоматологический институт), научно-исследовательские институты и научно-исследовательские центры различных направлений (медицина, физика, химия, биофизика и т.д.) РАН, СО РАН, в Москве и Московской области, а также в Красноярске, Томске и других городах [1,3-6,8-17].

ГА — твердое неорганическое вещество. В природе это вещество входит в состав горных пород (вместе с хлор - и фторапатитами), а так же составляет основную массу костей животных и человека. Различают стехиометрический ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и нестехиометрический

$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO})_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$  переменного состава [1]. Биоминерал кости является нестехиометрическим [1,7]. Некоторые марки синтезированных ГА соответствуют стехиометрической форме, что представляется вполне допустимым, исходя из химических формул обеих форм [1,3-6,8,9]. Номенклатурное название стехиометрического ГА – дигидроксид – гексаортофосфат трикальция [2]. По химическому составу это полиортофосфатное соединение, что позволяет предположить наличие свойств, близких свойствам других полиортофосфатов кальция (низкая растворимость, сравнительно высокая температура разложения). Это подтверждают некоторые источники, указанные ниже [1,4,7].

Синтезированные ГА – порошки белого цвета различной дисперсности. Для создания медицинских материалов и препаратов наиболее значимыми являются биосовместимость, резорбируемость, растворимость, термоустойчивость этого вещества, а так же дисперсность порошков на его основе. Наличие двух первых из указанных свойств, представляется очевидным и общепринятым фактом [1,3, 16]. Растворимость ГА в водных средах, особенно в физиологических жидкостях *in vitro* и *in vivo*, непосредственно влияющая на скорость резорбции, учитывается в соответствующих исследованиях. Отмечается наиболее низкое значение данного параметра для ГА среди используемых в медицине ортофосфатов кальция [1,4,7]. Скорость растворения и резорбируемость в свою очередь в значительной степени зависят от дисперсности. По этому целью ряда работ явилась разработка технологий синтеза порошков ГА с заданной и регулируемой дисперсностью и формой кристаллов.

В Институте физико-химических проблем керамических материалов РАН получен порошок ГА со средним размером индивидуальных кристал-

лов 5-6 нм, объединенных в агломераты размером около 100 нм, с максимальным значением удельной поверхности – 48 м<sup>2</sup>/г. Синтез проводился осаждением из водных растворов солей в желатине по реакции:



Отмечено наличие в ИК – спектре этого материала полос соответствующих карбонатным и амидным группам [3].

Поскольку костную ткань можно считать природным (биосинтезированным) композиционным материалом, состоящим из неорганического (фосфаты кальция) и органического компонентов (ряд биополимеров – протеинов), то в этой связи непрерывно ведется поиск искусственно получаемых композитов, обладающих близкими к натуральной костной ткани свойствами и состоящих из ГАП и различных полимеров. Последние могут быть как резорбируемыми, так и нерезорбируемыми [5-9].

Для улучшения биосовместимости имплантатов на их поверхность наносят покрытия, усиливающие это свойство, например с использованием ГА.

## 1.2 Методы получения кальций-фосфатных покрытий

Основные требования, предъявляемых к биопокрытиям, – химическая и фазовая стабильность, высокая величина адгезионной прочности к титановой подложке, пористость, способствующая интеграции с костной тканью, улучшенная биосовместимость [18, 19].

Исследования [20-24] показали, что титановые имплантаты с покрытием из гидроксиапатита по сравнению с имплантатами из чистого титана способствуют улучшенному врастанию в костную ткань организма. Кроме этого, биосовместимые покрытия на поверхности титанового имплантата оказывают значительное влияние на фиксацию имплантатов с нагрузкой, как в стабильных, так и нестабильных условиях [25, 26]. Титановые имплантаты с биосовместимыми покрытиями увеличивают степень остеоинтегра-



ции [27, 28]. Такие покрытия препятствуют проникновению ионов титана в окружающие имплантат живые ткани организма человека.

Металлические импланты имеют высокие модули упругости по сравнению с костной средой, при этом возникают микроподвижности на границе раздела «кость/имплантат», что приводит к осложнению лечения. Это является весьма важным фактором и показывает необходимость в нанесении на медицинские имплантаты таких покрытий, которые не оказывают отрицательного действия на организм человека, а стимулируют процессы регенерации костной ткани. Нанесенный на металлический имплант биосовместимые покрытия, в том числе покрытия на основе гидроксиапатита кальция, обеспечивают надежное и быстрое заполнение костных трещин. В результате чего увеличивается зона контакта с живой костной тканью практически до 100 %. Имплантат с биопокрытием покрывается плотной костной тканью, происходит предотвращение микродвижений и напряжений на границе раздела кость/имплант [28].

Выбирая метод нанесения биосовместимого покрытия на медицинский имплант необходимо учитывать область его применения. Например, для имплантов реконструктивной хирургии требуются такие покрытия, которые повышали бы прочность сцепления имплантатов с клетками костной ткани, тем самым усиливая их способность к быстрой остеоинтеграции. Импланты, используемые в челюстно-лицевой хирургии, стоматологии, травматологии должны обеспечивать прочность крепления имплантатов к костной ткани. При этом покрытия должны быть устойчивыми в биологической среде, иметь высокую адгезионную прочность с материалом основы.

Практическая медицина нуждается в биосовместимых покрытиях с развитой морфологией, пористостью, с повышенными адгезионными и физико-механическими свойствами. Эта проблема решается применением различных методов получения покрытий, таких как плазменное напыление [27, 29-33], метод микродугового оксидирования [34-41], электрофорез [42-44], золь-гель или шликерный метод [45-46], биомиметический метод [49-51], метод

распылительной сушки [52], магнетронное распыление [53, 54], ВЧ-магнетронное распыление [55, 56], а также детонационно-газовый метод [57-61] и др. Каждый перечисленный выше метод имеет свои достоинства и недостатки.

*Метод плазменного напыления* - широко применяется для нанесения покрытий на медицинские импланты, в том числе из гидроксиапатита [28]. Материал для покрытия ( порошок с определённым размером частиц) подается с помощью специального устройства в плазменную струю. Плазма образуется в результате ионизации потока инертного газа с электрической дугой. Исходный порошок нагревается и плавится в струе, затем ускоряется и переносится на напыляемую металлическую основу. В результате соприкосновения с поверхностью подложки частицы напыляемого порошка растекаются, деформируются и затем кристаллизуются. Образуются чаще всего при этом агломераты. Агломераты оседают и кристаллизуются послойно, формируя покрытие. Свойства полученного покрытия определяются химическими, теплофизическими и механическими свойствами материала частиц. Так же немаловажную роль играют: дистанция напыления, скоростью частиц, ток дуги, состав окружающей атмосферы и род плазмообразующих и транспортирующих газов [29, 30].

С помощью этого метода можно получить покрытия, толщиной до 100мкм, имеющие малые значения компрессионного напряжения [31].

“При очень быстром охлаждении ... возникает пористый слой, имеющий хорошую адгезию к поверхности имплантата”, при этом “у фосфатов кальция может возникать смесь различных фаз ... напыление можно производить только на внешние поверхности ... затраты на аппаратуру значительны.”[24].

С целью выявления фазового состава, образующегося при плазменном напылении и припекании ГА на границе металл (сплав)-покрытие, специалистами НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы (Томск) проведено исследование термических эффектов в смесях порошков никилид титана-ГАП и титан-ГА(1998г.). При нагревании выше 950°C рент-

генофазовым анализом обнаружены новые фазы в обеих смесях – продукты разложения ГАП (оксид кальция тетракальция фосфат  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ). При дальнейшем нагревании до  $1050^\circ\text{C}$ ,  $1150^\circ\text{C}$  и  $1400^\circ\text{C}$  эти вновь образовавшиеся фазы взаимодействовали друг с другом и с титаном с образованием трикальция фосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , титаната кальция  $\text{CaTiO}_3$ , фосфида кальция  $\text{Ti}_3\text{P}$ . Эти фазы могут “существенно влиять на результат имплантации” [27].

Биопокрyтия, полученные методом плазменного напыления, обладают рядом существенных недостатков. Частицы порошка достигают поверхности напыляемой основы с различной степенью проплавления, образуя агломераты различных величины. Такое явление происходит из-за разной формы и размеров напыляемого порошка, а также неравномерного распределения температуры в струе, меняющейся скорости газового потока по его сечению [32]. В результате покрытие напыляется с высокой анизотропией свойств, величина микротвердости изменяется с 15 до 28%, пористая структура неравномерно распределена по всей площади. В результате скачкообразного перехода от сформированного пористого покрытия к материалу основы возникают внутренние напряжения на границе покрытие-имплант. Их величина может даже превышать предел прочности напыленных агломератов и адгезионную прочность их сцепления с металлической основой. При этом существует вероятность образования трещин и отслоений покрытия от подложки, снижается адгезионная прочность. Так как частицы порошка проплавляются неравномерно, то достигают поверхности металлической подложки в жидком и в вязком состояниях, а некоторые имеют твердое ядро. Это приводит к формированию неравномерного рельефа покрытия. Снижается качество покрытий, уменьшается долговечность имплантанта с полученным покрытием [33], что в медицинской практике не приемлемо. Еще один существенный недостаток данного метода - это высокая энергоёмкость процесса напыления и невозможность нанесения покрытий на пористые материалы, а так же высокая стоимость плазменных установок [34].

*Микродуговое формирование покрытий (МДО)* в водных растворах электролитов широко применяется для формирования биосовместимых покрытий на металлические основы [36, 40]. Микродуговые покрытия имеют хорошую адгезию с напыляемой поверхностью по сравнению с покрытиями, полученными другими способами.

Общим для модификаций электрохимического метода является использование электрохимических реакций для осаждения малорастворимых фосфатов кальция при повышенном рН [24].

Эти методы на протяжении ряда лет изучаются специалистами различных направлений Института физики прочности и материаловедения СО РАН (Томск) [28-31]. В 1998 году Мамаев А. И., Мамаева В. А., Выборнова С. Н. – в дальнейшем сотрудники этого института, а в то время – специалисты КТИ “Республиканский инженерно-технический центр,” впервые предложили использовать микродуговое оксидирование “для получения биокерамических покрытий на имплантаты из титана”. Тогда же ими отмечено, что “состав и свойства биокерамических покрытий на титане и его сплавах зависят от состава электролита и режимов микроплазменного процесса”. Было рекомендовано проведение исследований на биосовместимость “с целью использования в медицине в качестве имплантационного материала” [28]. В дальнейших исследованиях на электролитах, содержащих ГА и (или) другие кальций-содержащие и фосфат-содержащие соединения было показано, что состав и концентрация составляющих компонентов электролита влияет на форму вольтамперных кривых и скорость формирования покрытия, это “дает возможность регулирования и прогнозирования биокерамических покрытий на титане с заданными свойствами (пористость, шероховатость, состав, толщина)” [29]. Кроме того “на основании анализа величины активного сопротивления существует возможность корректировать и контролировать процесс формирования керамических биоактивных покрытий, а так же проводя оптимизацию энергетических затрат получать покрытия с определенными свойствами” [30].

Исследования сотрудников того же института Шашкиной Г. А., Шаркеева Ю. П., Колобова Ю. Р. Подтверждают установленные ранее закономерности в нанесении биокерамических покрытий микродуговым методом. Ими разработан режим микродугового формирования кальций-фосфатных покрытий толщиной до 80 мкм, с соотношением  $\text{Ca}^{2+}/(\text{PO}_4)^{3-}=0,45$ , близкий к составу костной ткани. Описанный режим позволяет получать покрытия, свободные от чистого титана, с высокими биологическими свойствами”. Отмечено, что “полная замена ГА на карбонат кальция приводит к увеличению концентрации кальция в покрытии и, одновременно, снижает механические свойства покрытия (неоднородность по толщине, слабая адгезия). Эксплуатация таких покрытий не представляется возможной”. Рекомендован наиболее оптимальный состав электролита. Указано на необходимость проведения комплексного медико-биологического тестирования для решения вопроса о применении в медицинской практике предлагаемых покрытий [31].

Покрытия формируются в результате протекания высокотемпературных химических процессов в зоне локальных микродуговых и микроплазменных разрядов, все эти процессы происходят под действием внешнего источника высокого напряжения. Происходит окисление основного материала, перенос в покрытие ультрадисперсной фазы, которая находится в электролите. Покрытия, полученные таким способом, обладают широким спектром таких свойств, как твердость, износостойкость, химическая устойчивость в агрессивных средах, высокая коррозионная стойкость [35, 37]. Данный метод формирует биосовместимые покрытия толщиной 10–30 мкм на импланты сложной формы, в которых сочетаются оптимальные прочностные свойства.

Однако состав покрытий, формируемых методом МДО, многофазовый – присутствуют как гидроксилapatит, так и трикальцийфосфат, двойной фосфат титана-кальция  $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ , пирофосфат кальция  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [38], что определяется как составом электролита, так и режимами нанесения покрытий. При использовании метода МДО сложно добиться оптимального соотношения Са/Р 1,67, обычно в кислых средах оно не превышает 1,3 [35, 36], а

при использовании щелочных растворов электролитов – 1,5. Авторами [40, 41] предложены и проверены электролиты, представляющие собой растворы из комплексных растворимых соединений состава: полифосфат щелочных металлов и кальций. Далее электролиты синтезируются с кальций-фосфатными покрытиями. В качестве комплексообразователя используется натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты. Также в растворе присутствуют гексаметафосфат натрия и оксид кальция.

Из фаз, которые образуются на поверхности титановой подложки, преобладают только те, что устойчивы при высоких температурах. В начале процесса — это в основном  $TiO_2$  – внутренняя часть покрытия, прилегающая к металлу. В дальнейшем образуется новый внешний слой покрытия, представленный фосфатами кальция, в частности идёт образование трикальций-фосфата  $Ca_3(PO_4)_2$ , состав которого аналогичен раннему составу минерализующейся кости.

Ещё одним способом нанесения кальций-фосфатных покрытий является *электрофорез* [42-44]. Этим методом получают покрытия, толщина которых может достигать 2мм. С помощью электрофореза можно наносить покрытия на изделия сложной формы.

Покрытия, получаемые данным методом, часто формируются с такими дефектами, как трещины. Такой процесс формирования покрытий в течение длительного времени требует больших температур спекания. Вследствие чего изменяются свойства титановой подложки и ее структура, а также меняется фазовый состав получаемого покрытия. Данные покрытия характеризуются слабой адгезионной прочностью к титановой основе. Происходит соосаждение примесей из раствора в покрытие [44].

Кальций-фосфатные покрытия, полученные *шликерным методом или золь-гель методом* также находят применение [45-46]. Это относительно недорогие методы получения покрытий на основы. Не требуется дорогостоящего оборудования и аппаратуры для промывания материала, фильтрации и просушки [45].

Данные способы нанесения покрытий состоят из: приготовления суспензии исходного материала покрытия, обработки металлической подложки в полученной суспензии без наложения магнитного или электрического полей. Далее происходит спекание при температуре, которая соответствует кристаллизации вещества дисперсной фазы [45]. Используя гидроксипатит кальция в качестве дисперсной фазы, а дисперсионной среды – воды [46], можно сформировать сплошное покрытие толщиной до 200-300 мкм.

Недостатками данных методов являются ограничение по нанесению кальций-фосфатных покрытий на ультрамелкозернистый титан, так как при температуре выше 625-673К происходит изменение структурных свойств материала [47]. Следует отметить, что высокой температуры обжига также отрицательно сказывается на прочностных свойствах металла, перестройке его кристаллической решётки [47, 48] и ухудшает свойства «покрытие-подложка» - кальций-фосфатное покрытие становится хрупким, снижается величина адгезии к подложке.

Для получения кальций-фосфатных покрытий всё чаще используют *биомиметические методы*, наиболее приближенные к естественному формированию покрытия [49, 51]. Осаждение биологически-совместимых покрытий на титановую подложку проводят из раствора SBF (Simulated Body Fluid), который моделирует межтканевые жидкости организма человека и гидроксипатита кальция [49]. Перед помещением в SBF раствор титановую подложку предварительно обрабатывают щёлочью (NaOH) для образования на поверхности титаната натрия, который способствует более полному осаждению апатита из SBF раствора.

Несмотря на то, что такой метод получения биосовместимых покрытий является наиболее приближенным к естественным процессам, но его применение встречает ряд трудностей [49]: большое количество ионов натрия в полученном покрытии может привести к воспалительным реакциям в организме человека и в последствии может происходить гибель клеток. Однако без щелочной обработки основы адгезионная прочность кальций-фосфатного

покрытия к титановой подложке очень маленькая и покрытие очень быстро резорбируется, что ограничивает применение покрытий, полученных биометическим методом в медицинской практике.

Для получения кальций-фосфатного покрытия можно также использовать *метод распылительной сушки* [52]. Сущность метода состоит в том, что смесь растворов солей, переведённая посредством ультразвукового распылителя в аэрозоль с размерами частиц до 0,8 мкм, переносится газом-носителем в горячую камеру, где происходит мгновенное разложение частиц.

Смешение компонентов в растворе на атомном уровне позволяет практически мгновенно получить гомогенный продукт, избежав процессов повторного помола и обжига.

Недостатками метода распылительной сушки являются трудность получения однородных покрытий и контроля фазового состава покрытия, а также необходимость в тщательной очистке газа-носителя от примесей других газов, в частности  $\text{CO}_2$ , во избежание образования карбонатов кальция в покрытии.

*Метод магнетронного распыления* также используют для получения биосовместимых покрытий [53, 54]. Данный метод представляет собой разновидность метода катодного распыления, при котором у поверхности распыляемого катода (мишени) при помощи скрещенных магнитного и электрического полей формируется слой плазмы высокой плотности. Благодаря чему значительно возрастает плотность тока и скорость ионного распыления. Магнетронный метод позволяет получать покрытия из диэлектриков (в том числе из гидроксиапатита) без нарушения стехиометрии или исходного соотношения компонентов распыляемой мишени, что очень важно для соблюдения стехиометрического соотношения кальция к фосфору 1,67. Данный метод позволяет наносить однородные покрытия, но встречает трудности при нанесении на подложки сложной формы.

Формируемые покрытия плотные, твёрдые, с высокими значениями адгезионной прочности, имеют однородный рельеф, что в применении к ден-



тальным имплантатам часто нежелательно – затруднена остеоинтеграция из-за трудности прикрепления клеток к покрытию и малого растворения покрытия.

В свою очередь одной из разновидностью магнетронного метода является *метод ВЧ-магнетронного распыления* [55, 56]. Этот метод используется для распыления диэлектрических материалов. Чаще всего используют переменное напряжение в процессе распыления. Так как использование постоянного напряжения может привести к формированию пространственного положительного облака около поверхности непроводящего катода, вследствие чего прекращается процесс распыления материала [54]. Данный метод позволяет получать сверхтонкие (толщиной до 5 мкм), плотные, биосовместимые, в сочетании с высокой адгезионной прочностью кальцийфосфатные покрытия. Способом создания покрытий является нанесение покрытий ионно-плазменным распылением материала катода, выполненного из гидроксиапатита необходимого химического состава по керамической технологии [55, 56].

Метод ВЧ-магнетронного распыления имеет такие достоинства, как низкая температура разогрева титановой основы, при этом сохраняется стехиометрический состав формируемых покрытий, распыляя многокомпонентные мишени.

Основные недостатки данного метода заключается в сложности контроля за большим количеством влияющих на свойства покрытия факторов. Состояние поверхности основы, химический состав плазмы магнетронного разряда, взаимодействие плазмы с поверхностью основы, влияние температуры подложки, плотности потока распыляемого материала, морфологические особенности покрытия на разных стадиях его получения, а также эволюционные процессы в сформированных пленках в результате внешних воздействий температуры и среды. А так же значительные затраты времени из-за низкой скорости формирования покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления.

Каждый из перечисленных в диссертационной работе методов имеет свои ограничения:

- низкая адгезионная прочность формируемого покрытия (метод электрофореза, золь-гель метод),
- высокие напряжения на границе раздела «покрытие-основа» (метод плазменного напыления, электрофореза),
- сложность контроля элементного и фазового состава покрытий (метод распылительной сушки, микродугового оксидирования, электрофореза и золь-гель метод),
- ограниченность нанесения покрытия на наноструктурный титан, что связано с дополнительной термической обработкой покрытия и с разогревом подложки (золь-гель метод, метод электрофореза),
- отсутствие химической связи между подложкой и покрытием, а этот факт отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах медицинского имплантата, ограничивающей его применение (все методы, за исключением метода микродугового оксидирования),
- несоответствие стехиометрического состава получаемого покрытия отношению кальция к фосфору 1,67, наиболее близкому к костной ткани (золь-гель метод, микродуговое оксидирование, метод электрофореза).

Существует так же *метод детонационно-газового напыления*. Принцип метода заключается в напылении на поверхность основы из металла порошка, в результате направленного взрыва газовой смеси в установке без затрат на электроэнергию [57, 58]. На сегодняшний день существует несколько различных конструкций установок для детонационного напыления порошковых материалов. Практически все установки обладают стволом цилиндрической формы. В конструкции установки «Катунь-М» [59], используются новые технологические решения – это короткий ствол переменного сечения, импульсный порошковый питатель повышенной точности дозирования, система локализованного ввода порошка в ствол, более компактная камера зажигания, механизм распределения газов со встроенным смесителем газов непрерывно-

го действия, малогабаритный пульт управления с электронно-цифровым заданием интервалов времени.

Оптический контроль дисперсных потоков в технологиях газодетонационного напыления обеспечивается регулированием и управлением технологическими параметрами, а так же процессами напыления порошка на основу в режиме реального времени [60]. Именно поэтому возможно сформировать кальций-фосфатные покрытия с характеристиками, которые необходимых для хорошей остеоиндукции.

Метод детонационно-газового напыления имеет хорошие перспективы использования в медицине прежде всего из-за идентичности фазового состава исходного материала и сформированного покрытия [61]. Авторами [61] установлено, что покрытия, полученные методом детонационно-газового напыления, состоят из частиц и конгломератов частиц, которые формируют ярко-выраженный рельеф поверхности. Толщина покрытий составляет 50-150 мкм, на границе раздела отсутствуют поры и трещины. Адгезионная прочность детонационных покрытий на основе гидроксиапатита кальция варьируется от 10-30 МПа.

Все эти характеристики покрытий показывают, что метод детонационно-газового напыления может быть применён для получения качественных биопокрытий на титановых имплантатах.

### **1.3 Нанесение покрытий детонационно-газовым способом**

Для нагрева и ускорения напыляемых материалов в последнее время все шире используются импульсные источники энергии, а именно, энергия взрыва окислителя со смесью горючих газов. Метод, использующий данную энергию, получил название детонационно-газового напыления (ДГН) [62-66]. Сущность метода формирования данных покрытий заключается в направлении потока мелкодисперсных частиц напыляемого порошка на изделие из технологического канала (трубы) при истечении их с продуктами детонации.

Устройства импульсного действия при минимальном термическом воздействии на напыляемый материал отличаются простотой преобразования энергии взрыва в полезную работу, а так же имеют высокие удельные мощности.

Детонационно-газовое напыление осуществляется путем подачи в канал(ствол) окислительных и горючих газов в соотношении, близком к стехиометрическому. В большинстве случаев используют смесь пропана, бутана и кислорода. Смесь рабочих газов воспламеняется в канале установки при помощи электрической искры. В результате воспламенения возникает детонационная волна. Одновременно в канал детонационной установки дозирующим устройством вводится напыляемый материал.

При детонационном горении смеси рабочих газов пропана с кислородом, частицы напыляемого материала подвержены воздействию давления, повышенной температуре и ускорению. Расчетная температура в канале достигает приблизительно 3000 К, давление около 5 МПа, скорость порошкового материала вместе с детонационной волной в начале процесса достигает 1500 м/с. Частицы порошка, незначительно оплавленные имеют среднюю скорость около 1000 м/с. Адгезионная прочность получаемых покрытий достигает до 100 МПа, что значительно превышает прочность покрытия с подложкой для плазменных и др. методов напыления. Затраты электроэнергии не превышают нескольких кВт, а температура подложки не превышает 400-500К.

Как отмечалось выше, при напылении покрытий данным способом используются дискретные источники энергии, характеризующиеся частотой циклов напыления. Схема цикла работы детонационно-газовой установки приведена на рисунке 1.1.

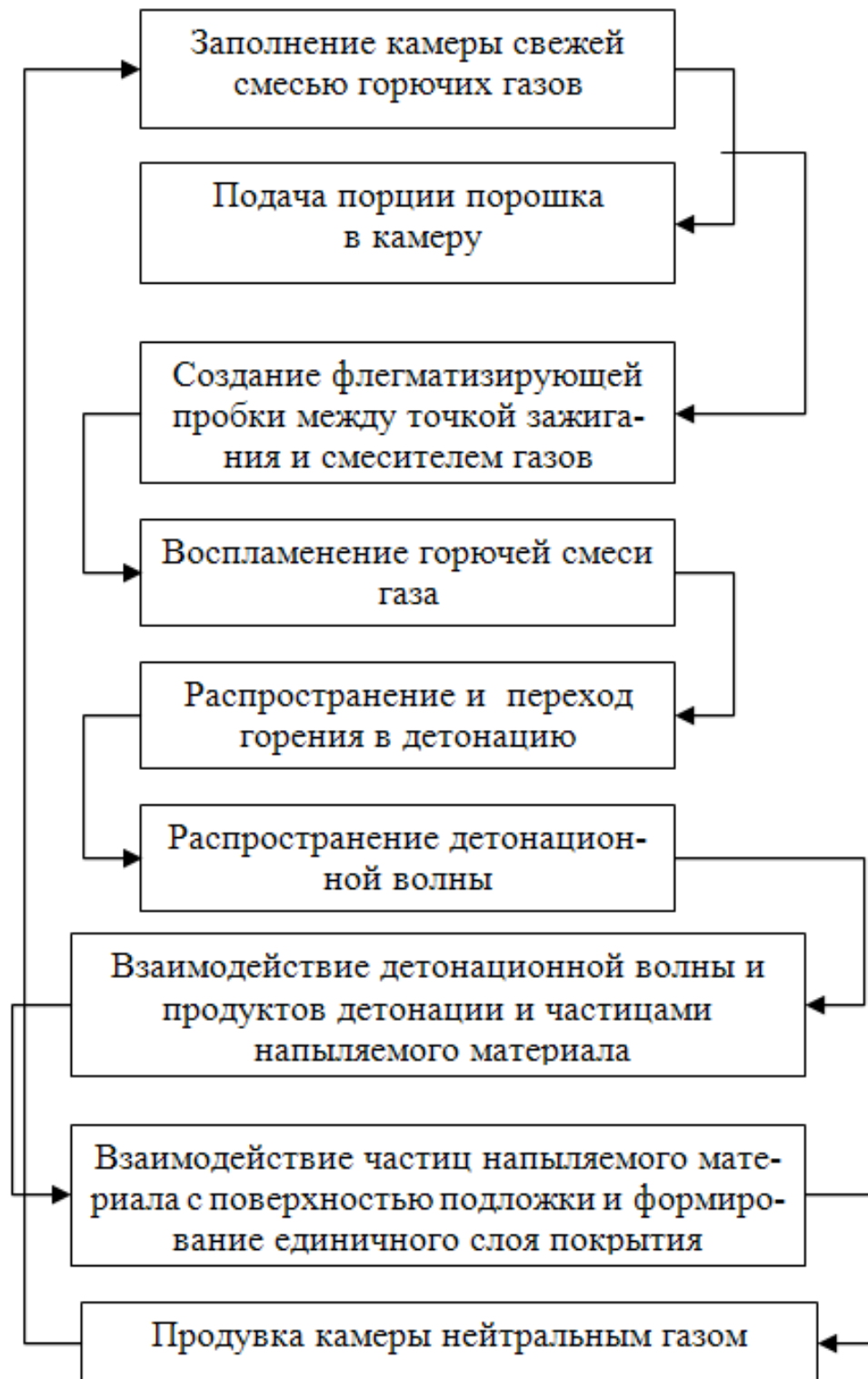


Рисунок 1.1 - Схема цикла работы установки

Рабочий цикл установки заключается в следующем. Камера сгорания заполняется смесью рабочей газов. Вместе с заполнением рабочей камеры детонирующей смесью, или с небольшой задержкой в камеру подается напыля-

емый порошковый материал. Далее создаются «инертная» пробка из флегматизирующего газа для того, чтобы предотвратить обратный удар между точкой инициирования зажигания и смесителем рабочих газов.

Частицы напыляемого порошкового материала в детонирующей смеси поджигаются искровым разрядом. Возникает горение, которое распространяется с увеличивающейся скоростью. Пройдя определенное расстояние, горение переходит в детонацию. В результате взаимодействия детонационной волны с продуктами детонации частицы напыляемого материала нагреваются и с ускорением направляются на поверхность подложки. Далее производится продувание камеры детонационной установки нейтральным газом, который вытесняет оставшиеся продукты детонации. Происходит предотвращение возможности воспламенения взрывчатой смеси, которая заполняет камеру при последующем цикле работы детонационной установки.

Циклограмма - управляющая программа работы детонационной установки, она определяет время между включением исполнительных органов (электромагнитные клапаны). Циклограмма определяет времена срабатывания клапанов в течение работы одного цикла. Последовательные включения устройств позволяют выполнить следующие действия:

- Заполнение камеры установки детонирующей смесью.
- Дозировка порции напыляемого порошка (начало/конец).
- Инициирование процесса детонации.

Важнейшая стадия процесса детонационно-газового напыления - заполнение детонационной волной (ДВ) ствола установки и взаимодействие напыляемого порошка с высокоскоростным газовым потоком продуктов сгорания и детонационной волной. Анализируя физические явления, можно более рационально подходить к выбору режимов детонационного напыления. Изучив литературные источники [62-66] можно сделать вывод о том, что процесс детонационного напыления исследовался как теоретически, так и экспериментально.

Сравнительный обзор литературных данных [73, 74] о характеристиках и процессах соединения материалов, наносимых газотермическим напылением, подтверждает преимущественные достоинства детонационно-газовых покрытий, среди которых можно выделить адгезионную прочность с напыляемой основой.

Изучив зарубежные и отечественные публикации, можно предположить, что технология нанесения детонационно-газовых покрытий, наносимых из одного и того же материала имеет существенные отличия в значениях параметров нанесения. Это можно объяснить тем, что детонационное напыление состоит из сложного многопараметрического процесса.[74].

Изучением детонационно-газового напыления занимались такие ученые, как Маллеро Ле-Шателье, Бергло, Вьемм и др. В бывшем СССР фундаментальные исследования проводили Я.Б. Зельдович, К.И. Щелкин, Р.И. Солоухин, С.М. Когарко, Б.В. Войцеховский и др.

В результате экспериментальных исследований было установлено [77-80], что:

1. Распространение детонационной волны в стволе установки происходит со скоростью от 1000 до 4000 м/с и зависит от состава напыляемой порошковой смеси. Скорость детонации превышает скорость звука в напыляемых смесях при обычном давлении и температуре.
2. Скорость детонационного облака не зависит от материала ствола установки и изменения начальной температуры смеси рабочих газов.
3. Детонационная скорость волны растет при повышении начального давления смеси рабочих газов.
4. Существует оптимальное соотношение компонентов для каждой смеси рабочих газов, при котором детонационная скорость волны максимальна.

## 1.4 Требования, предъявляемые к покрытиям медицинского назначения

Изготовление материалов, пригодных для биомедицинского применения, выдвигает повышенные требования к свойствам этих материалов. В целом, необходимо межотраслевое сотрудничество между материаловедами, медиками и биологами, чтобы создать оптимальные материалы. Необходимо рассматривать три области свойств, которые вместе составляют понятие биосовместимости материалов (рисунок 1.2):

- механическая совместимость;
- химическая совместимость;
- биологическая совместимость.

Часто исследователи идут на компромиссы, так как не все параметры биоматериалов обладают оптимальным сочетанием. К счастью, современные возможности предполагают широкий выбор материалов, которые при известных условиях можно комбинировать и создавать композитные материалы, чтобы достичь лучших свойств [97].

**Механическая совместимость:** примерами требований являются прочность фиксации эндопротеза, прочность фиксации зубного имплантата, достаточная твердость зубного протеза, оптимальная прочность при сжатии искусственного кровеносного сосуда при достаточной его эластичности. Примерами решаемых проблем являются рыхлость эндопротеза, поломка болта для остеосинтеза или выход из строя искусственного кровеносного сосуда.

**Химическая совместимость:** примерами требований являются скорость коррозии имплантата (в частности, при замене кости), отсутствие токсичных продуктов, отсутствие отторжения имплантата и хорошая местная совместимость с клетками (например, при напылении кальцийфосфатного покрытия на эндопротезы, кости).



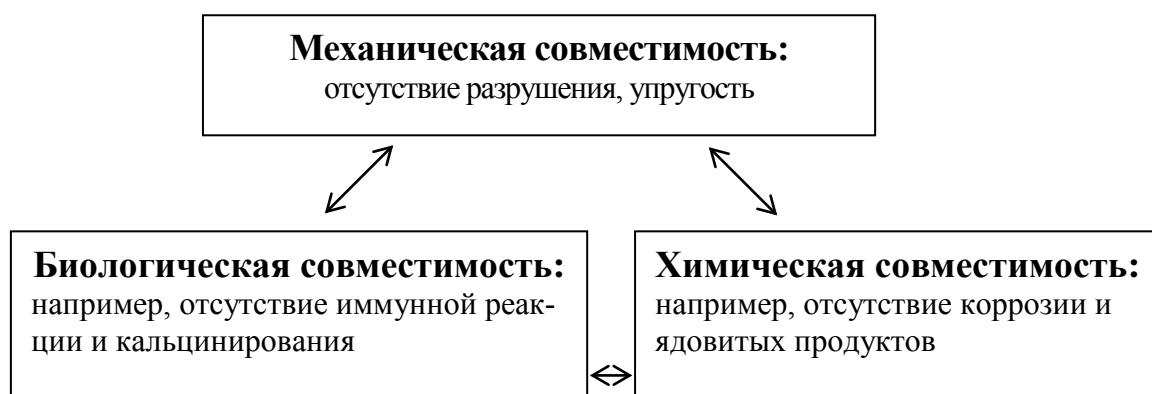


Рисунок 1.2 - Область взаимодействия между механикой, биологией и химией, в которой задействованы биоматериалы

Примерами решаемых проблем являются: выделение токсичного мономера и олигомера - цемента кости во время затвердевания, недостаточная резорбция имплантатов (например, керамика при замещении кости) и местное повреждение тканей (в частности, остеолит) из-за образования продуктов разрушения, например, полиэфиров.

**Биологическая совместимость:** примерами требований являются отсутствие иммунной реакции и благоприятные условия для связи (прикрепления) клеток к имплантату (например, pH, выделившиеся ионы, шероховатость поверхности). Примерами решаемых проблем являются иммунная реакция (локальная или системная) из-за чужеродных протеинов, кальцификация искусственного сердечного клапана и реакции отторжения на частицы износа, выделяемые из эндопротезов (например, полиэтилен).

Из приведенных примеров следует, что все три класса вышеперечисленных требований нельзя отделить друг от друга. Так, в частности, выделение химического компонента из имплантата может привести к биологической реакции отторжения, которая, в свою очередь, снизит механическую прочность фиксации имплантата в ткани.

Число биоматериалов для клинического применения очень велико, так же, как широка и область, их применения. Поэтому необходима систематизация. Далее следует обсудить несколько классификаций.

С точки зрения материала биоматериалы можно разделить на четыре класса: металлы, керамики, полимеры и их композиты.

По длительности взаимодействия с тканью можно воспользоваться классификацией Wintermantel и Ha: на сверхкраткосрочные имплантаты (например, катетер, скальпель), краткосрочные (например, болты, зубные брекеты) и долгосрочные имплантаты (например, имплантаты бедер, зубов). Требования к биосовместимости у них, конечно, разные.

По биологической переносимости можно предложить следующую классификацию:

- биоинертные;
- биосовместимые или биотолерантные;
- биоактивные.

В данной шкале имплантатов, смотря по обстоятельствам, можно наблюдать увеличение биологической активности. Например, чистый металл титан очень хорошо переносится организмом, однако механического соединения с окружающей тканью (например, костью) не происходит. Простейшее решение — сделать поверхность металла шероховатой, для того, чтобы достичь механического сцепления. Химическое соединение возможно путем покрытия поверхности титана биологически активным веществом, таким как фосфат кальция (например, гидроксилапатит), который обеспечит прочное соединение с окружающей костью. Дальнейшее увеличение биологической активности можно получить путем фиксации биомолекул (например, RGD - пептид - последовательности для связи с интегрином) на поверхности. На рисунке 1.3 приведены материалы и их расположение по этой классификации.

<b>Биологическая активность биоматериалов</b>	
<b>Токсичные</b>	Никель
<b>Корродирующие</b>	Сталь
	Нержавеющая сталь      Амальгама
<b>Биоинертные</b>	Фторопласт      Золото
	Окись алюминия
	Титан (гладкий)
<b>Биосовместимые - биотолерантные</b>	Титан (шероховатый)
	Фосфат кальция
<b>Биоактивные</b>	Титан (биологически функциональный)

Рисунок 1.3 - Схематическая классификация некоторых биоматериалов

Нет полностью биоинертных материалов, так как любой материал вступает с окружающей тканью во взаимодействие. Этого можно достичь только благодаря образованию инертной граничной поверхности между имплантатом и тканью.

Определение термину "биосовместимость" дает European Society for Bioma-terials (1986): "Способность имплантата вступать в адекватное множество реакций при специфическом его применении" [95]. Данное определение обозначает, что материал пригоден только для ограниченного применения. В других органах и тканях он может быть непригоден. Биологически разрушаемые полимеры могут использоваться для закрытия раневых дефектов, но для изготовления зубных стержней их механической прочности недостаточно. И наоборот, керамика из окиси алюминия, вследствие ее высокой прочности, хорошо пригодна для головки тазобедренного сустава; как только речь идет об эластичных свойствах для накладывания швов (сшивной материал или искусственные артерии) керамические материалы, конечно, полностью непригодны. Итак, пригодность материала как биоматериала зависит от конкретной постановки вопроса. Далее, определенное химическое вещество (т.е. биоматериал) ведет себя по-разному с точки зрения геометрии: шероховатая ти-

тановая поверхность может привести к механически стабильной интеграции с костью, макропористый титановый имплантат может обволакиваться тканью.

По поведению в организме биоматериалы подразделяются на:

- биостабильные;
- биодеградируемые.

К первому случаю относятся имплантаты с постоянной (чаще всего механической) функцией (например, протезы, зубные протезы, материал для остеосинтеза). Ко второй категории относятся имплантаты, которые после выполнения своей функции должны "исчезать", например, биокатализатор, материалы, заменяющие кости, заменитель кожи, резорбируемый материал для швов. Как биологическая продолжительность жизни, так и биологическая совместимость зависит, в конце концов, непосредственно от химической природы применяемого материала [87-89].

Wintermantel и На различают поверхностную совместимость (взаимодействие с окружающей тканью) [90, 94] и структурную совместимость (механические свойства). Контакт между тканью тела и имплантатом происходит на границе их раздела. Отсюда следует, что состав, морфология, рельеф, и др. свойства пограничной поверхности является решающей для биологической совместимости.

По происхождению можно различать материалы биологические и синтетические. К первой категории относятся все трансплантаты (т.е. ткани или органы; например, кости), среди которых различают:

- аутогенные (аутологичные) трансплантаты: материал взят и пересажен одному и тому же пациенту,
- аллогенные трансплантаты: человеческий материал от других людей (доноров),
- гетерологичные трансплантаты: донорский материал от животного.

Такие неподверженные обработке материалы не относят к биоматериалам.

Проблематичным является кроме аутогенных трансплантатов риск передачи инфекции и потенциальная иммуногенность из-за чужеродного материала.

Чтобы этого избежать, можно путем химической или термической обработки изготовить из биологических материалов полусинтетические биоматериалы. Примерами являются "сжигание" или химическая обработка костей крупного рогатого скота для удаления органических веществ. Таким образом, полученные материалы, как заменители костей, больше неиммуногенны. Получение коллагена из ткани животных путем растворения и обратного выпадения в осадок является перспективным принципом обработки биологического сырья [91-92].

Наиболее актуальными на сегодняшний день являются исследования, которые направлены на создание биосовместимых материалов, имеющих не только плотное соединение с живой костной тканью и имитирующих ее строение, но и получение химического состава идентичного составу кости. В первую очередь это относится к задаче создания биопокровов, в наибольшей степени приближающихся к структуре костных тканей человека [96-97].

Присутствие открытой пористости в формируемых покрытиях способствует проникновению костных тканей в имплантаты. Для более быстрого восстановления костной ткани необходимо: формирование костного матрикса, пропитка его жидкими средами организма, а так же насыщение кровеносными сосудами [106-115]. Размер клетки костной ткани составляет порядка 100 мкм, поэтому она может прорасти в материал, который имеет открытые поры соответствующего размера. В результате вышесказанного можно предположить о том, что для восстановительной хирургии желательно применение такого материала, который имеет сообщающиеся поры размером не менее 100 мкм [118-121].

## ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТОГО КОМПОЗИТА И НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Исходные материалы

В настоящее время в медицине используется новый класс композиционных материалов ”биокерамика-никелид титана”. В таких композитах одна составляющая (никелид титана) обладает сверхэластичностью и памятью формы, а другая — сохраняет свойства биокерамики.

В качестве керамической составляющей в диссертационной работе выбран гидроксипатит кальция, который активно применяется в медицинской практике, но является хрупким материалом. Высокая хрупкость ГА обусловлена тем, что на границах различных зерен и фаз возникают контактные напряжения, значительно превосходящие уровень средних приложенных напряжений. Релаксация контактных напряжений в кальций-фосфатном материале возможна, если в зоне этих напряжений происходит диссипация энергии за счет фазового превращения в никелиде титана. Приложение нагрузки или изменение температуры вызывает в никелиде титана мартенситное превращение, что приводит к эффективной релаксации напряжений в матрице при нагружении композиционного материала, позволяя твердой составляющей нести приложенную нагрузку [122].

Средний размер частиц биологического порошка гидроксипатита кальция составляет 150-300 мкм [131], средний размер частиц порошка никелида титана марки ПН55Т45 – 50-100 мкм [123].

## 2.2 Материал подложки

В качестве подложек использовался материал наиболее часто используемый в медицине: пластины из технически чистого титана ВТ-1.0 размером 20×20×3 мм.

Чистый титан по сравнению с другими металлами, используемыми в качестве имплантатов, имеет ряд преимуществ таких как: хорошая коррозионная стойкость, благодаря образованию на поверхности пассивирующего оксидного слоя; высокая биосовместимость; биоинертность; практически отсутствие токсичности; низкая теплопроводность; небольшой коэффициент линейного расширения; относительно меньший, по сравнению со сталью удельный вес.

## 2.3 Подготовка титановой основы для напыления

Очистка пластины титана от различных загрязнений и создание шероховатой поверхности в диссертационной работе происходила в два этапа. С начало применялась пескоструйная воздушно-абразивная обработка с использованием пескоструйного аппарата пневматического действия АПС-22. Принцип действия пескоструйного аппарата основан на взаимодействии сжатого воздуха с абразивом и использовании кинетической энергии образовавшегося воздушно-абразивной струи для воздействия на обрабатываемую деталь.

В качестве абразивного материала использовался порошок окиси алюминия  $Al_2O_3$  мелкой (40-125 мкм) и крупной (200-700 мкм) фракций. Согласно ГОСТ 3647-80 [141] абразивные материалы, используемые в работе для обработки, по размеру зерна можно классифицировать, как шлифзерно (от 160 до 2000 мкм) и шлифпорошок (40 до 125 мкм). Качество обработки определялось визуально по степени матовости поверхности.

Затем химическое травление путем протравливания поверхности в кислотном травителе, нагретом до температуры кипения, на основе 30% раствора соляной кислоты и 60% раствора серной кислоты следующего состава:  $0,1 \text{ HCl} + 0,8 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ H}_2\text{O}$ .

После пескоструйной обработке и химического протравливания для очистки поверхности образцы помещались в ультразвуковую мойку Elmasonic 515H.

## **2.4 Оборудование и методика проведения механоактивации порошковых смесей**

Получение композиционных материалов для напыления на титановую основу выполняли по следующей схеме:

- 1) подготовка порошковых компонентов;
- 2) смешивание подготовленных порошков;
- 3) механическая активация порошковой смеси в планетарной шаровой мельнице-активаторе АГО-2С в течение заданного интервала времени.

Исходные порошки гидроксиапатита кальция и никелида титана смешивались в определенном соотношении и полученная порошковая смесь подвергалась сушке в муфеле при температуре 150-200 °С. Для получения слоистого композита состоящего из ГА+ TiNi был использовать метод механоактивационной обработки (МА) как эффективный способ получения композиционных материалов [123]. Предварительную механическую активацию (МА) исходных смесей ГА+ TiNi в соотношении 50/50 и 70/30 (масс.%,) проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением. Масса образца составляла 10 г, масса шаров в каждом барабане - 200 г. Центробежное ускорение шаров - 40 g. Что бы предотвратить окисление во время МА барабаны с образцами вакуумировались, а затем заполнялись аргоном до давления 0,3 МПа. По окончании механоактивации исследуемые образцы выгружались из барабанов.



Изображение планетарной шаровой мельницы АГО-2С, использованной для обработки порошковых материалов, приведена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Планетарная шаровая мельница АГО-2С

Конструкция мельницы состоит из цилиндрического корпуса, барабанов для размола с помещенными в них стальными шарами, центрифуги и емкости для размола со стальными шарами (рисунок 2.2). Центрифугу во вращение приводит электрический двигатель. Изменение частоты ее вращения обеспечивается частотным преобразователем.



Рисунок 2.2 – Емкость (барабан) для размола со стальными шарами

Технические характеристики шаровой мельницы представлены в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Технические характеристики мельницы АГО-2С

Интенсивность размола, м/с <sup>2</sup>	200, 400, 600;
Объем барабанов, см <sup>3</sup>	160
Диаметр шаров, мм	8
Масса шаров, г	200
Масса образца, г	10
Режим работы	непрерывный

Время механоактивации, выбрано исходя из анализа литературных источников, составило 3, 7, 15 и 30 мин [123]. Эти значения соответствуют наиболее важным качественным этапам формирования структуры композиционных порошковых смесей.

## **2.5 Экспериментальный комплекс детонационно-газового напыления покрытий**

Нанесение композиционных на титановую основу производилось на детонационно-газовой установке «Катунь-М» (рисунок 2.3).

В качестве детонирующего состава использовалась пропан - бутан - кислородная смесь. Детонационное напыление осуществляется путем подачи в канал горючих и окислительных газов в соотношении, близком к стехиометрическому.

Установка находится в вентилируемом, изолированном боксе для защиты оператора от воздействия ударной волны, что бы избежать чрезвычайных ситуаций, связанных с возможностью самовоспламенения рабочих горючих газов.

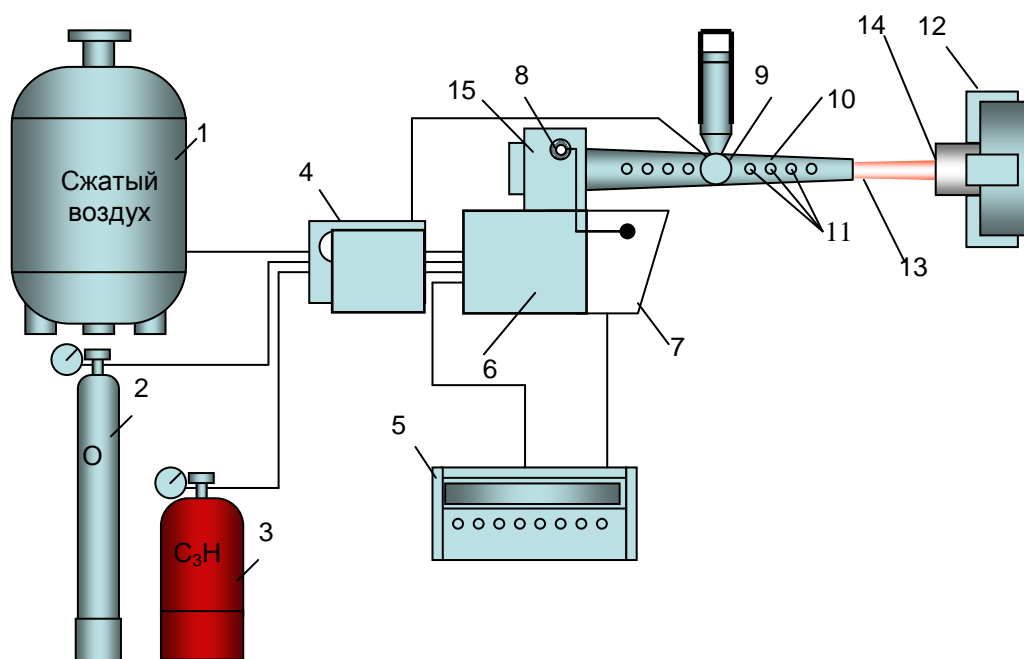


Рисунок 2.3 - Установка для детонационно-газового  
напыления «Катунь - М»:

1 – ресивер; 2 – кислород; 3 – пропан; 4 – система газораспределения; 5 – блок управления; 6 – инжекционный смеситель; 7 – блок электронного зажигания; 8 – свеча зажигания; 9 – дозатор; 10 – ствол; 11 – отверстия для установки дозатора; 12 – манипулятор; 13 – газодисперсный поток; 14 – подложка; 15 – форкамера.

Установка ДГН «Катунь-М», состоит из следующих частей (рисунок 2.3) и работает в импульсном режиме. Сигналы, вырабатываются блоком управления – 5. Каждый цикл начинается с подачи горючей смеси пропан-будан кислород в определенных пропорциях в течение заданного временного промежутка в детонационную камеру – 2. Взрывчатая смесь разбавляется азотом или воздухом для того, что бы снизить температуру нагрева частиц напыляемого материала. Напыляемый порошок попадает из дозатора - 9, который закрепленного на одном из отверстий - 11, в ствол - 10, после загрузки напыляемого порошка происходит зажигание горючей смеси свечей - 8, при этом происходит синхронизация с цифровой форкамерой - 15, которая получает сигнал, поступающий с многоканальной оптической насадки, сигнал с насад-

ки посредством оптоволоконных кабелей подается на компьютер для дальнейшей обработки характеристик потока.

Ядром управления всей установки ДГН является блок управления (рисунок 2.4), который обеспечивает следующие функции:

Функции контроля:

1. Контролируется обратный удар детонационной волны (если возникает обратный удар, то происходит перекрытие газовой магистрали, затем выключается вся установка);
2. Контролирование циклограммы;
3. Контроль подачи кислорода, охлаждающей жидкости и воздуха;
4. Контроль закрытия клапана в бункере напыления.



Рисунок 2.4 - Блок управления установки ДГН «Катунь М»

Функции управления циклограммой:

1. Контролирование подачи объема рабочих газов;
2. Управление клапанами, которые обеспечивают подачу в напылительный отсек окислителя и горючего газа;
3. Выбор соотношения между количеством окислителя и горючего газа;
4. Выбор времени задержки между заполнением форкамеры рабочими газами и зажиганием;
5. Контролирование работы вибратора, который обеспечивает перевод порошковой смеси во взвешенное состояние;

6. Контроль за работой манипуляторов, установленных в боксе детонационного напыления. Манипуляторы меняют положение детали в процессе напыления.

Блок управления так же позволяет задавать определенное количество циклов в исследуемой серии напыления. Кроме того обеспечивает старт и остановку работы установки детонационно-газового напыления.

Ствол установки направляет и концентрирует энергию взрыва рабочих газов на основу напыления. Конструкция ствола так же обеспечивает подачу напыляемого порошка в различную область продуктов детонации. Ствол устанавливается на форкамере при помощи крепежа.

Форкамера предназначена для формирования детонационной волны. Через форкамеру происходит заполнение горючей смесью и продувка внутренних полостей установки. Она обеспечивает высокий уровень однородности газовой смеси, которая подается во внутренние полости установки, а так же стабилизацию детонационного потока в стволе установки.

Инициирование детонации происходит в свече зажигания в результате электроискрового разряда. Свеча зажигания установлена на боковой поверхности форкамеры.

Функция системы охлаждения - защита от теплового воздействия рабочих газов на ствол, форкамеру и другие части установки. В качестве охлаждающей жидкости в детонационной установке используется вода из системы водоснабжения.

Порошковый питатель (дозатор) служит для загрузки напыляемого порошка в ствол установки ( рисунок 2.5).

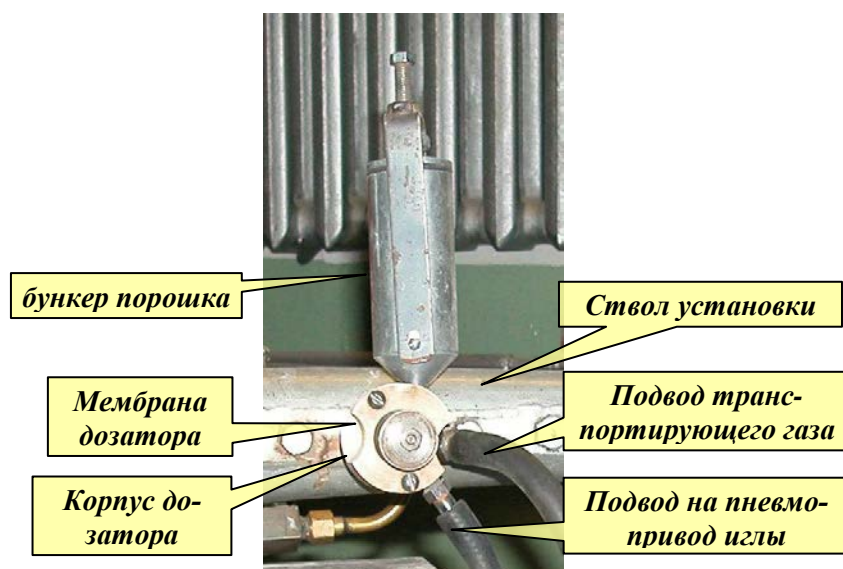


Рисунок 2.5 - Дозатор установки детонационно-газового напыления

Дозирование порошка осуществляется радиальным способом. Внедрение напыляемого материала в детонационный поток производится транспортирующим агентом (сжатый воздух, поступающий при давлении 150-200 кПа). Дозатор установки универсален, размеры напыляемого порошка могут варьироваться от 0 до 300 мкм.

Для того, чтобы предотвратить внедрение продуктов детонации во внутренние каналы дозатора и предотвратить негативное воздействие их на порошок, применяется запорная игла. Игла открывается за счет пневмопривода по сигналу от блока управления.

Станция распределения газов (рисунок 2.6) обеспечивает подачу и контроль расхода рабочих газов. А также производит продувку ствола инертным газом перед очередным выстрелом. Смесь газов подается в форкамеру установки.



Рисунок 2.6 - Станция распределения газов УДГН «Катунь М»

Газораспределительная станция состоит из: инжекционного смесителя системы газовых клапанов, ресивера высокого давления, а так же пропанобутановой магистрали, кислородной магистрали и системы питания сжатым воздухом, которые служат для подвода рабочих газов.

#### **Оборудование, приспособления, материалы, инструмент**

- Экспериментальный комплекс детонационно-газового напыления «Катунь М».
- Приспособления для закрепления различных подложек для напыления.
- Набор сит для отсева порошков.
- Штангенциркуль, мерная линейка, микрометр.

#### **Техническая характеристика установки «Катунь М»**

Скорострельность	1-10 выстрел/с
Расход рабочих газов	
Пропанобутановая смесь	2-3,5 м <sup>3</sup> /ч
Кислород	10-12
Сжатый воздух	10-15
Давление рабочих газов	

Пропанобутановая смесь	0,05-0,22 МПа	
Кислород	0,6-1,0	
Сжатый воздух	0,5-0,6	
Расход воды	0,25 м <sup>3</sup> /ч	
Толщина покрытия образуемого за один выстрел		5-20 мкм
Площадь покрытия образуемого за один выстрел		400 мм <sup>2</sup>
Уровень шума при работе установки		140 дБ
Габаритные размеры , м :		
Блок детонационного напыления		0,82x0,42x0,2
Блок газорегулирования		1,0x0,45x0,25
Блок управления		0,49x0,45x0,2
Масса		105 кг

## **2.6 Экспериментальный стенд контроля скоростей потока частиц механкомпозита при детонационно-газовом напылении**

Экспериментальный стенд исследования параметров потока напыляемого материала при детонационно-газовом напылении покрытий, позволяет в масштабе реального времени контролировать скорости частиц порошка [126-129]. Для регистрации изображений импульсных потоков была использована система ввода изображения VS-СТТ-285-2001 (технические характеристики приведены в таблице 2.2.) разработана для регистрации статических изображений. Система может производить ввод изображений с различными экспозициями 35,5 мкс – 132 сек, усилением и режимами синхронизации.

Скорости частиц в потоке детонационного напыления измеряются PTV методом (Particle Tracking Velocimetry – измерение скорости по трассерам частиц). Программа расчета длины трассеров написана на языке Pascal в среде Delphi 6.0 [129].

Во время появления пламени из ствола – 3 детонационно-газовой установки - 1 (рисунок 2.7), фотодатчиком 9 регистрируется поток -5, блок



синхронизации 8 вырабатывает импульс, по которому изображение потока напыляемых частиц порошка 5 из цифровой видеокамеры 10 передается на ЭВМ 11 для дальнейшей обработки. В блоке синхронизации предусмотрена возможность осуществлять задержку импульса видеокамеры 10 относительно момента появления пламени на выходе из ствола 3 дискретно по 10 мкс от 0 до 5 с. 7 – блок управления, 2 – инжекционный смеситель, 4 – дозатор подачи порошка.

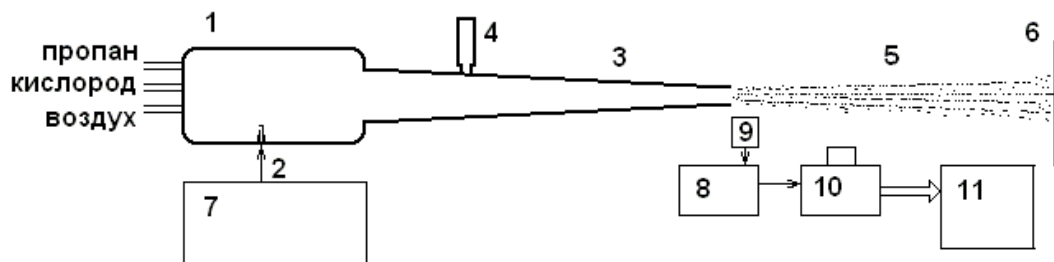


Рисунок 2.7 - Схема экспериментального стенда исследования параметров потока напыляемого материала при напылении покрытий на базе установки детонационно-газового напыления «Катунь-М»

### Скоростная видеокамера

Таблица 2.2- Технические параметры системы VS-СТТ-285/Х/Е-2001/М

Тип ПЗС матрицы	ICX285AL
Формат изображения	1360 x 1024
Размер пиксела (мкм)	6,45 x 6,45
Размер CCD матрицы ( мм )	6,6 x 8,8
Кадровая частота ( Гц )	7,7
Тип затвора	Электронный затвор
Время накопления (экспозиция)	35,5мкс-132сек
Пределы регулировки усиления	0 – 30 дБ
Разрядность оцифровки (бит)	10 (8)
Режимы синхронизации	Внутренняя, программная и внешняя
Объем памяти на контроллере VS2001 (Мбайт)	32
Скорость передачи видеоданных по интерфейсу камера-контроллер (Мбайт/сек)	18,5
Скорость передачи видеоданных по интерфейсу контроллер PCI-PC (Мбайт/сек)	До 30

### 2.7 Автоматизированный экспериментальный комплекс обработки изображений

Комплекс обработки изображений состоит из металлографического микроскопа ММР-4, цифровой камеры Baumer Optronic Arc-1000с (рисунок 2.8), персонального компьютера, платы ввода изображений в ЭВМ.



Рисунок 2.8 - Цифровая камера Baumer Optronic Arc-1000c

В ходе проведения исследований гранулометрического состава, применена методика определения размера дисперсного материала с использованием программ анализа видеозображений «ВидеоТест-Мастер 5.2».

## **2.8 Методы исследований**

### **2.8.1 Световая микроскопия**

Исследование структуры материалов осуществлялось на оптическом микроскопе Carl Zeiss AxioObserver A1m (рисунок 2.9).



Рисунок 2.9 - Оптический микроскоп Carl Zeiss AxioObserver A1m

Прибор позволяет осуществлять работу в светлом и тёмном поле, работать в режиме дифракционно-интерференционного контраста. Диапазон увеличений: 25-1500. Микроскоп снабжен фотокамерой AxioCam MRc5: 5 Мп и имеет модули для автоматического определения размера зерна и содержания второй фазы.

### 2.8.2 Растровая электронная микроскопия

Для определения размеров частиц различных механокомпозитов использовался растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 50 XVP, с максимальным увеличением до 1 млн. крат и разрешающей способностью 2 нм (рисунок 2.10).

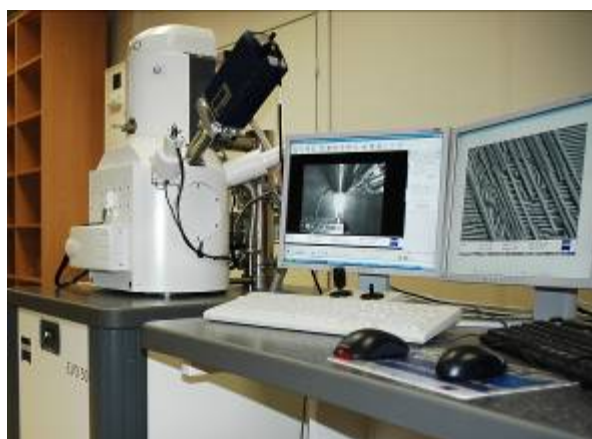


Рисунок 2.10 - Растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO50

### 2.8.3 Спектральный анализ

Спектральный анализ проводился на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50, снабженном микроанализатором EDS X-Act (Oxford Instruments) с Si-drift детектором. Прибор позволяет производить анализ элементов В-U. Разрешение по Mn  $K_{\alpha}$ =133 эВ. Прибор обладает функцией картирования и определения химического анализа вдоль линии.

## 2.8.4 Рентгенофазовый анализ

Рентгеновский анализ производился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (рисунок 2.11).

Излучение- Cu ( $\lambda_{\alpha} = 1,5406$  ангстрем, есть возможность работы на  $\lambda_{\beta}$ ), мощность трубки – 2,2 кВт, энергодисперсионный детектор Si(Li), максимальный угол  $2\theta = 164^{\circ}$ ,  $\theta$ - $\theta$  геометрия съёмки. Есть возможность локального анализа области диаметром 1 мм.



Рисунок 2.11 - Рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA

Фазовый анализ проводился по стандартной методике [156]. Межплоскостное расстояние вычислялось по формуле Вульфа-Брэгга:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (2.1)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;

$n$  – порядок отражения;

$\theta$  – угол дифракции;

$d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние.

Обработку и анализ экспериментальных данных осуществляли с помощью пакета программ PDWin, для расчета структурных параметров использовалась программа Size&Strain пакета PDWin, предназначенного для автоматизации процесса обработки порошковых рентгенограмм.

### 2.8.5 Топография поверхности образцов

Топография поверхности механокомпозитов производилась на оптическом интерферометре Zygo NewView™ 7300 (рисунок 2.12).



Рисунок 2.12 - Комплекс изучения топографии поверхности (оптический интерферометр) Zygo NewView™ 7300

Предназначен для определения параметров микрорельефа и структуры объектов технического и биологического происхождения.

- Диапазон вертикального сканирования – 20 мм;
- Разрешающая способность по вертикальной оси –  $< 0.1$  нм;
- Скорость вертикального сканирования – До 135 мкм/сек;
- Точность измерения высоты ступеньки – Лучше 0.5%;
- Воспроизводимость –  $< 0.01$  нм  $rms_{\sigma}$ ;
- Комбинированный узел оптической фильтрации – Центральная длина волны 550 нм; фильтр фокусирующий, полоса пропускания 3 нм; фильтр измерительный, длина когерентности 2.9 мкм, полоса пропускания 125 нм.

### 2.8.6 Исследование адгезии методом отрыва

Полученные покрытия по стандартной методике (ГОСТ 9.304-87) [142] подвергались испытаниям на механическую прочность (отрыв диска). К противоположным поверхностям плоского образца с покрытиями с помощью высокопрочного клея (эпоксидный клей ЭДП (ТУ 2385-090-07510508-2008)) приклеивались цилиндры, основания которых располагались параллельно к напыленной поверхности (рисунок 2.13). Испытания на отрыв проводили на машине Instron.

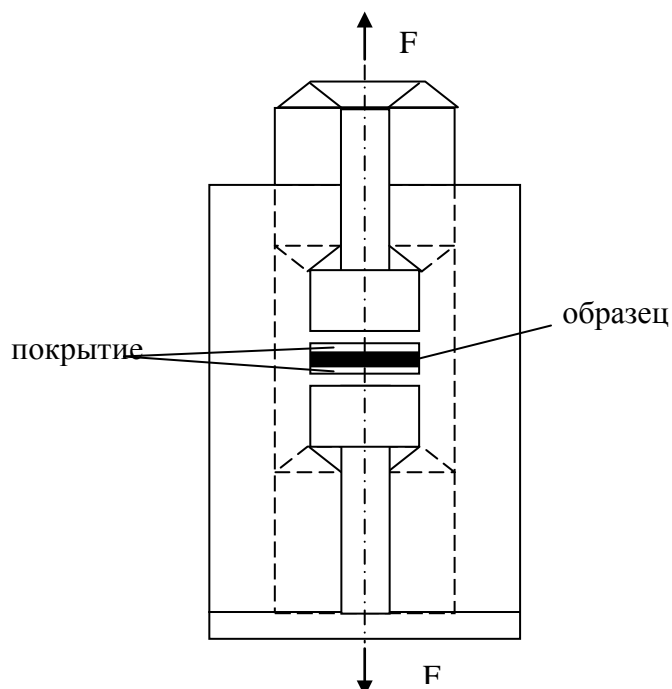


Рисунок 2.13 - Схема установки для испытания напыленного покрытия на адгезионную прочность методом отрыва

При этом измеряли величину усилия, необходимого для отделения покрытия от основы одновременно по всей площади контакта

Величина адгезионной прочности характеризуется силой, отнесенной к единице площади контакта ( $\text{H}/\text{m}^2$ ).

$$P = F/S \quad 2.2$$

где  $F$  – сила,  $S$  – площадь контакта

### 2.8.7 Определение биосовместимых свойств покрытия *in-vivo*

Адекватный экспериментальный подход для определения остеогенных свойств кальций-фосфатных материалов - вариант феномена эктопического костеобразования *in situ*. Искусственный образец с нанесенным покрытием внедряется под кожу. В биологической части экспериментов использовались мыши-самцы (в количестве 10 штук). Животным под эфирным наркозом подкожно вводили по 1 имплантату с нанесенным в асептических условиях столбиком сингенного костного мозга, взятого из бедренной кости.

Для адгезии клеток органную культуру костного мозга на подложке культивировали в течение 45 мин в культуральной среде, содержащей 95 % среды RPMI-1640 (ICN) и 5 % эмбриональной телячьей сыворотки (ICN). Костный мозг служил источником стволовых стромальных клеток и ростовых факторов. При отдельном подкожном введении мышам подложек или фрагментов костного мозга образования тканевых пластинок не наблюдалось.

Через 45 суток имплантаты извлекали, фотографировали в отраженном свете с фиксированными параметрами. Провели количественную морфометрию цифровых изображений согласно статистике серых уровней до и после имплантации посредством программы Photoshop 6.0. Для проведения гистологического анализа применяли стандартные методы световой микроскопии тонких срезов. После декальцинации тканевых пластинок, выросших на имплантатах, осуществляли обычную окраску гематоксилином-эозином парафиновых срезов, выполненных перпендикулярно поверхности дисков.

Исследования реакции тканей на подкожную имплантацию животным титановых имплантатов с разработанными кальций-фосфатными композиционными покрытиями производили в течении 1,5 месяцев.

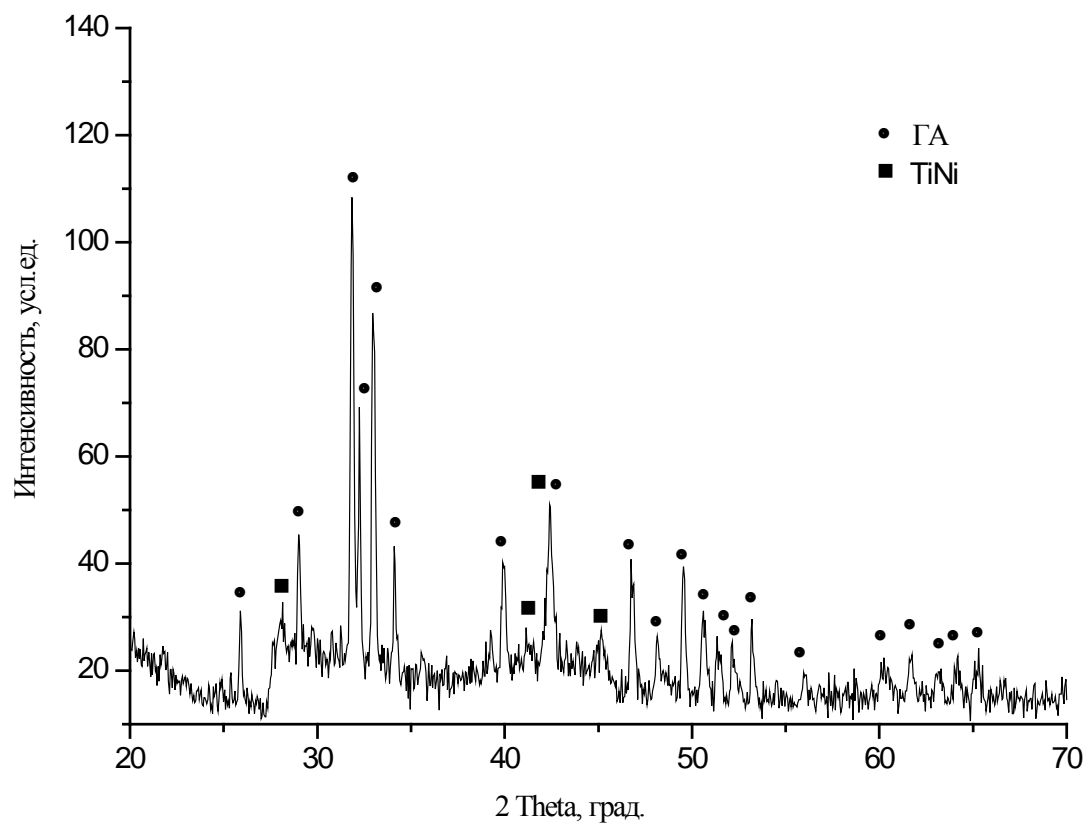


### **ГЛАВА 3 ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ СОСТАВА ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ-НИКЕЛИД ТИТАНА НА ТИТАНОВУЮ ОСНОВУ МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННО-ГАЗОВОГО НАПЫЛЕНИЯ**

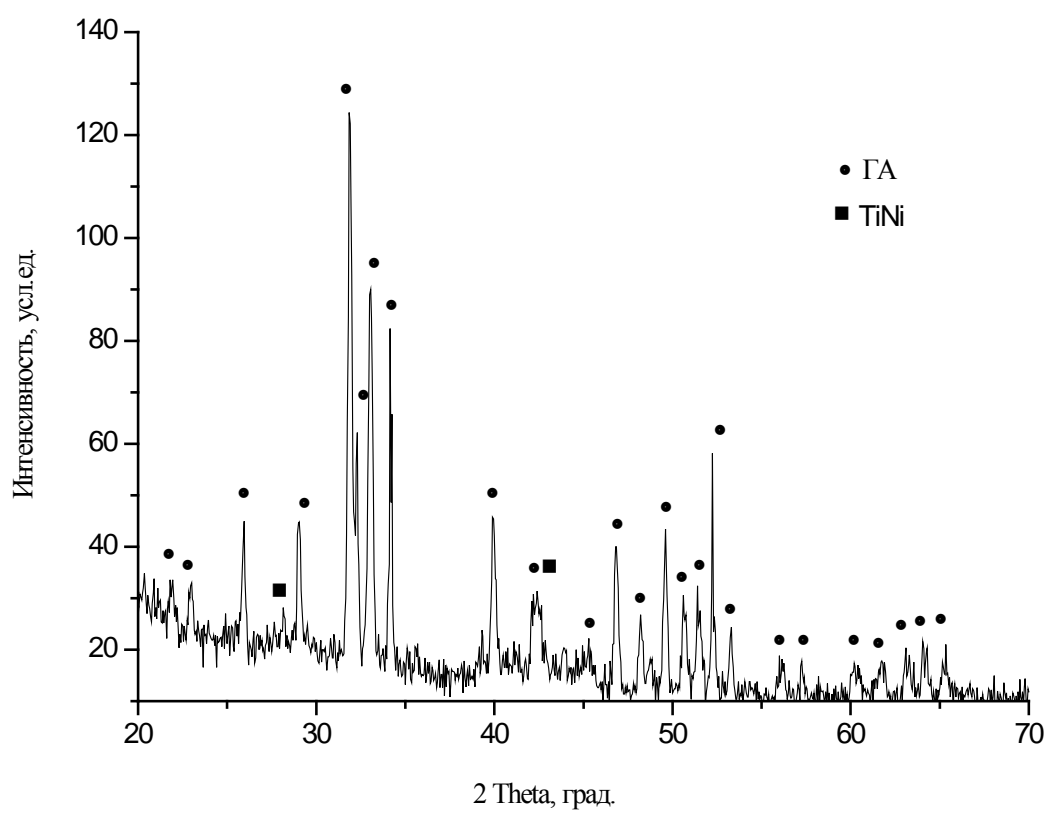
#### **3.1 Получение слоистого механокомпозита состава гидроксиапатит кальция – никелид титана**

Для получения механокомпозитов были использованы порошки никелида титана и гидроксиапатита кальция, которые смешивали в соотношениях 50ГА +50 масс., %(30 об.,%) TiNi и 70ГА +30 масс., % (15 об., %) TiNi. Время механоактивации, выбрано исходя из анализа литературных источников [123], составляло 3, 7, 15 и 30 мин.

Изначально образец представляет собой простую механическую смесь порошков ГА и TiNi, что подтверждают узкие дифракционные отражения, соответствующие этим фазам (рисунок 3.1). На стадии механоактивационной обработки порошковой смеси до 3 мин. МА происходит однородное перемешивание и диспергирование компонентов (рисунок 3.2). При 7 минутах (рисунок 3.4 ) механической активации наблюдается значительное уширение и уменьшение интенсивности дифракционных максимумов отражений гидроксиапатита, свидетельствующие об увеличении неравновесных дефектов в продукте размола и уменьшении размеров кристаллитов с переходом в нанокристаллическое состояние. При увеличении времени МА до 30 мин. дифракционные отражения интерметаллида исчезают, можно предположить, что это связано либо с рентгеноаморфным состоянием быстрофрагментирующегося пластичного интерметаллида, либо с «окутыванием» хрупких частиц ГА высокодисперсным TiNi. Дополнительные соединения в процессе размола не образуются.



а)



б)

Рисунок 3.1 – Дифрактограмма исходной порошковой смеси состава:  
а – 50ГА+50TiNi (масс., %); б – 70ГА+30TiNi (масс., %)

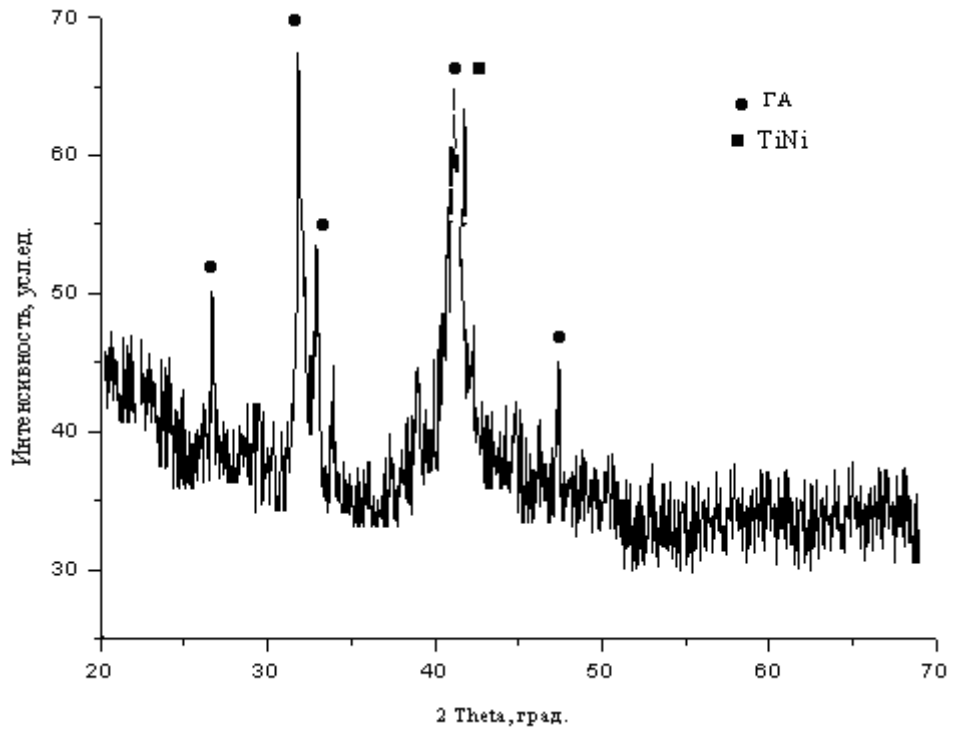


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма порошковой смеси состава 50ГА+50TiNi (масс., %) , время МА – 3 мин.

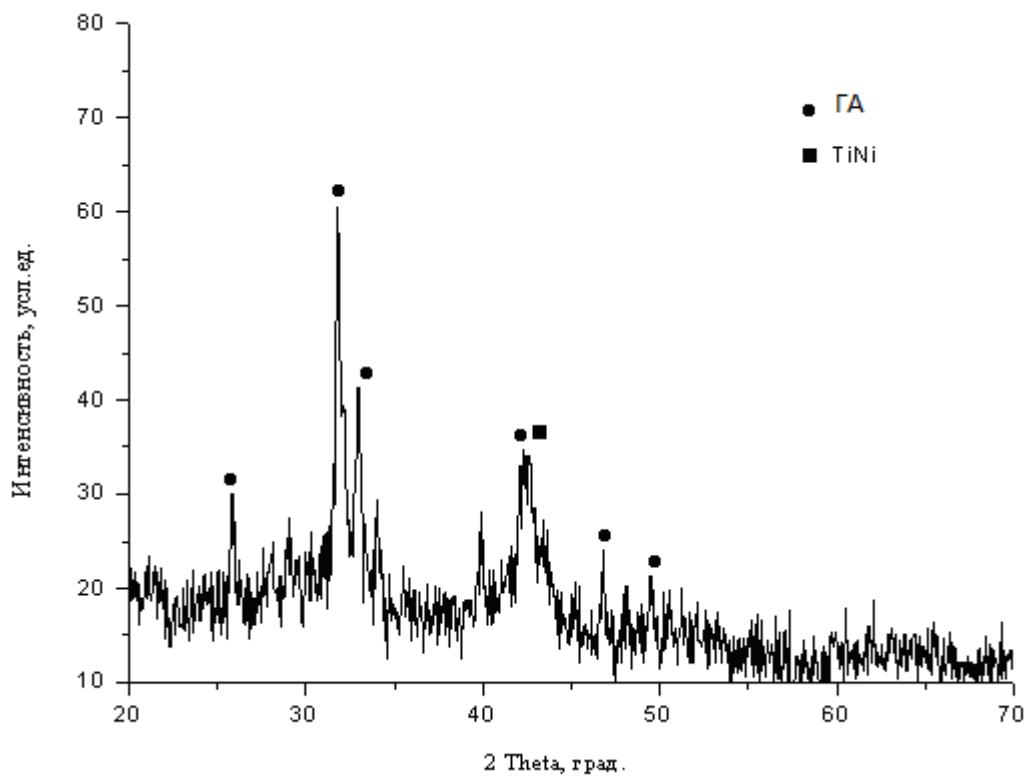


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма порошковой смеси состава 50ГА+50TiNi (масс., %) , время МА – 7 мин.

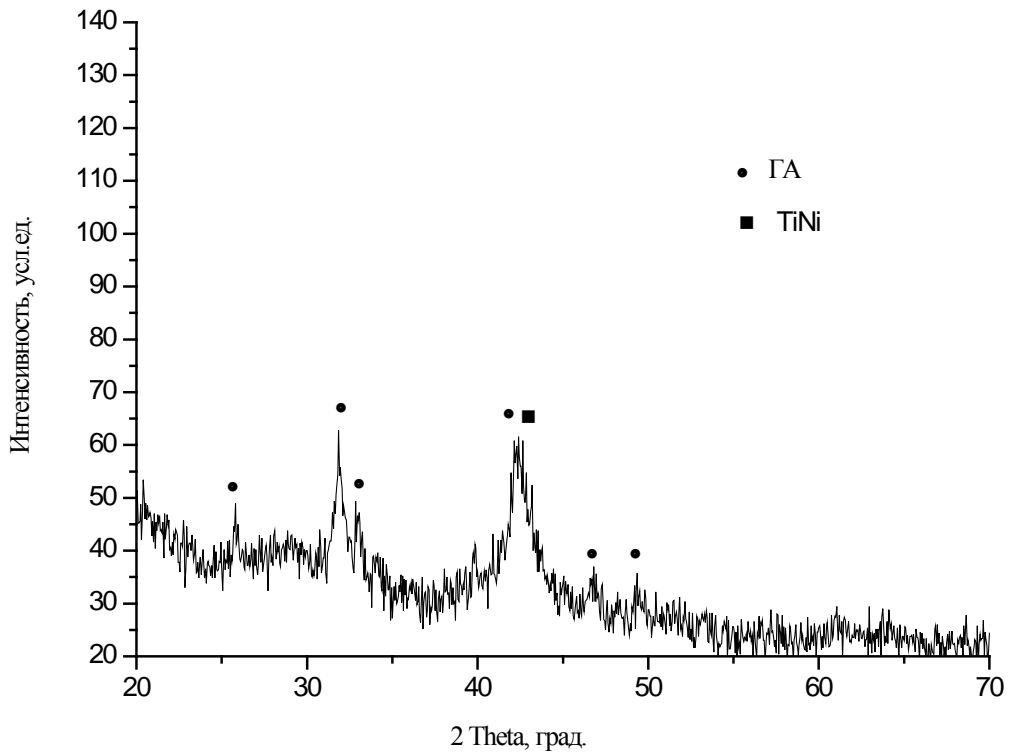


Рисунок 3.4 – Дифрактограмма порошковой смеси состава 50ГА+50TiNi (масс., %) , время МА – 15 мин.

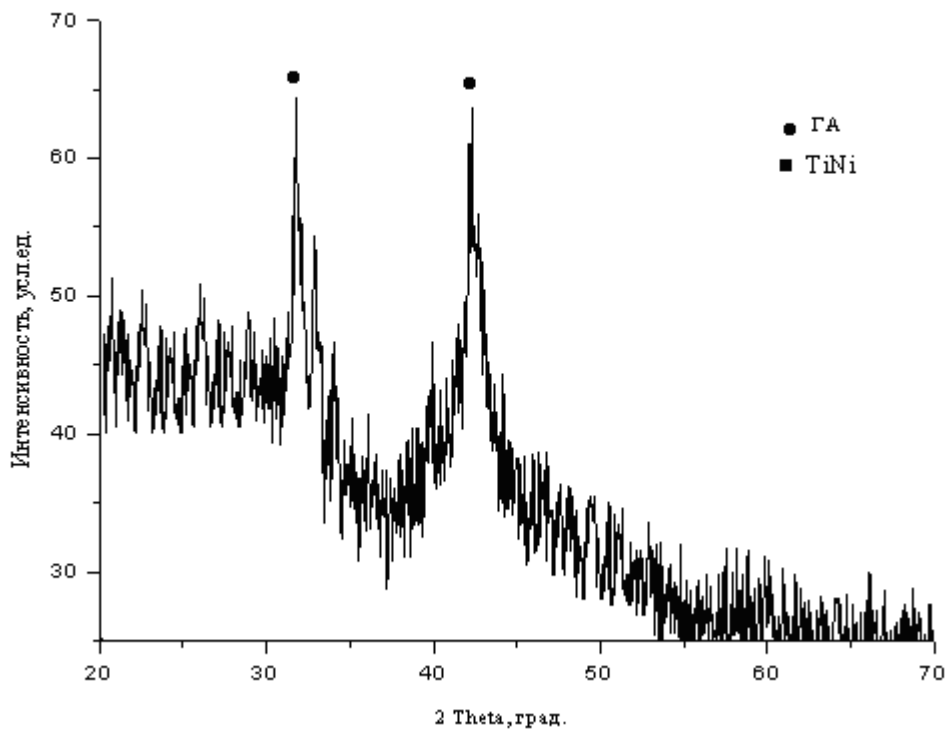


Рисунок 3.5 – Дифрактограмма порошковой смеси состава 50ГА+50TiNi (масс., %) , время МА – 30 мин.

Далее проводилась механоактивация на 3, 7, 15 и 30 минутах для порошковой смеси состава 70ГА+30TiNi (масс., %). На рисунках 3.6 – 3.9 представлены дифрактограммы при 3, 7, 15, 30 мин. механоактивации. Как и в предыдущем случае (рисунок 3.1 – 3.5) для соотношения 70ГА+30TiNi (масс., %) с увеличением времени МА наблюдается аналогичный характер уменьшения интенсивности с одновременным уширением дифракционных максимумов порошковой смеси.

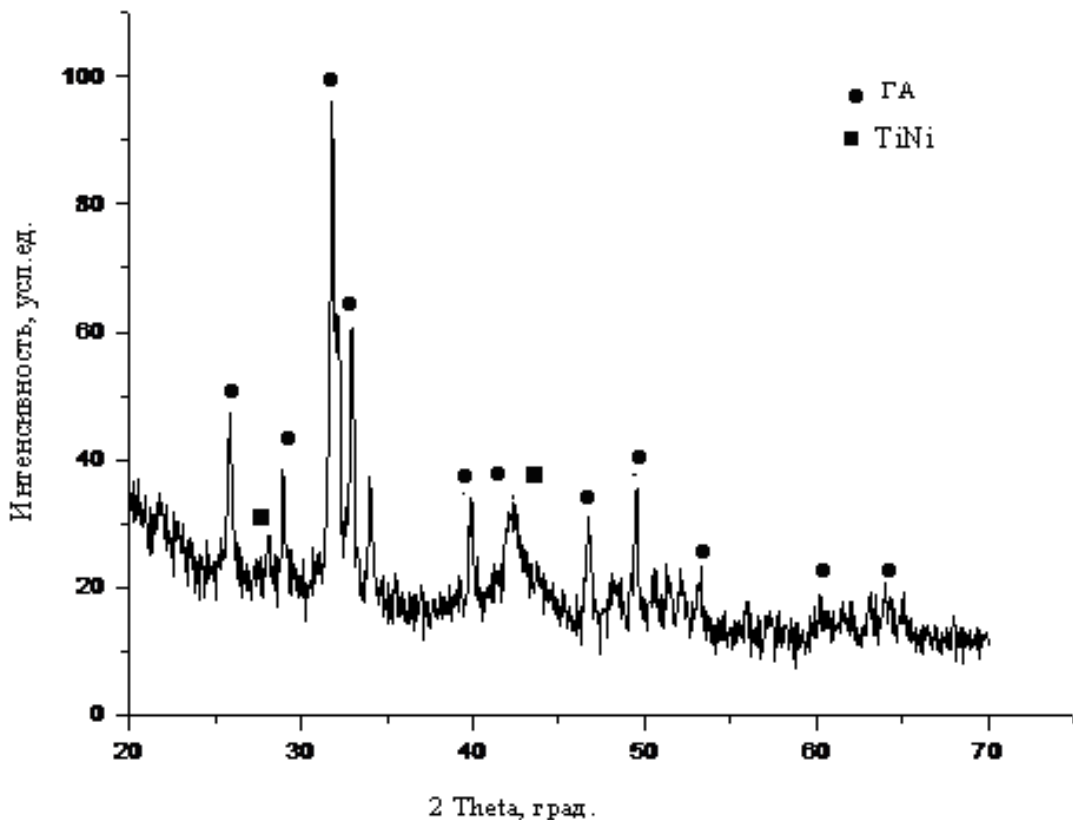


Рисунок 3.6 – Дифрактограмма порошковой смеси состава 70ГА+30TiNi (масс., %) , время МА – 3 мин.

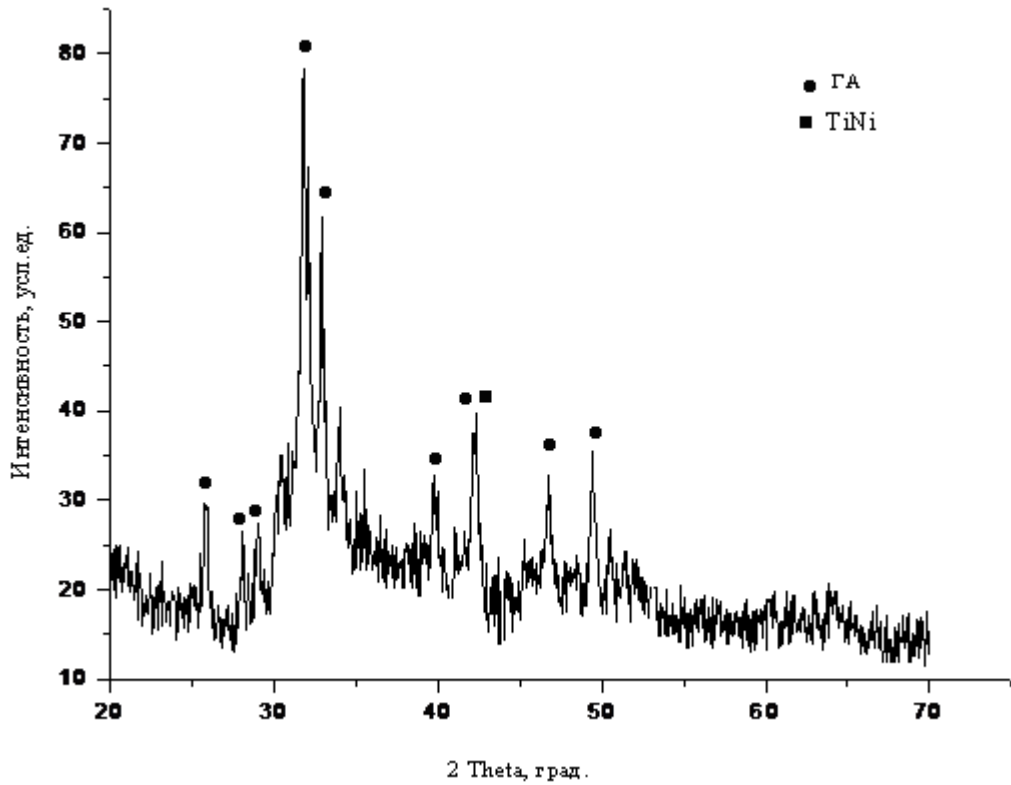


Рисунок 3.7 – Дифрактограмма порошковой смеси состава 70ГА+30ТiNi (масс., %) , время МА – 7 мин.

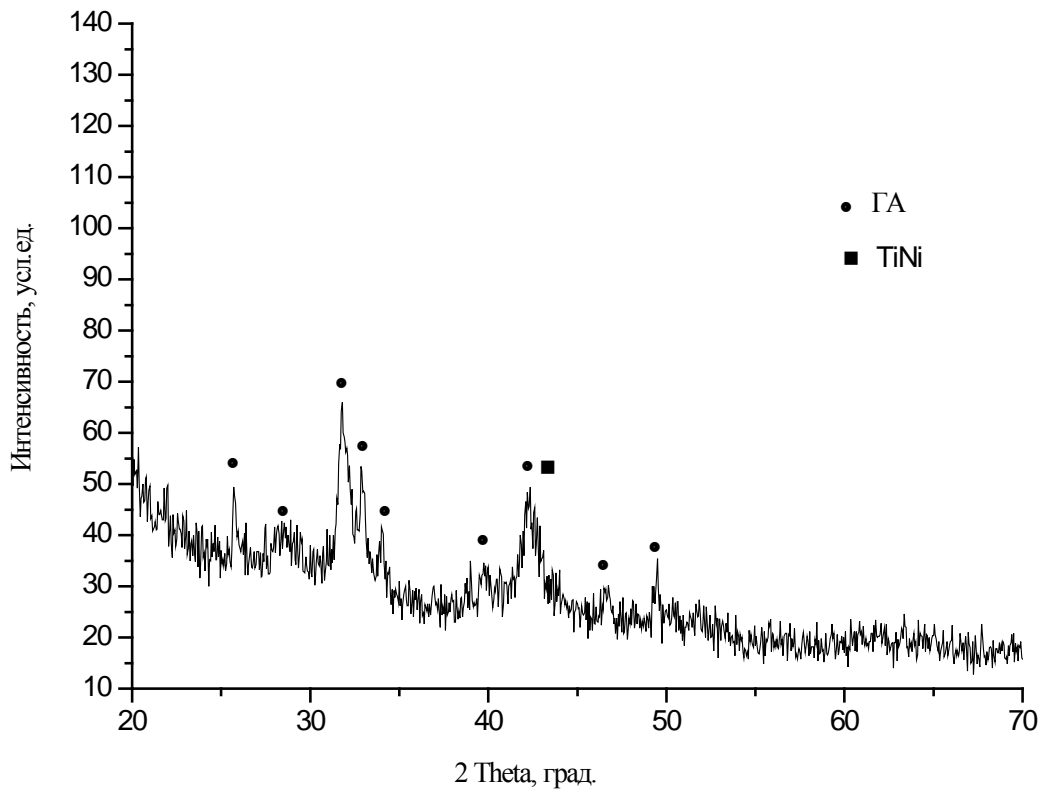


Рисунок 3.8 – Дифрактограмма порошковой смеси состава 70ГА+30ТiNi (масс., %) , время МА – 15 мин.

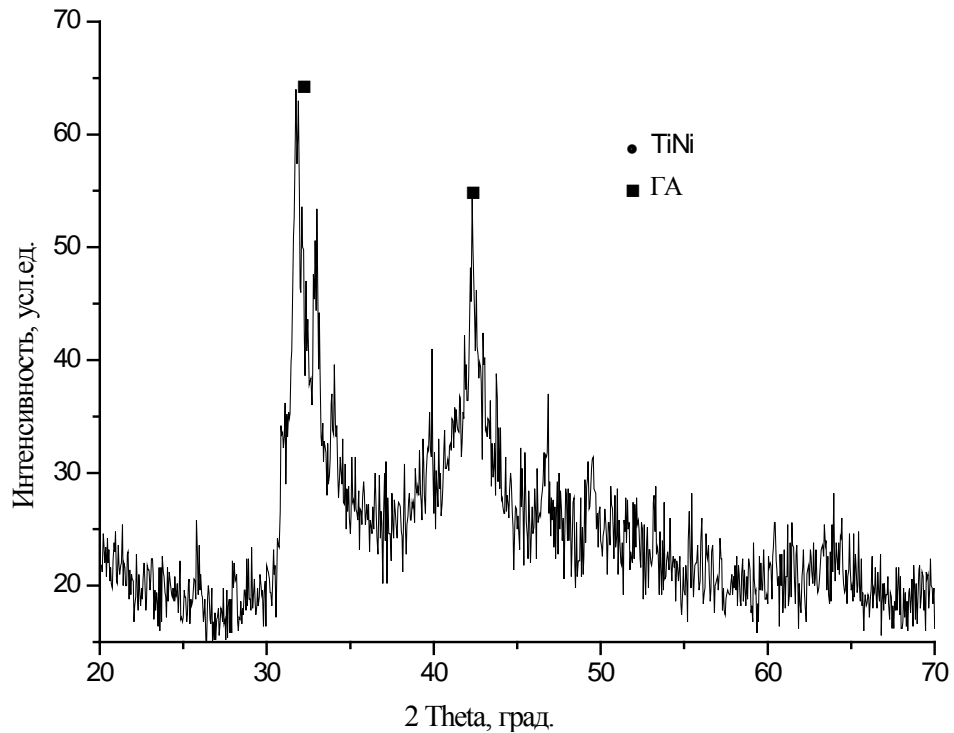


Рисунок 3.9 – Дифрактограмма порошковой смеси состава 70ГА+30TiNi (масс., %) , время МА – 30 мин.

Исследование профиля дифракционных максимумов ГА и механокомпози́тов разных процентных содержаний ГА и TiNi позволило рассчитать влияние времени МА на структурные характеристики гидроксиапатита – размеры области когерентного рассеивания (ОКР) и уровень микронапряжений в них. Установлено, что размеры кристаллитов ГА уменьшаются с увеличением времени МА с 168,580 нм до 31,115 нм (рисунок 3.10). Размеры кристаллитов механокомпози́тов состава: 50ГА +50 TiNi (масс., %) и 70ГА +30 TiNi (масс., %) так же уменьшаются.

Увеличение содержания в исходной порошковой смеси второго компонента TiNi влияет на размеры кристаллитов композита в сторону уменьшения (рисунок 3.10).

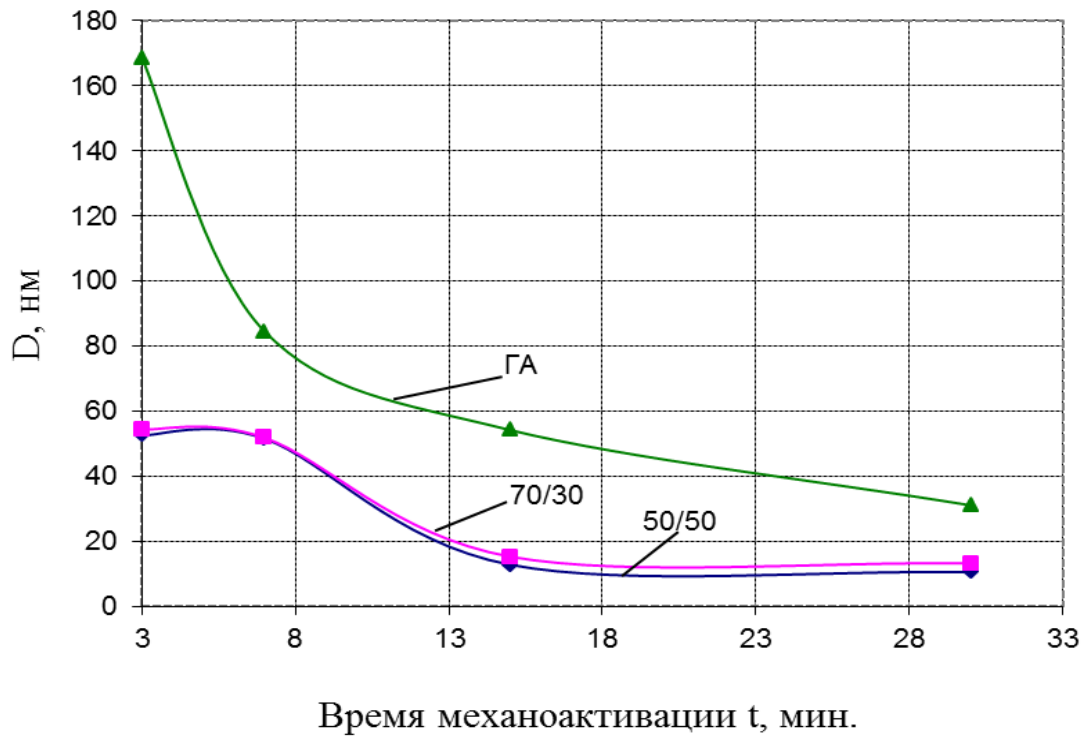


Рисунок 3.10 - Размеры ОКР чистого гидроксиапатита и механокомпозитов ГА-интерметаллид в разных соотношениях в зависимости от времени МА

Одновременно происходит рост напряженного состояния кристаллов решетки (рисунок 3.11), обусловленный возрастанием степени несовершенства структуры и увеличением протяженностей межзеренных границ и удельной поверхности частиц, где и концентрируются основные дефекты кристаллической структуры.



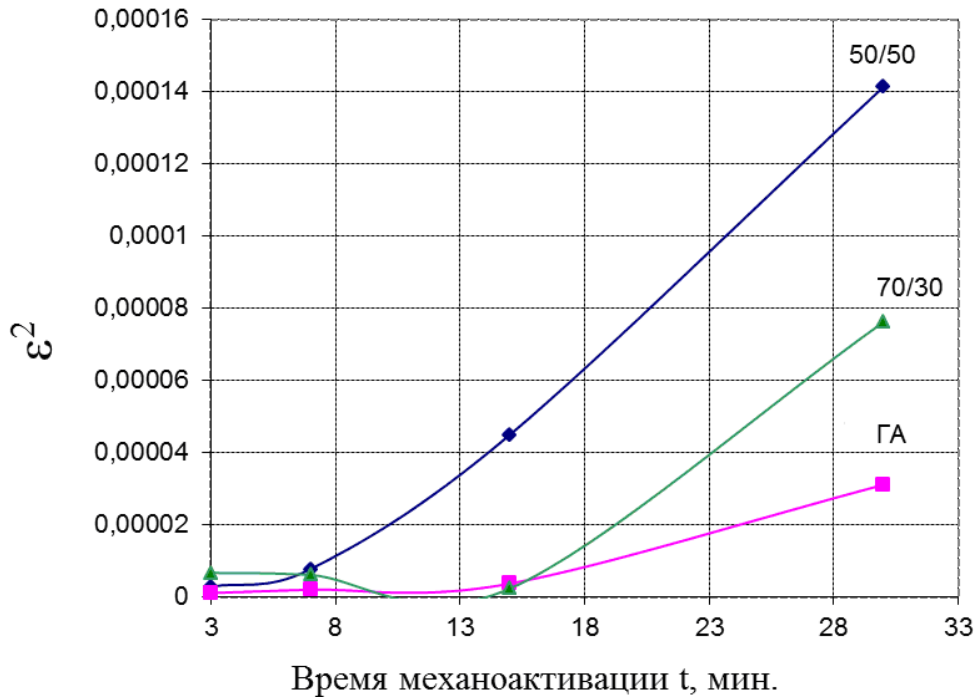
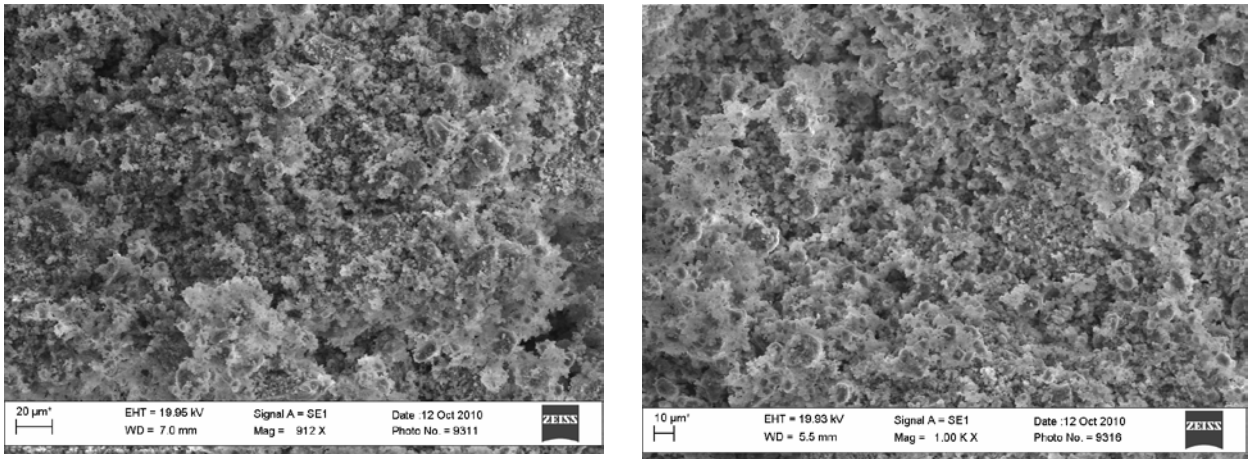


Рисунок 3.11 – Уровень микронапряжений чистого гидроксиапатита и механокомпозитов ГА-TiNi в разных соотношениях в зависимости от времени МА

Введенный в смесь инерметаллид TiNi на 20,533 нм уменьшает размер кристаллитов (при составе композита 50/50) и увеличивает степень микродеформаций с  $7,626 \cdot 10^{-5}$  (для чистого ГА) до  $1,4139 \cdot 10^{-4}$  (для состава композита 50ГА+50TiNi (масс., %)). Уровень напряжений при механоактивации для состава смеси 50ГА+50TiNi (масс., %) значительно выше, чем при соотношении компонентов 70ГА+30TiNi (масс., %).

Анализируя зависимости структурно-напряженного состояния композитов можно прийти к выводу о том, что после 15 мин. МА размер кристаллитов решетки механокомпозитов стабилизируется, а уровень микронапряжений продолжает расти. Поэтому наиболее оптимальным временем механоактивации исследуемых порошковых смесей будем считать время 15 мин.

При механоактивации ГА и NiTi разных процентных составов 3 мин. и 7 мин. происходит перемешивание и измельчение исходных порошковых компонентов до наноразмеров (рисунок 3.12). Частицы порошка равномерно распределены, формы частиц имеют сферическую форму и гладкую поверхность.

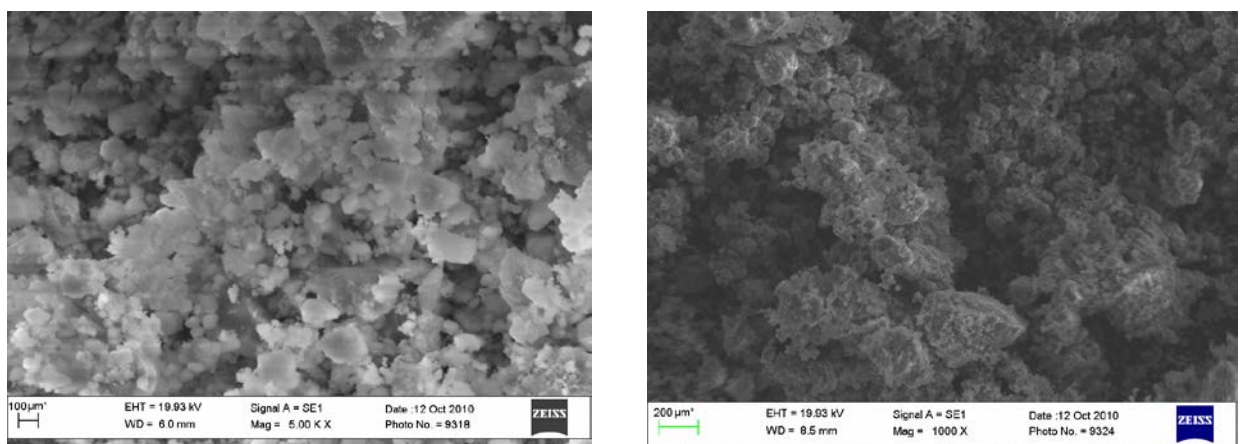


а)

б)

Рисунок 3.12 – Порошковая смесь ГА+TiNi при времени механоактивации 7 мин.: а) состав 50ГА+50TiNi (масс., %); б) 70ГА+30TiNi (масс., %).

При более длительной механоактивации (15 мин. и 30 мин.) продукт представляет собой механокомпозит ГА+TiNi, где частицы порошковой смеси конгломерируются в укрупненные образования. На рисунке 3.13 приведены РЭМ-изображения механокомпозитов 50ГА+50TiNi (масс.,%) при 15 и 30 мин. МА. Основная доля частиц попадает в диапазон 50-100 мкм (рис.3.14 а), средний размер частицы механокомпозита – 112,5 мкм. При 30 мин. МА происходит значительное укрупнение конгломератов (рис. 3.13 б), средний размер частиц составляет 196,4 мкм.(рис. 3.14 б).



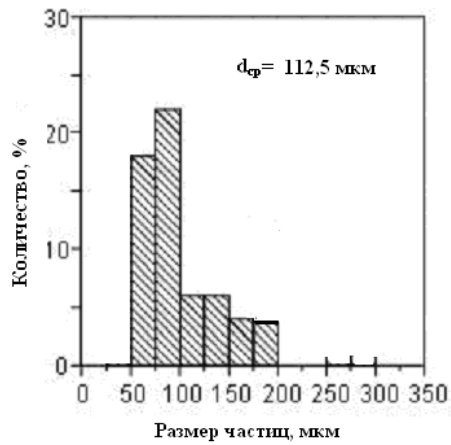
а)

б)

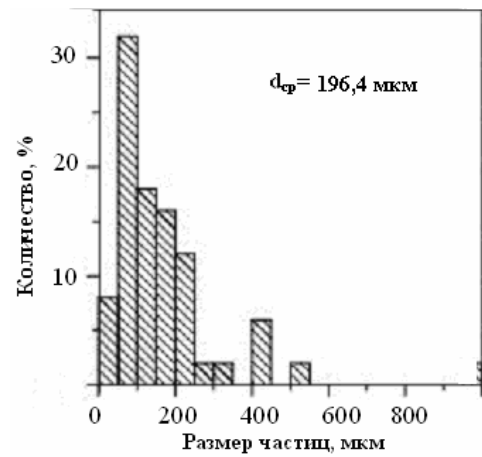
Рисунок 3.13 – РЭМ-изображения механоактивированной смеси ГА/TiNi:

а – 50ГА+50TiNi (масс.,%) время механоактивации – 15 мин,

б – 50ГА+50TiNi (масс.,%) время механоактивации – 30 мин.



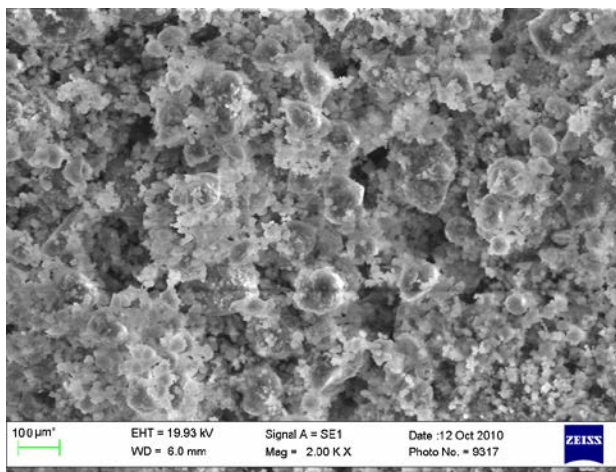
а)



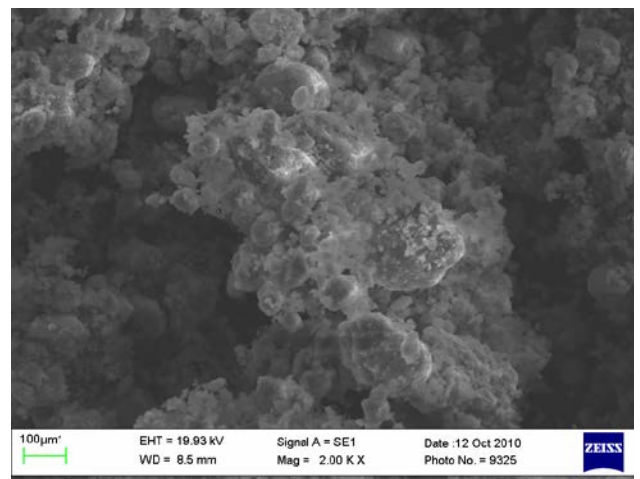
б)

Рисунок 3.14 – Гистограммы распределения частиц механокомпозита по размерам: а – 50ГА+50TiNi (масс.%,), время механоактивации – 15 мин, б – 50ГА+50TiNi (масс.%,), время механоактивации – 30 мин.

Ниже приведены микрофотографии механокомпозитов состава 70ГА+30TiNi (масс.%,) при 15 и 30 мин. МА. При 15 мин. МА частицы механокомпозита ГА и TiNi как и в предыдущем случае конгломерируются в укрупненные образования. Основная доля частиц попадает в диапазон 50-150 мкм (рис.3.15 а), средний размер частицы механокомпозита – 120,6 мкм (рисунок 3.16 б). При более длительном времени МА (30 мин.) происходит также укрупнение конгломератов (рис. 3.15 б), средний размер частиц составляет 203,3 мкм (рис. 3.16 б).



а)



б)

Рисунок 3.15 – РЭМ-изображения механоактивированной смеси ГА/TiNi а – 70ГА+30TiNi (масс.%,), время механоактивации – 15 мин, б – 70ГА+30TiNi (масс.%,), время механоактивации – 30 мин.

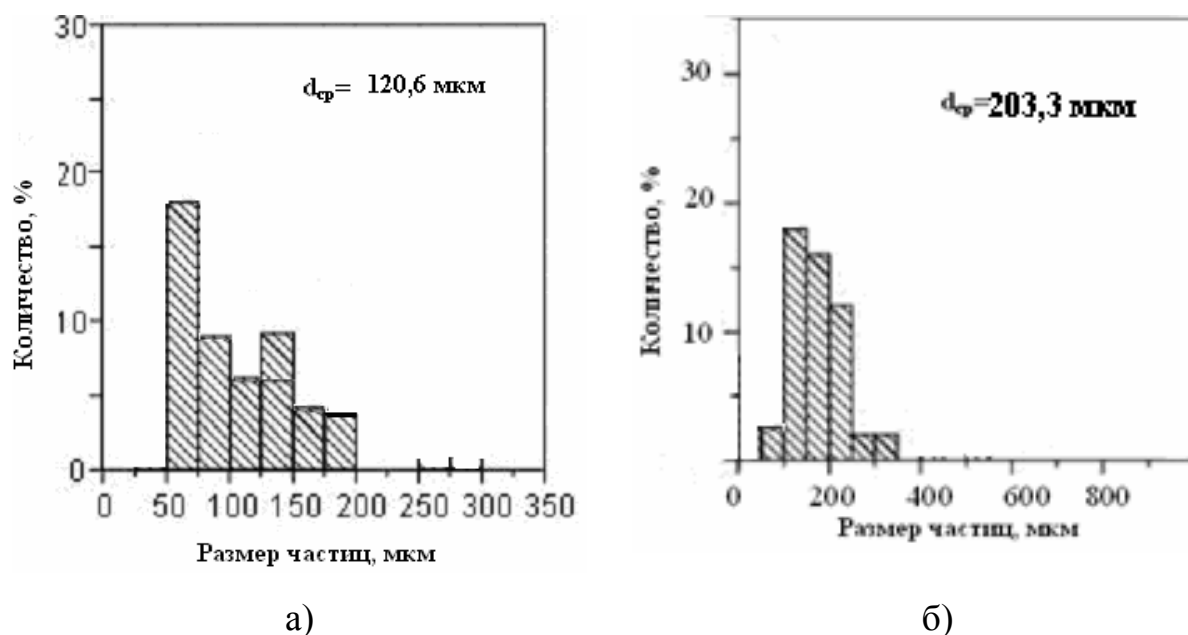


Рисунок 3.16 – Гистограммы распределения частиц механокомпозита по размерам: а – 70ГА+30TiNi (масс.,%), время механоктивации – 15 мин, б – 70ГА+30TiNi (масс.,%), время механоктивации – 30 мин.

Механокомпозиты столь больших размерных групп (более 200 мкм) при 30 мин МА не рекомендуется использовать в процессе детонационно-газового напыления по технологическим требованиям [83]. Поэтому наиболее рациональным временем МА смесей: 50ГА+50TiNi(масс., %) и 70ГА+30TiNi (масс.,%) перед детонационно-газовым напылением следует считать 15 минут.

## 3.2 Методика нанесения кальций-фосфатного покрытия детонационно-газовым способом

### 3.2.1 Определение оптимального соотношения газов в детонационно-газовой установке

Были проведены исследования по влиянию режимов напыления на толщину получаемого покрытия. Рекомендуемая толщина напыляемого покры-

тия, исходя из анализа литературных источников, составляет 70-120 мкм. Результаты исследований приведены в таблице 3.1.

В ходе эксперимента следующие параметры оставались неизменными:

- расход кислорода, показания ротаметра РМ4.0 70ед=70л/час
- число циклов напыления – 50 (регистрируется на блоке управления)

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

Соответствие расходам пропанобутановой смеси к скоростям детонационно-газового потока на срезе ствола определялось времяпролетной методикой с помощью датчиков ионизации: 50ед - 1100м/с, 65ед - 1600м/с. Время МА исследуемых смесей 15 мин.

Таблица 3.1 – Зависимость толщины покрытия от режима напыления и состава исходного порошка

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

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод что, для всех типов покрытий наиболее рациональный режим напыления по параметру толщины является режим №2, т.е. соотношение кислород-пропан-бутановая смесь - 70/65.

### 3.2.2 Определение оптимального расстояния от среза ствола до подложки

Для каждого из полученных оптимальных режимов напыления проведена серия экспериментов по определению оптимального расстояния от среза ствола до подложки.

Основываясь на опыте предыдущих экспериментов [143], было выбрано три значения расстояния от среза ствола до подложки 5см, 7см, 10см. Полученные данные приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

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

Из полученных экспериментальных данных видно, что оптимальным расстоянием от среза ствола до подложки для всех фракций является расстояние 7см.

На рис. 3.17 представлена технологическая схема получения композиционных детонационных покрытий на титановые импланты.

<b>Получение механокомпозита</b>
1. Время механоактивации композита 50ГА (% масс.)+50TiNi (% масс.) – 15 мин.
2. Сушка в муфеле при температуре 100-200 °С.
<b>Подготовка подложки ВТ 1.0:</b>
1. Обработка воздушно-абразивной смесью на пескоструйной установке, а затем химическое травление.
2. Обезжиривание и очистка в ультразвуковой ванне
<b>Детонационно-газовое напыление порошкового ГА-покрытия</b>
Частота циклов 4-5 Гц
Скорость относительного перемещения сопла примерно 50 мм./сек
- расход порошка – примерно 1.8 , кг/ч
- соотношение газов рабочих смесей кислород/пропан-бутан– 70/65.
- расстояние от среза ствола до подложки – 70 мм
- число циклов напыления – 100
<b>Контроль свойств полученной композиции « подложка-покрытие»:</b> фазовый состав, шероховатость, адгезия, пористость.

Рисунок 3.17 – Технологическая схема получения композиционных детонационных покрытий на титановые импланты

### 3.2.3 Зависимость толщины напыляемого слоя От количества циклов

При нанесении покрытий из порошка ГА и мехнокомпозитами составов: 50ГА+50TiNi (масс.,%) и 70ГА+30TiNi (масс.,%) на титановые образцы были выбраны оптимальные режимы в соответствии с ранее проведенными исследованиями. Рекомендуемая толщина напыляемого слоя - 150 мкм [143].

При напыления образцов применялась методика замеров толщины напыляемого слоя через 50 циклов на каждый образец. Напыление заканчивалось при достижении напыляемого слоя заданной величины 100 - 150 мкм. Результаты исследования отражены на графике (рисунок 3.18).

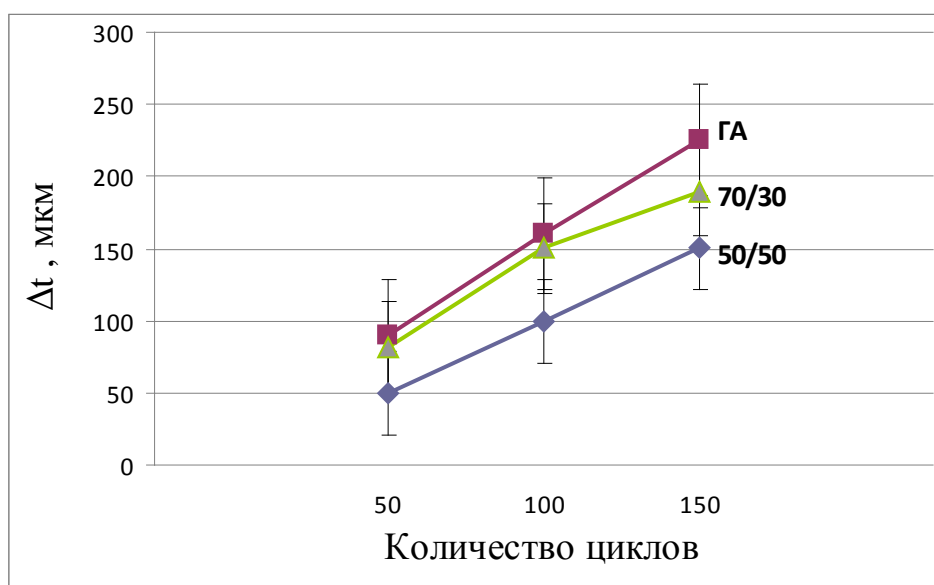


Рисунок 3.18 – Зависимость толщины напыляемого слоя от количества циклов для: □ – порошок ГА; ◇ - композит состава 70/30; Δ - композит состава 50/50

При напылении частиц порошка гидроксиапатита кальция при 100 выстрелах установки - толщина покрытия достигала 160 мкм, для механокомпозита состава 70ГА+30TiNi (масс., %)- 153 мкм, аналогичное покрытие состава 50ГА+50TiNi (масс., %) – 150 мкм. В результате эксперимента была



получена зависимость толщины напыляемого слоя от количества циклов для всех исследованных групп порошка.

### **3.2.4 Экспериментальное определение скорости напыления детонационно-газового потока частиц механокомпозита**

Высокие давления возникают при процессе детонации в камере установки «Катунь-М», химическая реакция между рабочими газами и кислородом сопровождается взрывчатым превращением и образованием большого количества газообразных продуктов взрыва. Газы находятся в момент взрыва в сжатом состоянии. Процесс расширения продуктов детонации осуществляется очень быстро, переходя из потенциальной энергии взрывчатых веществ в механическую работу или кинетическую энергию движущихся газов.

Контроль процесса напыления покрытий на установке ДГН «Катунь М», осуществлялся с применением цифровой быстродействующей системы ввода изображений, которая предусматривает применение разных объективов и установку светофильтров. Приведенные ниже экспериментальные изображения получены с использованием объектива Индустар-61Л/3-МС.

Зная масштаб изображения, по длине треков частиц и времени экспозиции  $T_{\text{нак}}=160$  мкс определялась скорость частиц в потоке, которая составила 400 м/с для времени  $T=1-5$  мс, через каждые 500 мкс. На рисунке 3.19 приводится пример изображения треков частиц потока 50ГА+50TiNi (масс., %) с рассчитанной скоростью (Приложение).

Рассчитав длину трека, в данной работе предполагается, что трек остается от одной частицы. Толщина некоторых треков на изображении больше диаметра частиц напыляемого композиционного порошка. Это объясняется параллаксом оптической системы камеры. Некоторые треки имеют периодически повторяющиеся пульсации яркости, что объясняется

вращением частиц вокруг своей оси, параллельной оси потока, обусловленное форм-фактором частиц.

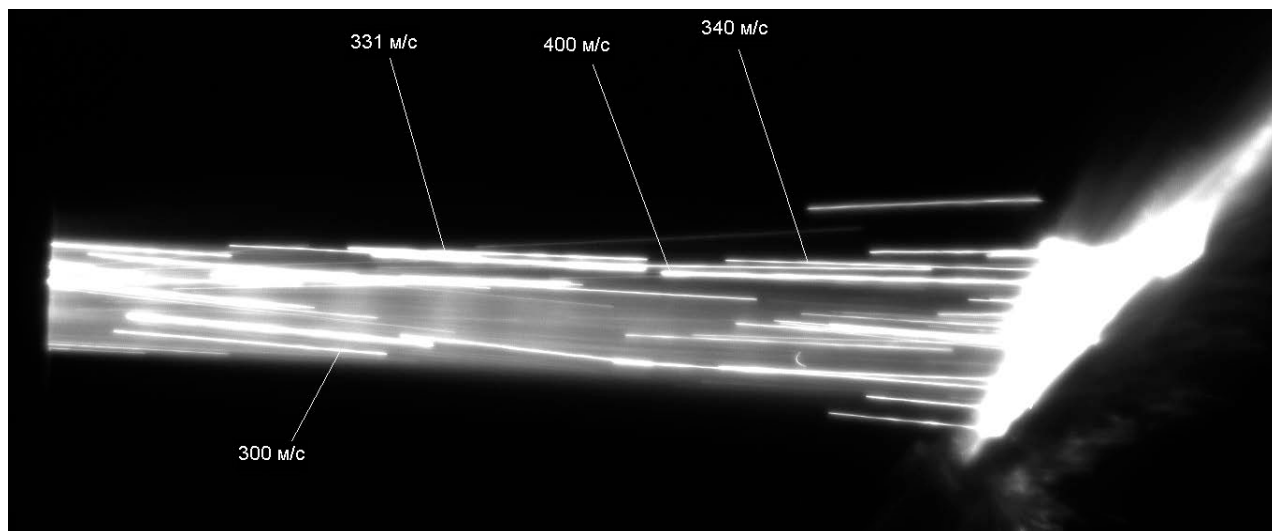
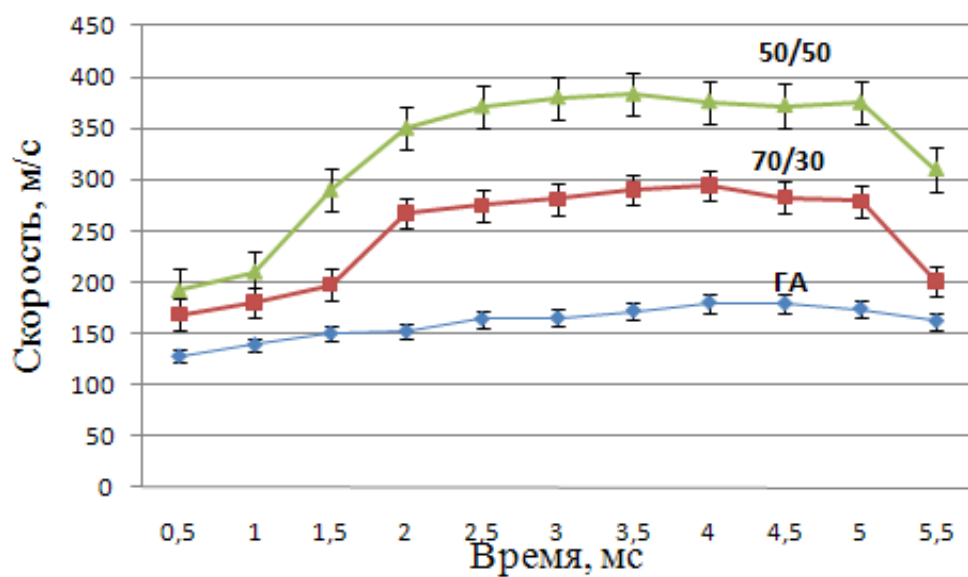


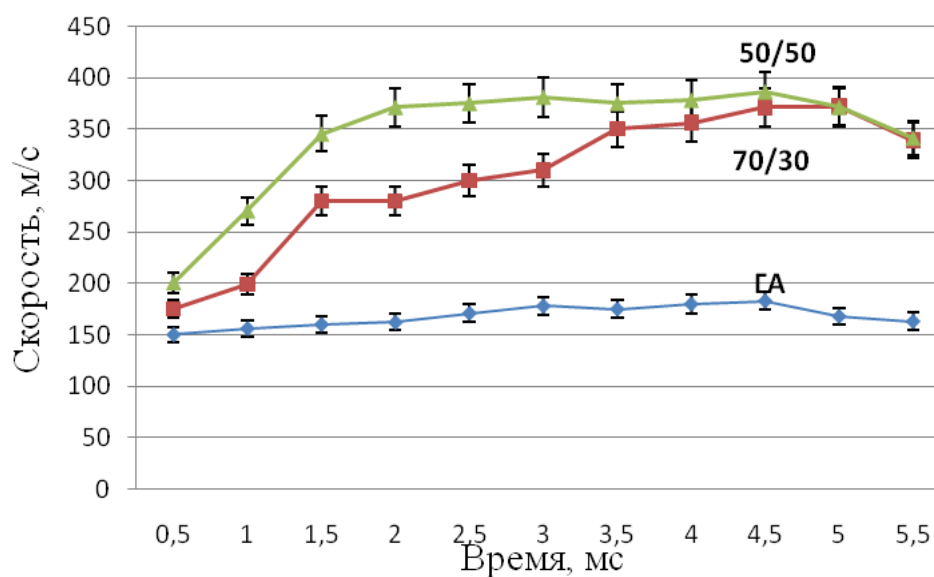
Рисунок 3.19 - Изображения треков частиц 50ГА+50ТiNi (масс.,%)  
( $T_{\text{нак}}=160$  мкс,  $T_k=5$  мс)

На рисунке 3.20 приведены значения средней скорости частиц механокомпозита в потоке ДГН по времени цикла напыления для режимов: кислород/пропан 70/50 и кислород/пропан 70/65. Каждая точка рассчитывалась как среднее значение по трем – пяти трекам на изображении.

Из графика (рис. 3.20 а) видно, что в начале цикла напыления скорости механокомпозитов возрастают до 180-200 м/с при  $T_k=1$  мс для разных соотношений рабочих газов. При  $T_k$  от 2 до 4,5 мс имеют значения в пределах 250-380 м/с и после  $T_k=4,5$  мс в конце цикла напыления – убывают.



а)



б)

Рисунок 3.20 - Экспериментальные значения скоростей частиц в потоке ДГН:

а – при режиме напыления кислород/пропан 70/50;

б - при режиме напыления кислород/пропан 70/65

Основной вклад в яркость изображения детонационно-газового потока вносят светящиеся частицы. Поэтому, о яркости изображения можно судить по количеству частиц в выбранном сечении потока.

Погрешность определения длины трека зависит от кратности увеличения оптической системы и погрешности расчета длины по пикселям. Для используемого объектива Индустар-61Л/3-МС и расстояния до импульсного дисперсного потока 1 м, масштаб изображения составлял  $69 \pm 4$  пикселя на 0,01 м изображения с 8 % относительной погрешностью.

При проведении экспериментов по регистрации скорости частиц в потоке ДГН на установке «Катунь М» устанавливались параметры, приведенные в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Параметры установки ДГН «Катунь М»

Количество циклов	50-100
Горючее	133
Вибратор	135
Порошок начало	90
Конец	120
Искра	149
Соотношение Пропан-бутан к кислороду	70/50(65)

Измерения скоростей от соотношения рабочих газов в детонационно-газовой установке для каждой группы композитов приведены в приложении.

### 3.2.5 Зависимость скорости частиц от состава напыляемого механокомпозита и соотношения реагирующих газов

По результатам обработки экспериментальных данных получена зависимость скорости частиц детонационного потока от напыляемого материала частиц и соотношения рабочих газов (рисунок 3.21). Средняя скорость частиц механокомпозита ГА+TiNi на наиболее рациональном режиме напыления (кислород 70 ед., пропан 65 ед.) составила:

- 341,4 м/с для состава 50ГА+50TiNi (масс., %);
- 304,0 м/с для состава 70ГА+30TiNi(масс., %).

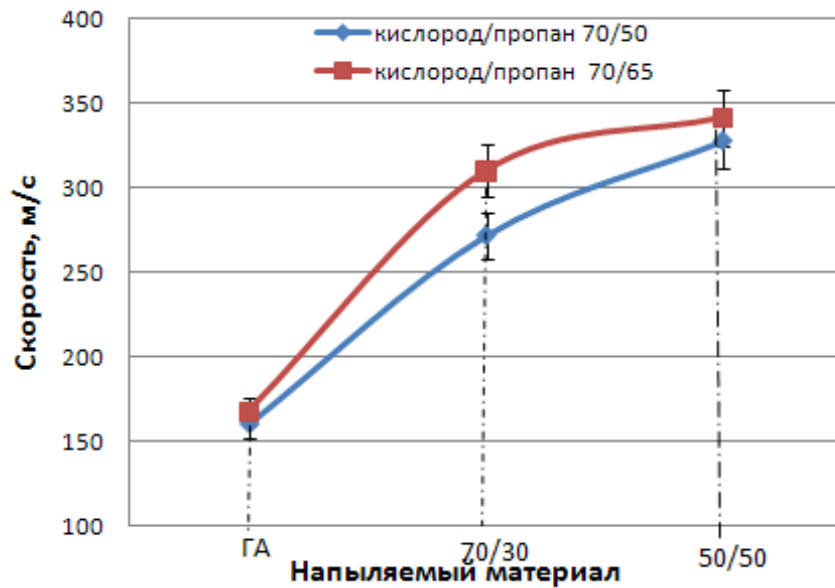


Рисунок 3.21 - Зависимость скорости частиц от состава напыляемого механокомпозиита и соотношения реагирующих газов

Из графика (рисунок 3.21) видно, что наиболее рациональным соотношением рабочих газов для всех групп исследуемого состава порошковой смеси является кислород-пропан 70/65, так как скорость полета частиц в ДГН потоке более высокая.

### Выводы к разделу 3

1. Получены механококкомпози́ты состава 50 ГА (масс., %) + 50 TiNi (масс., %), и 70ГА (масс., %) + 30TiNi (масс., %). Формы частиц компози́тов имеют сферическую форму и гладкую поверхность. Оптимальное время механоактивации – 15 минут. Дополнительные соединения в механоактивированном компози́те в процессе размола не образуются.

2. Установлена зависимость величины микронапряжений, изменение кристаллитов в решетке компози́та от процентного содержания интерметаллида и времени активации компонентов. При изменении времени механической активации в интервале от 3 до 30 минут выяснено, что до 15 мин предварительной активации, происходит рост напряженного состояния механокомпозитов, размеры кристаллитов компози́та уменьшаются. После 15 мин. МА размер кристаллитов решетки механокомпозитов стабилизируется, а уровень микронапряжений продолжает расти.

3. Выявлена зависимость скорости частиц детонационного потока от состава напыляемого механокомпозита и соотношения реагирующих газов. Определены экспериментальные значения скоростей частиц компози́та разных процентных составов в потоке детонационно-газового напыления. Средняя скорость частиц компози́та на наиболее рациональном режиме напыления составила 341,4 м/с для состава 50ГА+50TiNi (масс., %) и 304,0 м/с для состава 70ГА+30TiNi (масс., %).

4. Получена зависимость толщины напыляемого слоя от количества циклов для всех исследованных групп порошка. Определены оптимальное соотношение рабочих газов кислород/пропан-бутан – 70/65 и оптимальная дистанция напыления механокомпозитов (расстояние от среза ствола до подложки) – 70 мм.

## **ГЛАВА 4 Исследование морфологии, микроструктуры, фазового состава и механических свойств покрытий на титановых подложках, полученных методом детонационно-газового напыления**

### **4.1 Исследование морфологии и шероховатости покрытия**

Морфология покрытий и их шероховатость играют важную роль при формировании покрытий медицинского назначения. Согласно [70-71] оптимальным являются 4-5 класс шероховатости (ГОСТ 2789-73) [144], что позволяет в условиях специфического микроокружения позволяет родоначальным стромальным клеткам дифференцироваться в соединительную и жировую ткани. Известно, что на успех остеоинтеграции также влияет пористая структура, которая способствует интенсивному врастанию костной ткани в поверхность имплантата, что обеспечивает его надежную фиксацию [72-74]. Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что на успех остеоинтеграции также влияет и фазовый состав покрытий. Наличие резорбируемых кальций-фосфатных соединений инициирует рост костной ткани, что ускоряет процесс остеоинтеграции. Несмотря на многочисленные исследования в этой области, на сегодня нет четкого представления о том, какими параметрами должна обладать идеальная поверхность имплантата. Поэтому при разработке новых покрытий необходима их полная аттестация (исследования морфологии, шероховатости, фазового состава, адгезионной прочности и т.д.). Это позволит выявить влияние указанных параметров разрабатываемых покрытий на биологические свойства и установить механизмы успешной остеоинтеграции костной ткани.

На рисунке 4.1 приведены РЭМ-изображения покрытий на основе механокомпозитов состава  $\text{ГА}+\text{TiNi}$ , нанесенного детонационно-газовым методом.

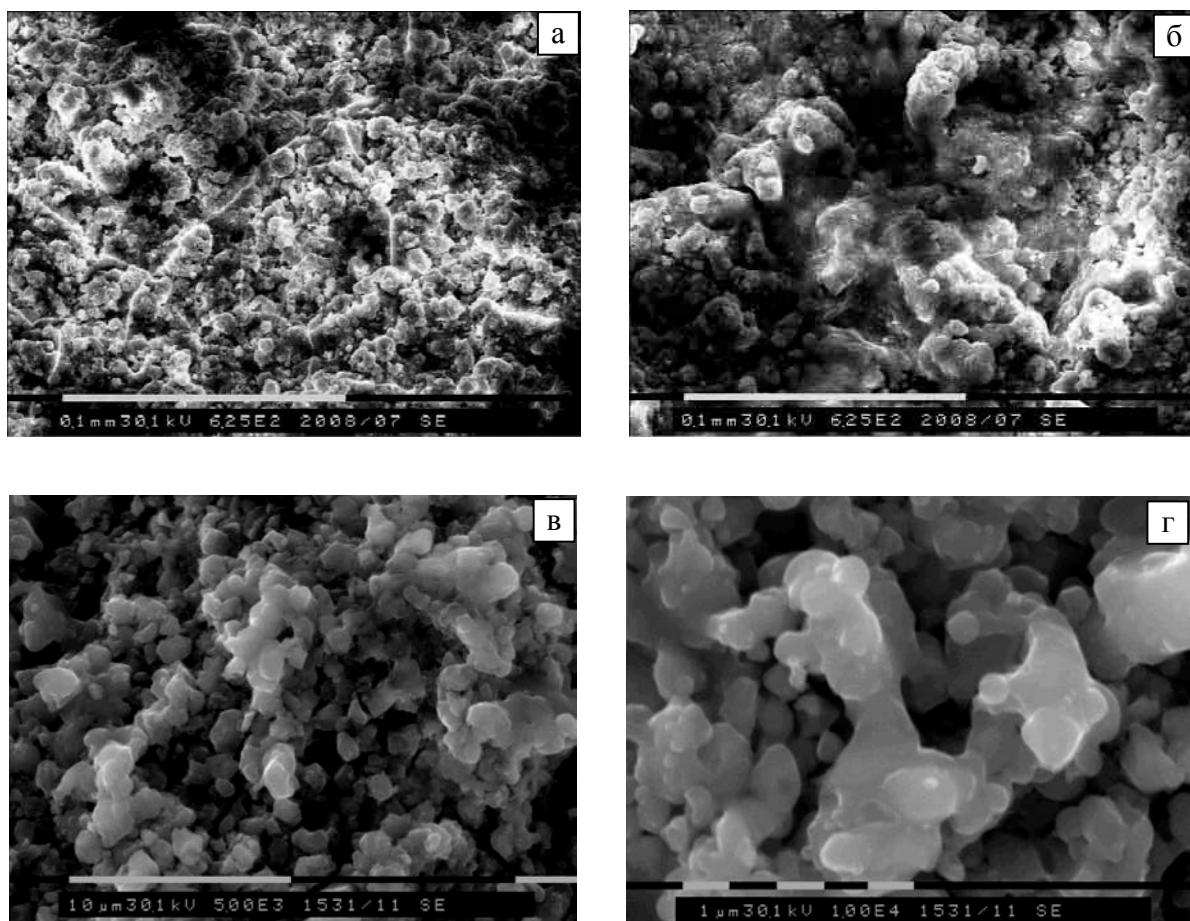
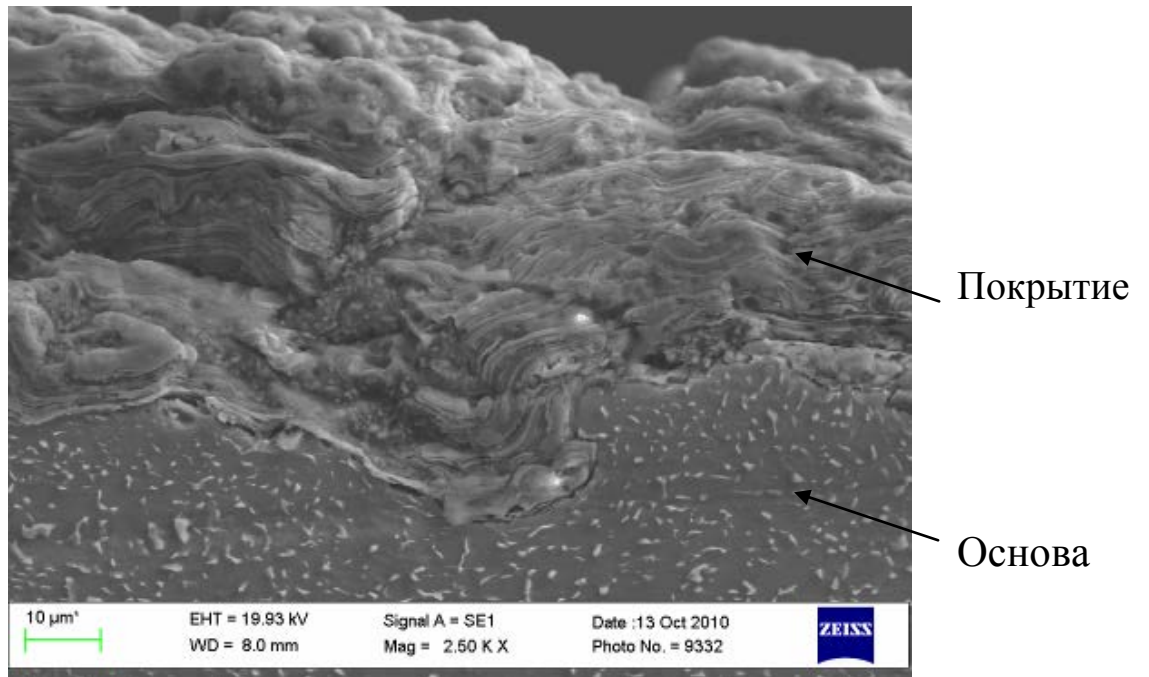


Рисунок 4.1 - РЭМ-изображение покрытия на основе композита ГА+TiNi, нанесенного детонационно-газовым методом:  
 а, в – 50ГА+50TiNi(масс., %); б, г – 70ГА+30TiNi(масс., %)

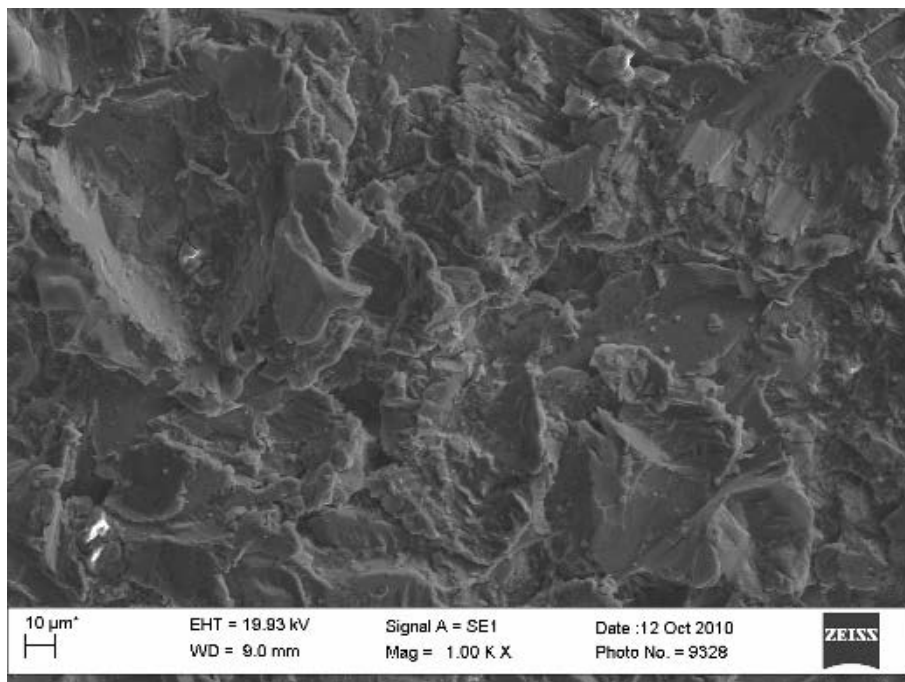
Видно, что покрытия, имеют ярко выраженный рельеф. Покрытия состоят из частиц гидроксиапатита и интерметалида (рис.4.1 в, г), которые в некоторых случаях под воздействием детонационного потока оплавляются (рисунок 4.1 г). Покрытия содержат поры, которые формируются при оплавлении частиц (рисунок 4.1 г).

Для оценки структуры поверхности композиционных покрытий разных процентных составов проведена растровая электронная микроскопия (рисунки 4.2-4.3). При разном процентном содержании никелида титана можно наблюдать одинаковый характер границы раздела «покрытие – подложка», размер пор от 2 до 16 мкм, наличие дендритных структур из неоплавленных частиц. Рельеф поверхностей имеет волнистый характер и состоит из гребней и углублений размером до 50 мкм. Можно предположить, что такой рельеф покрытия будет способствовать активной роли имплантата в процессе костнообразования.





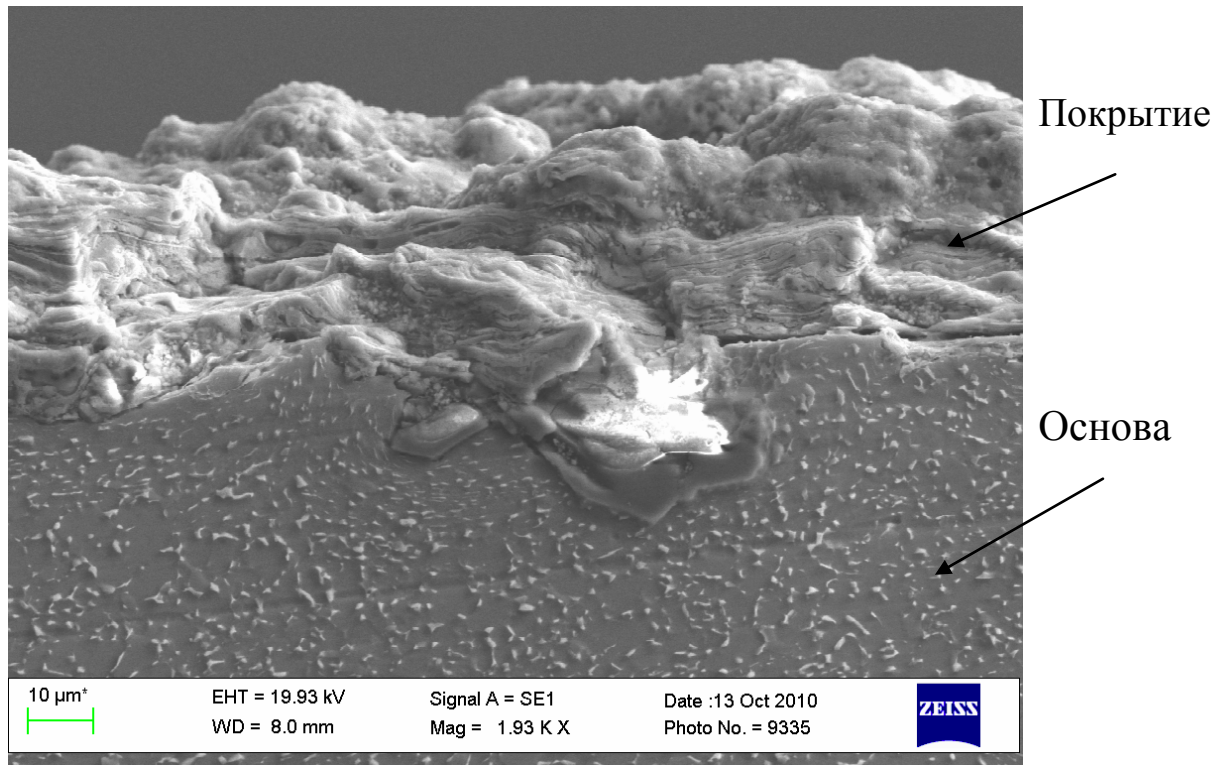
а)



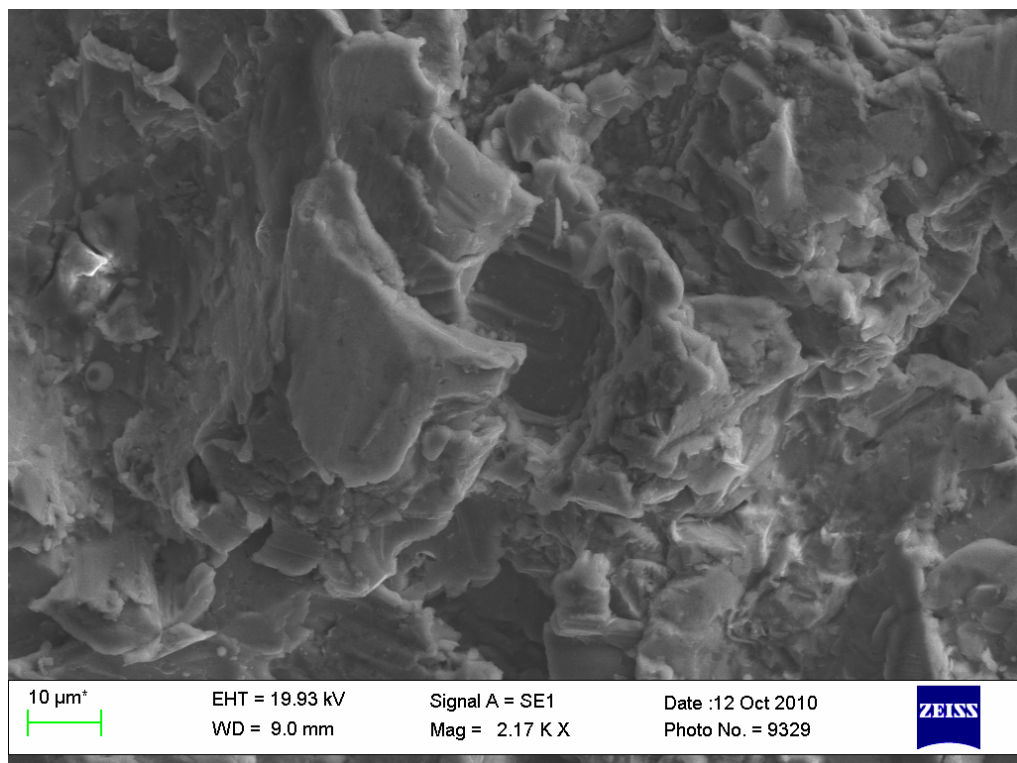
б)

Рисунок 4.2 - Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности композиционного детонационного покрытия состава 50ГА+50TiNi (масс., %), время механоактивации 15 мин.:

а – поперечное сечение, б – поверхность покрытия



а)



б)

Рисунок 4.3 - Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности композиционного детонационного покрытия состава 70ГА+30TiNi (масс., %), время механоактивации 15 мин:  
 а – поперечное сечение, б – поверхность покрытия

## Формирование поверхностного рельефа основы из титана ВТ-1.0 методами механической и химической обработок

Исследования морфологии поверхности после пескоструйной обработки методом растровой электронной микроскопии показали, что поверхность имеет ярковыраженный рельеф (рисунок 4.4 а). Глубина впадин рельефа зависит от вида абразивного материала и размера его зерна. При этом в случае использования *корундового шлифпорошка* шероховатость поверхности титана оказывается следующей:  $Ra < 1$  мкм (7 класс по ГОСТ 2789-73) [144] и  $1,6 \text{ мкм} < Ra < 2,5 \text{ мкм}$  (6 класс) соответственно. Применение в качестве абразивного материала *шлифзерно* корунда позволяет повысить шероховатость поверхности до  $Ra > 2,5$  мкм (5 класс), тем самым получить оптимальную шероховатость.

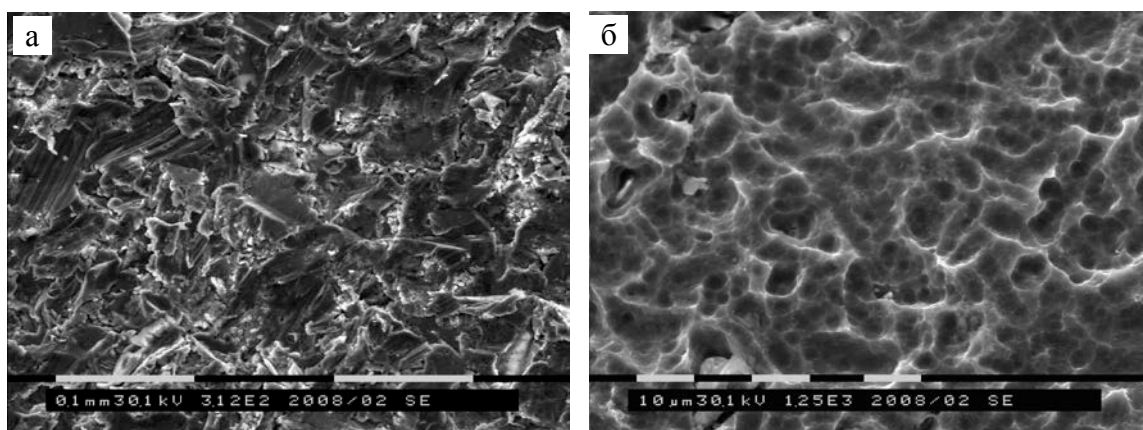


Рисунок 4.4 - РЭМ- изображения поверхности титана

а – после пескоструйной обработки абразивным материалом (корунд),

б - после последующего кислотного травления

Следующим этапом подготовки поверхности было химическое протравливание в кислотном травителе на основе соляной и серной кислоты, которое позволило очистить поверхность и сформировать высокопористую структуру (30-50%) с размерами пор 2-5 мкм (рисунок 4.4 б).

Исследования шероховатости покрытий, нанесенных детонационно-газовым методом, показало, что предварительная пескоструйная обработка влияет на параметр шероховатости и составляет 3,5 мкм при напылении частиц мехнокомпозита на основе композиционного материала состава 50 ГА +50 TiNi без пескоструйной обработки. Для покрытия состава 70ГА +30 TiNi без пескоструйной обработки - шероховатость равна 3,95 мкм. Исследования размера шероховатости покрытий, нанесенных детонационно-газовым методом с предварительной обработкой титановой основы, показало рост значений шероховатости до 4,72 мкм (5 класс) для покрытия из 50ГА+50TiNi и 5,10 мкм - для покрытия состава 70ГА +30 TiNi (5 класс). При напылении чистого гидроксиапатита кальция с предварительной обработкой поверхности шероховатость достигает 6, 24 мкм, что соответствует 4 классу.

Ниже приведены результаты исследований покрытий на шероховатость (рисунок 4.5).

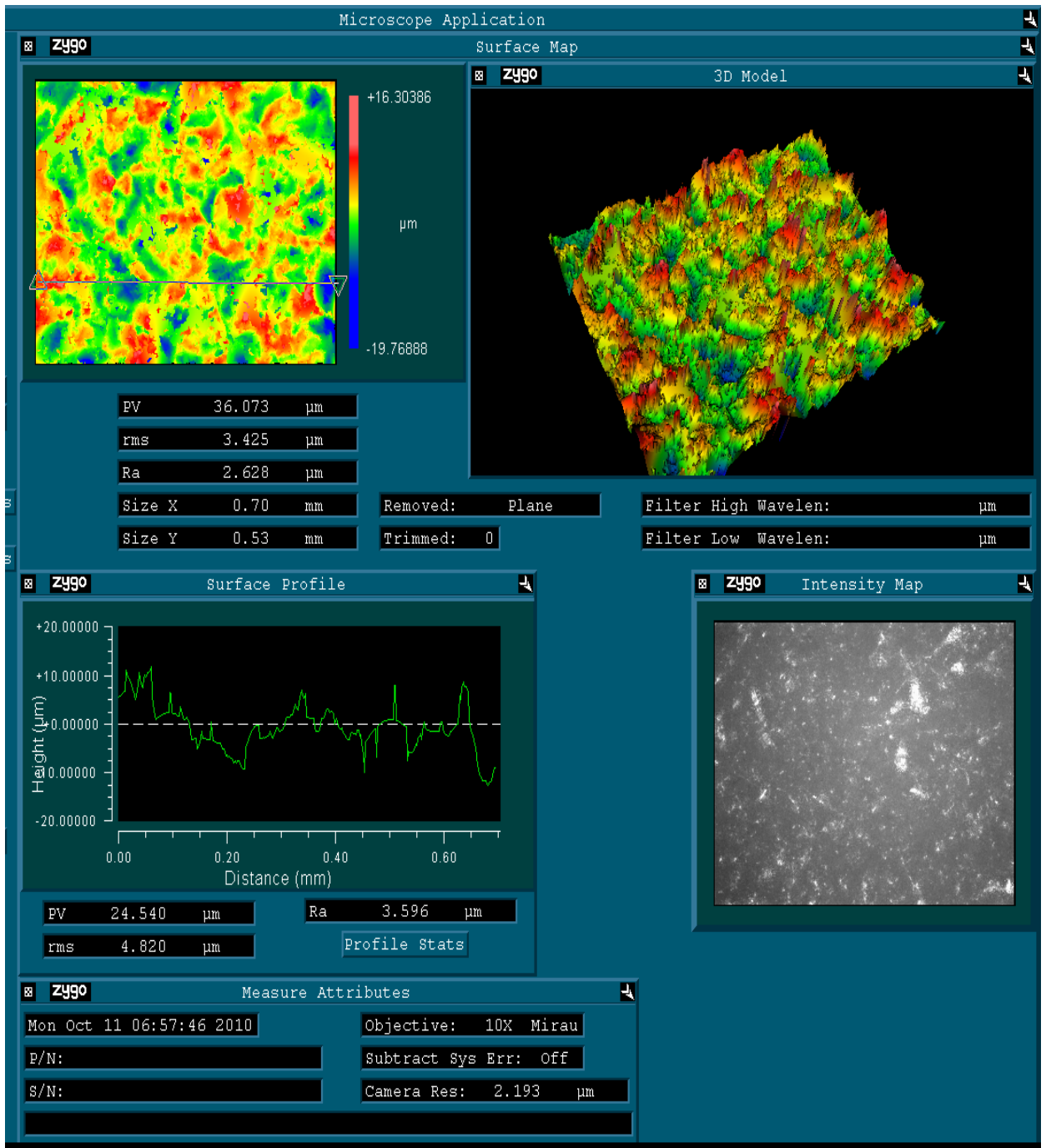


Рисунок 4.5 - Профиль шероховатости поверхности покрытия при напылении частиц механокомпозита состава 50ГА+50 TiNi(масс., %)

По результатам измерения шероховатости поверхности композиционных покрытий (рисунок 4.5) была построена 3D - модель микрорельефа полученного покрытия (рисунок 4.6).

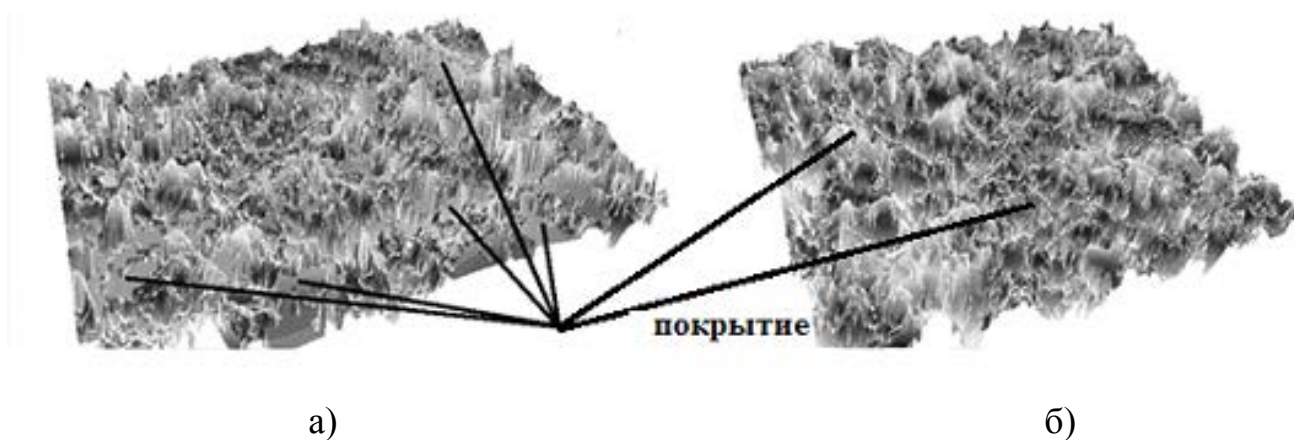


Рисунок 4.6 - 3D-изображения поверхности детонационного покрытия:

а – 50ГА+50TiNi (масс.,%); б - 70ГА+30TiNi(масс., %)

На модели полученного детонационного композиционного покрытия четко прослеживаются гребни и впадины, что подтверждается результатами растровой электронной микроскопии, рассмотренными выше.

#### 4.2 Определение пористости детонационного покрытия

Пористость одна из важнейших характеристик газотермических покрытий как конкретная физическая величина пористость является отношением объема пор в напыленном слое к общему объему покрытия. Общепринятой методикой определения пористости является методика гидростатического взвешивания (ГОСТ 18898-73), но данный способ не обеспечивает требуемой точности.

В диссертационной работе была использована методика компьютерной обработки электронно-микроскопических изображений покрытий (с использованием программ анализа видеоизображений «ВидеоТест-Мастер 5.2») с измерением площади пор и вычисления пористости по формуле:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n S_{i \text{ пор}}}{S_{\text{общ.}}} \quad (3.1)$$

где  $\sum_{i=1}^n S_{i \text{ пор}}$  - суммарная площадь пор на фиксированной поверхности

шлифа,  $S_{\text{общ.}}$  - площадь контролируемой поверхности шлифа.

Расчет пористости покрытий осуществляется поэтапно:

- на полученном изображении по яркости автоматически выделяются темные поры;
- при необходимости производится дополнительная подготовка к измерениям: удаление с изображения небольших посторонних деталей, сглаживание границ, заполнение пустот, автоматическое разделение контактирующих объектов;
- автоматические измерения выделенных пор производятся по набору параметров, характеризующих их размеры и форму. Пользователь сам определяет, какие параметры будут измеряться в методике;
- по результатам измерений производится классификация объектов по параметру "средняя хорда", строится гистограмма распределения, рассчитываются статистические параметры выборки и стереологические параметры (стереологические параметры – параметры пространственной структуры трехмерных объектов, рассчитанные по их двумерному (плоскому) изображению) порового пространства (рисунок 4.7).

Оценка порового пространства покрытий путем измерения плоскостных параметров пор и расчета стереологических параметров структуры.

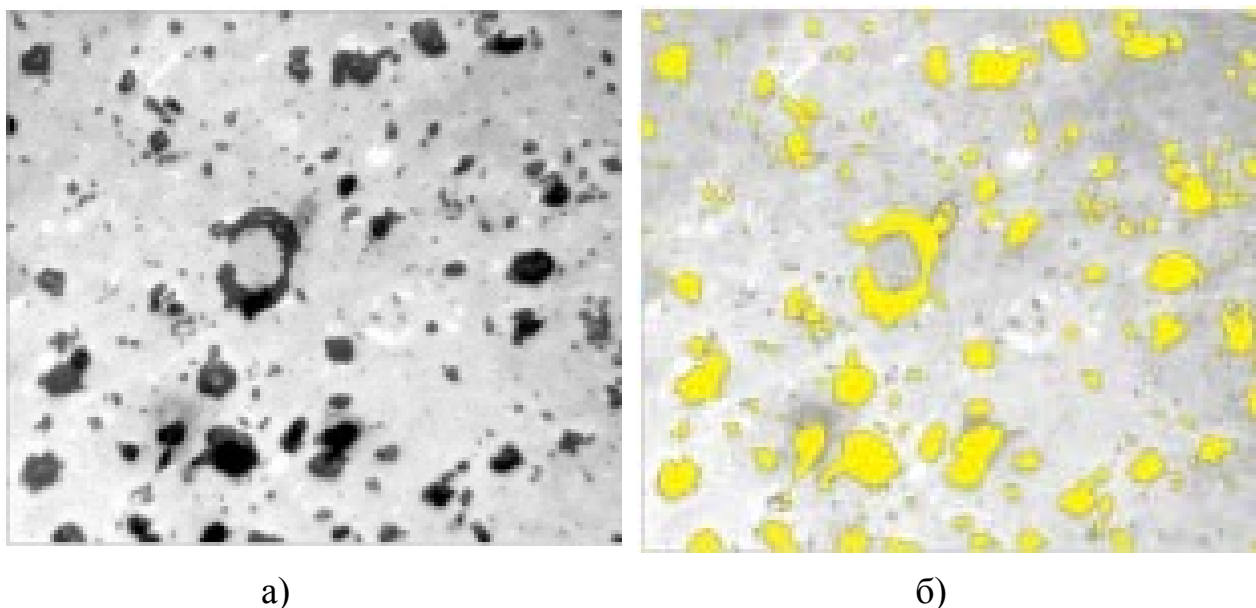


Рисунок 4.7- Детонационное покрытие на основе гидроксиапатита на титановой основе с порами

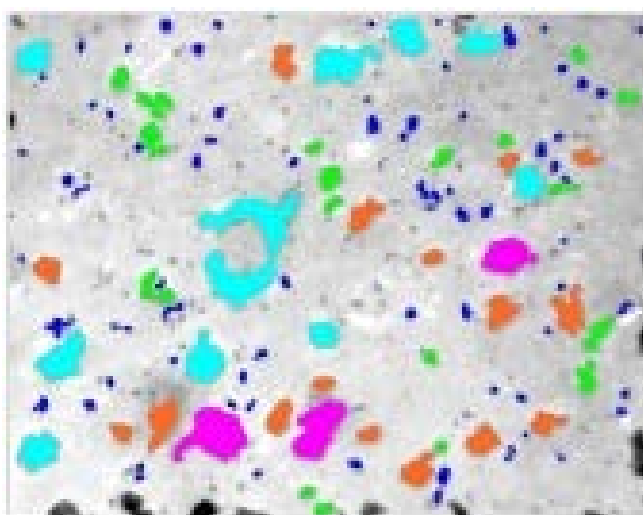


Рисунок 4.8- Поры, классифицированные по параметру средняя хорда.

Было проанализировано 13 полей зрения для каждого вида покрытия, по которым рассчитаны средние значения доли пор (5.62%) и средний размер поры (3.52 %) (рисунок 4.8). По результатам измерений были подсчитана пористость напыленных покрытий (таблица 4.1).



Таблица 4.1 Пористость кальций-фосфатных детонационных покрытий

Кальций-фосфатное покрытие	Пористость, %	Ra, мкм
Покрытие ГА	52	6,24 (4 класс)
Композиционное покрытие состава: 70ГА+30TiNi (масс.,%)	46	5,10 (5 класс)
Композиционное покрытие состава: 50ГА+50TiNi (масс.,%)	38	4,72(5 класс)

В результате экспериментальных исследований пористости композиционных покрытий был определен размер пор от 2 мкм до 16 мкм для составов 50ГА+50TiNi (масс.,%) и 70ГА+30TiNi (масс.,%).

### 4.3 Исследование фазового состава покрытия

Как отмечалось, на рост костной ткани при остеоинтеграции имплантатов существенное влияние оказывает фазовый состав покрытий. Благодаря приближению фазово-структурного состояния получаемого покрытия и его свойств к параметрам костной ткани происходит улучшение совместимости имплантатов. Фазовое состояние биопокрытий костных имплантатов обуславливает так же характер их физико-химических и механических свойств [145].

Ниже приведены рентгенограммы покрытия из чистого гидроксиапатита (рисунок 4.10) и композиционного покрытия состава ГА+TiNi (рисунок 4.11), нанесенных методом детонационно-газового напыления.

Дифрактограммы, снятые от порошка ГА (рисунок 4.9) и покрытия из него (рис. 4.10) практически идентичны, за исключением разницы интенсивностей некоторых дифракционных максимумов. Видно, что в покрытии (рис. 4.10) из чистого ГА не выявлено других линий помимо основной фазы гидроксиапатита, что указывает на его однородность.

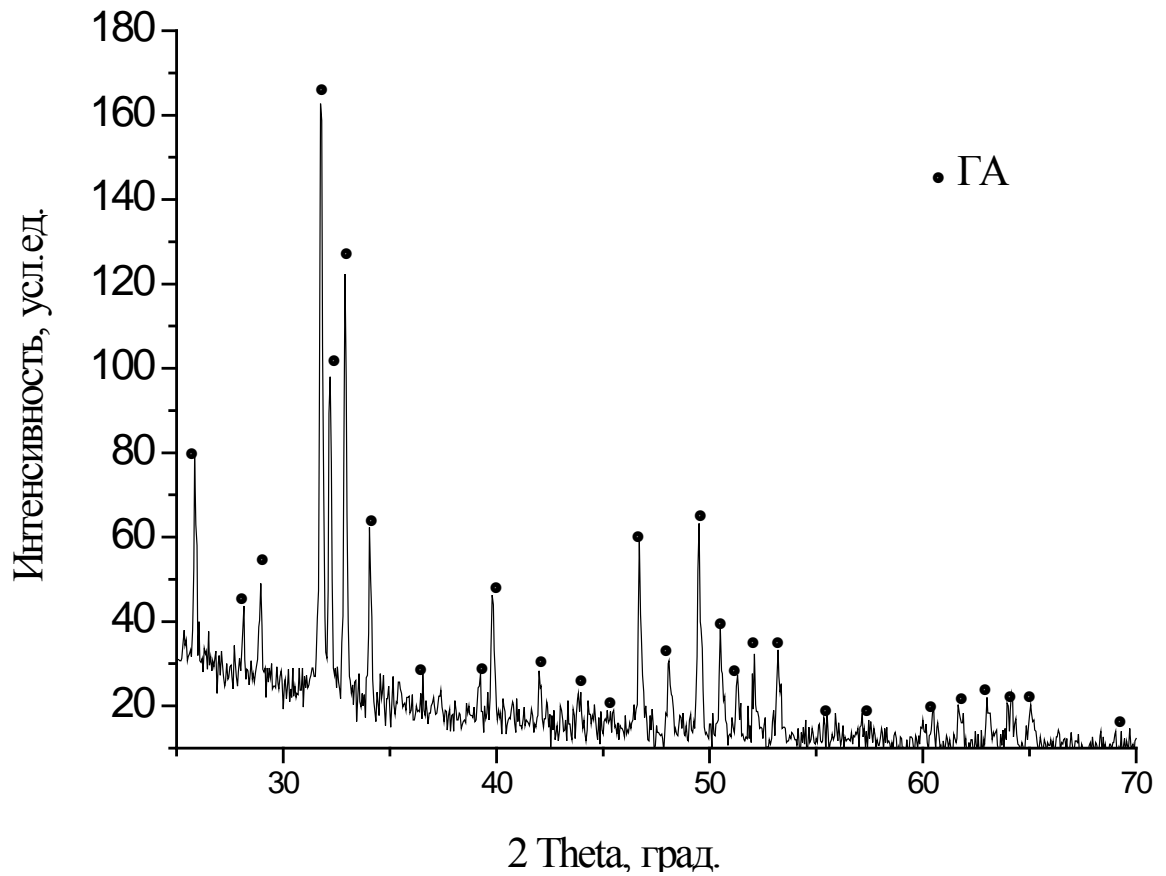


Рисунок 4.9 - Рентгенограмма порошка чистого гидроксиапатита кальция

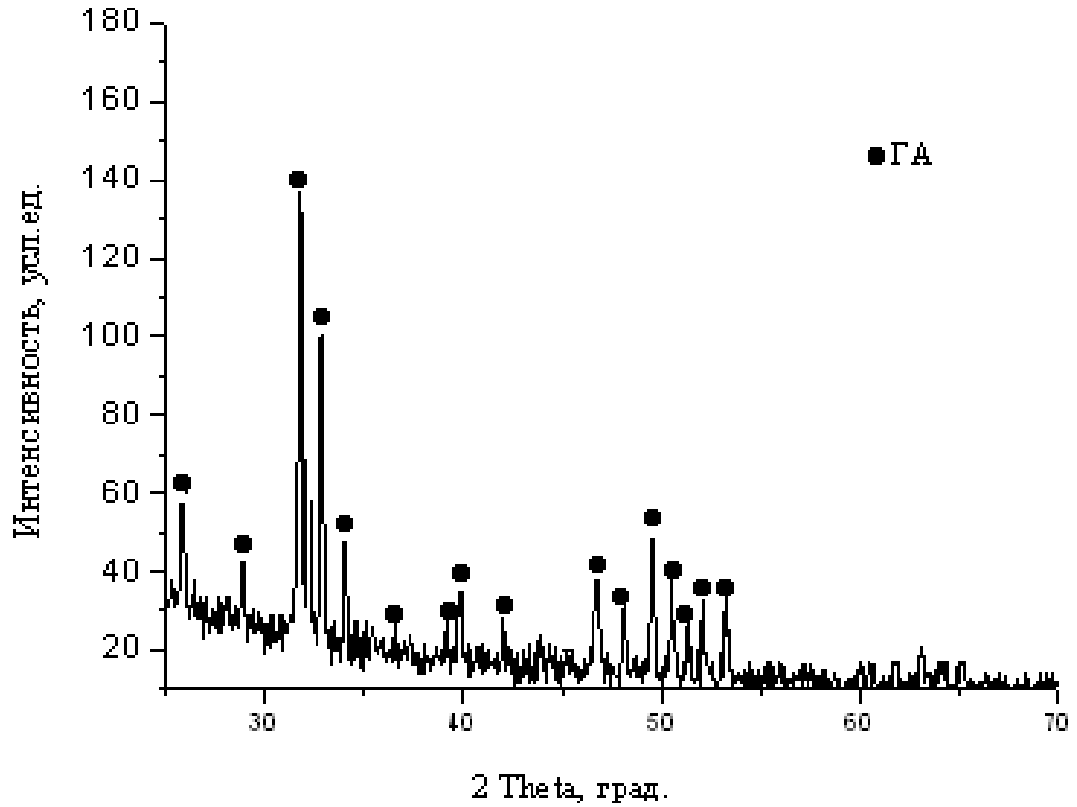
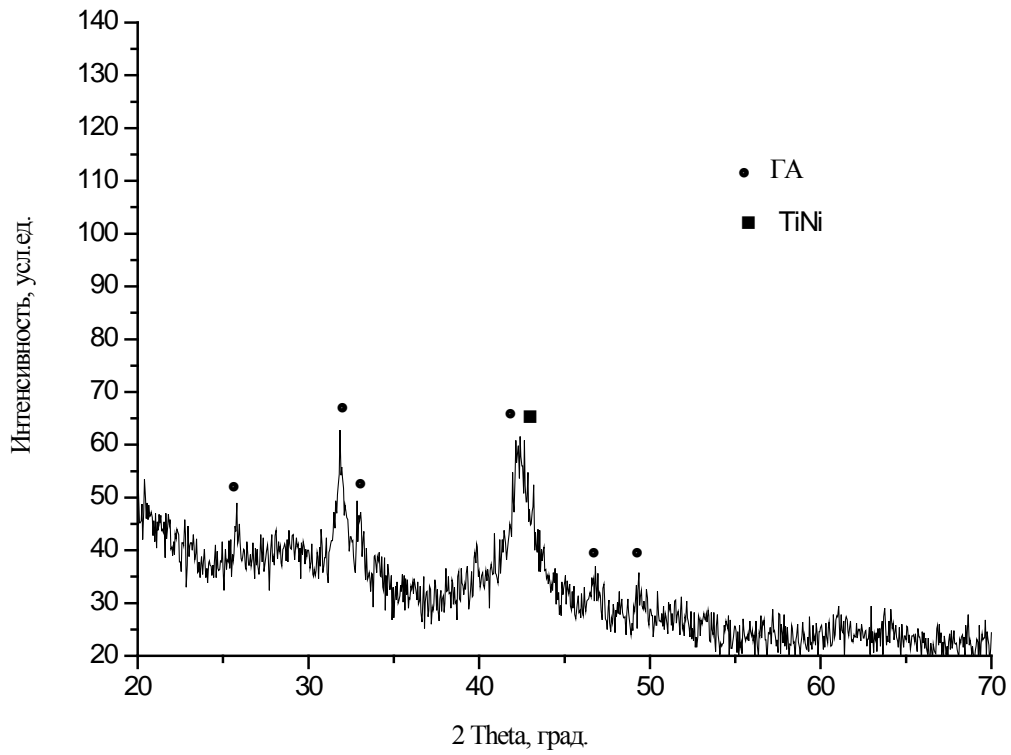
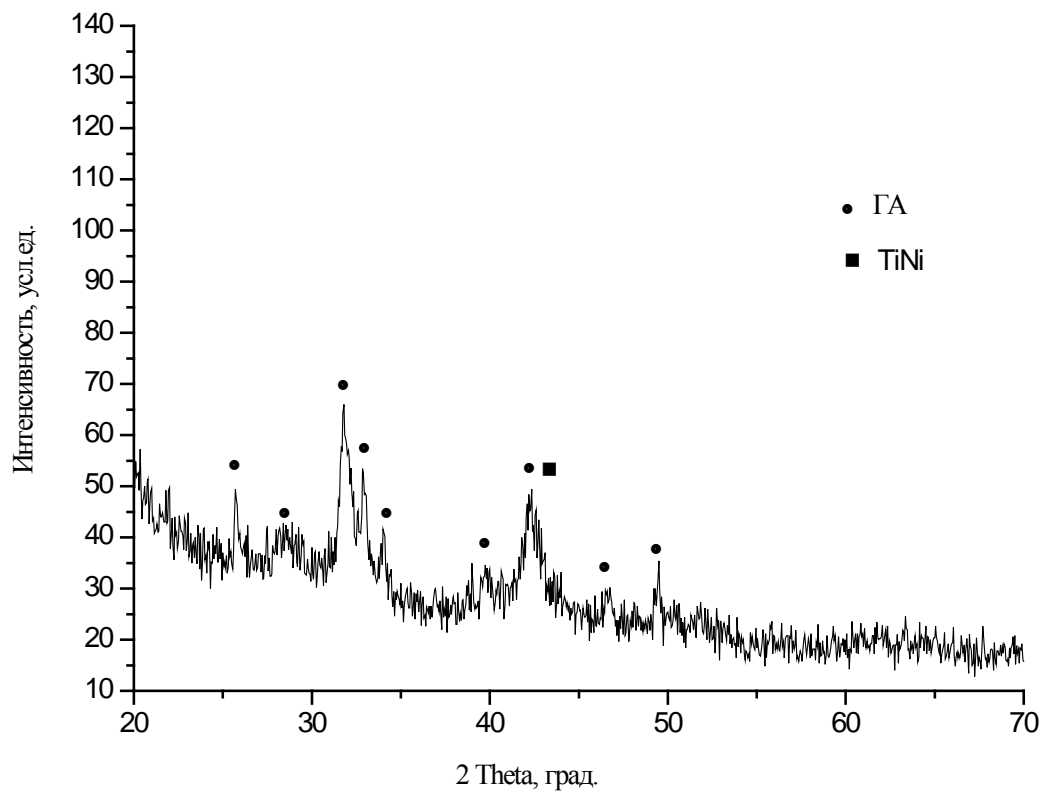


Рисунок 4.10 – Рентгенограмма детонационного покрытия из чистого гидроксиапатита кальция



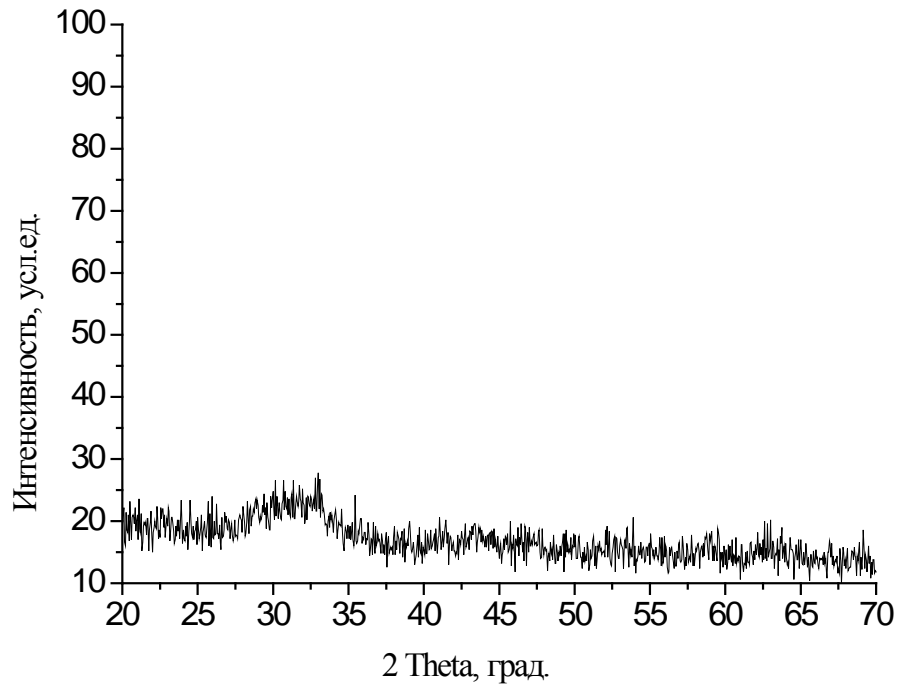
а)



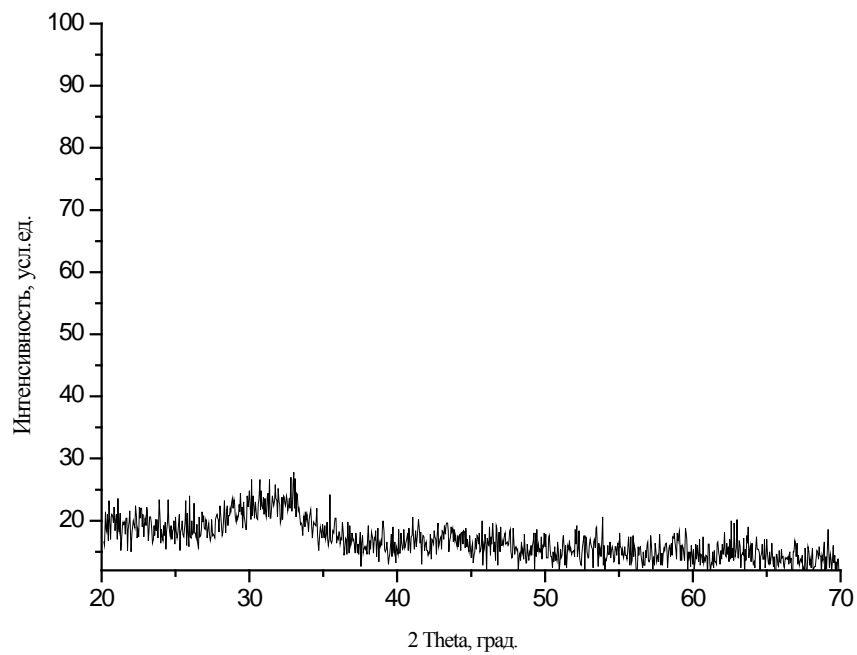
б)

Рисунок 4.11 – Дифрактограммы механокомпозитов, время МА – 15 мин.:

а) состав 50ГА+50TiNi (масс., %) , б) состав 70ГА+30TiNi (масс., %)



а)



б)

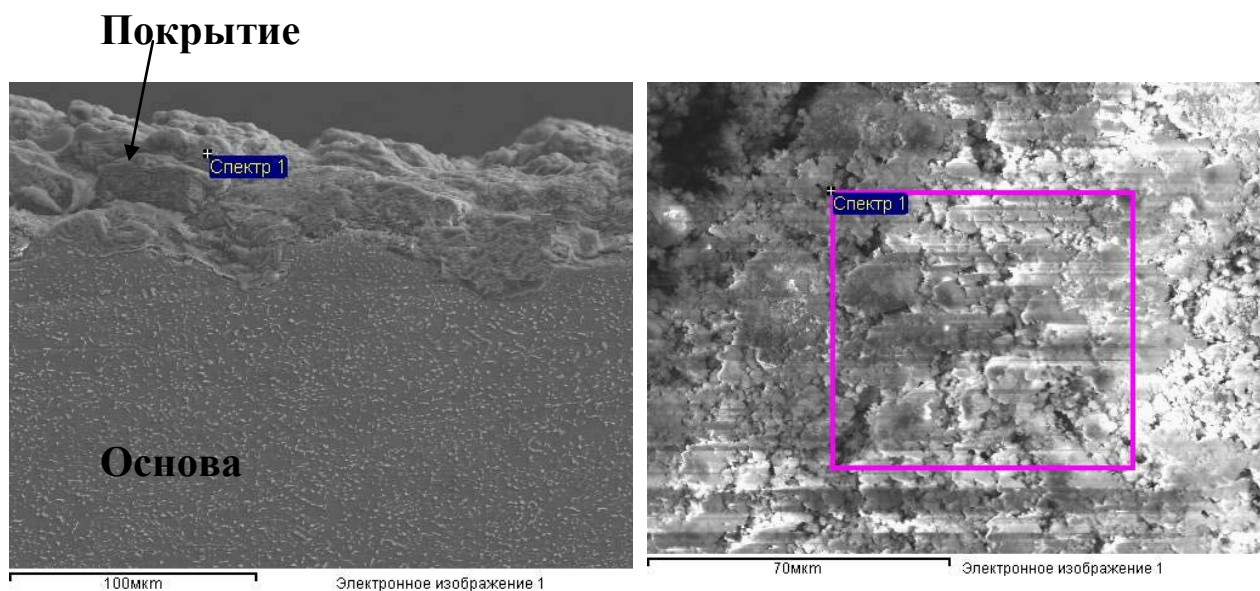
Рисунок 4.10 - Рентгенограммы покрытий, нанесенного методом детонационно-газового напыления: а – покрытие состава 50ГА+50 TiNi (масс., %); б - покрытие состава 70ГА+30 TiNi (масс., %)

Анализируя рентгенограммы, полученные с детонационных покрытий из механокомпозитов разных составов видно, что покрытия находятся в рентгеноаморфном состоянии. Характеризуются отсутствием дифракционных рефлексов компонентов и наличием рентгеноаморфного гало на малых углах (рис. 13 б).

#### **4.4 Исследование элементного состава покрытия**

Элементный состав покрытий на медицинских имплантах является важной характеристикой и определяет степень биodeградации покрытия, а так же создание условий для остеоиндукции [146]. В покрытии должны полностью отсутствовать токсичные продукты.

В диссертационной работе были проведены исследования элементного анализа состава полученных детонационных кальций-фосфатных композиционных покрытий: 50 ГА(масс., %)+50TiNi (масс., %) (рисунок 4.11) и 70 ГА(масс., %)+30TiNi (масс., %) (рисунок 4.12) и титановой основы (рисунок 4.13).



а)

б)

Рисунок 4.11 – Микроанализ композиционного покрытия состава 50% ГА+50TiNi (масс., %): а) поперечный срез б) структура поверхности

Таблица 4.1- Весовое распределение химических элементов композиционного покрытия на основе 50ГА+50 TiNi

Элемент	Весовой %
С К	4.09
О К	20.50
Р К	14.21
Са К	26.71
Ni	20.49
Ti	14.00
Итоги	100.00

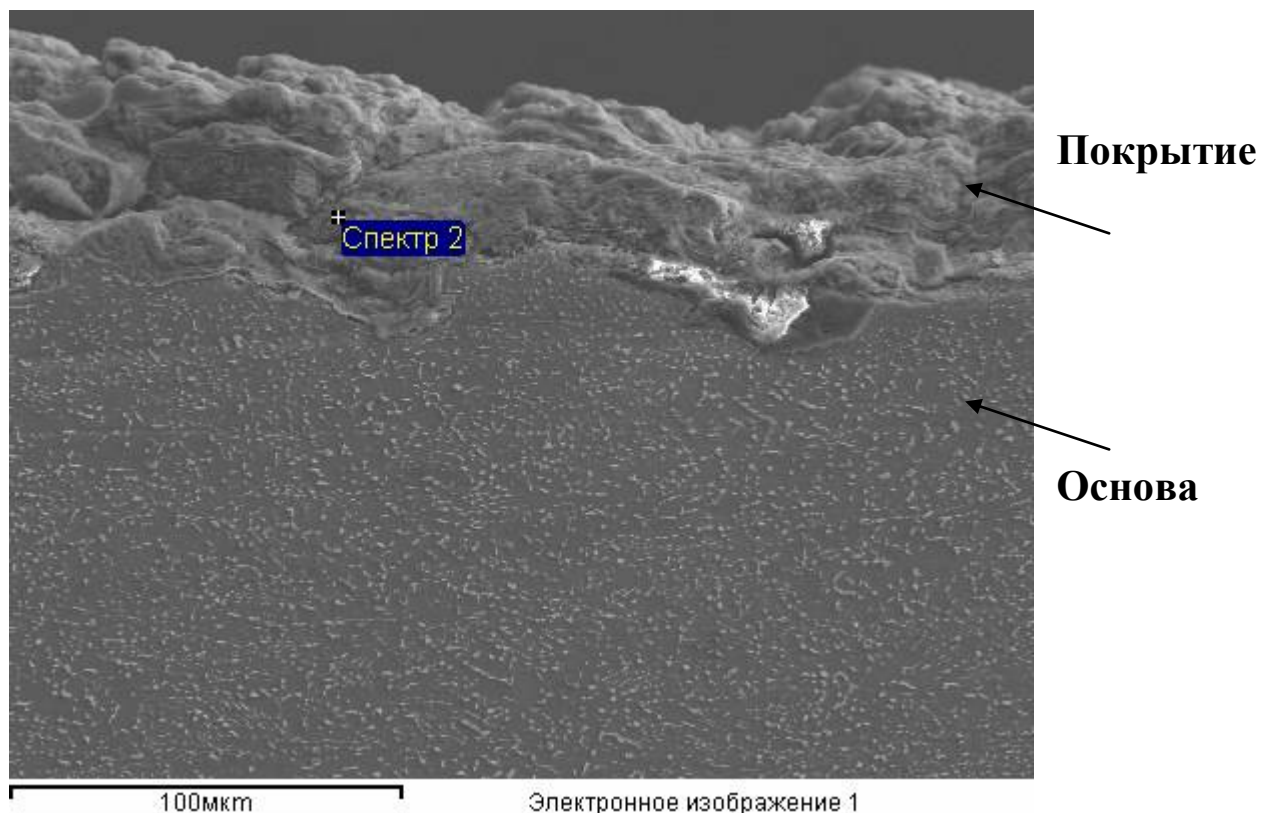


Рисунок 4.12 – Микроанализ композиционного покрытия состава 70% ГА+30TiNi (масс., %) - поперечный срез

Таблица 4.2- Весовое распределение химических элементов композиционного покрытия на основе 70ГА+30 TiNi (масс., %)

Элемент	Весовой %
С К	5.33
О К	21.8
Р К	15.31
Са К	38.91
Ni	10.15
Ti	8.50
Итоги	100.00

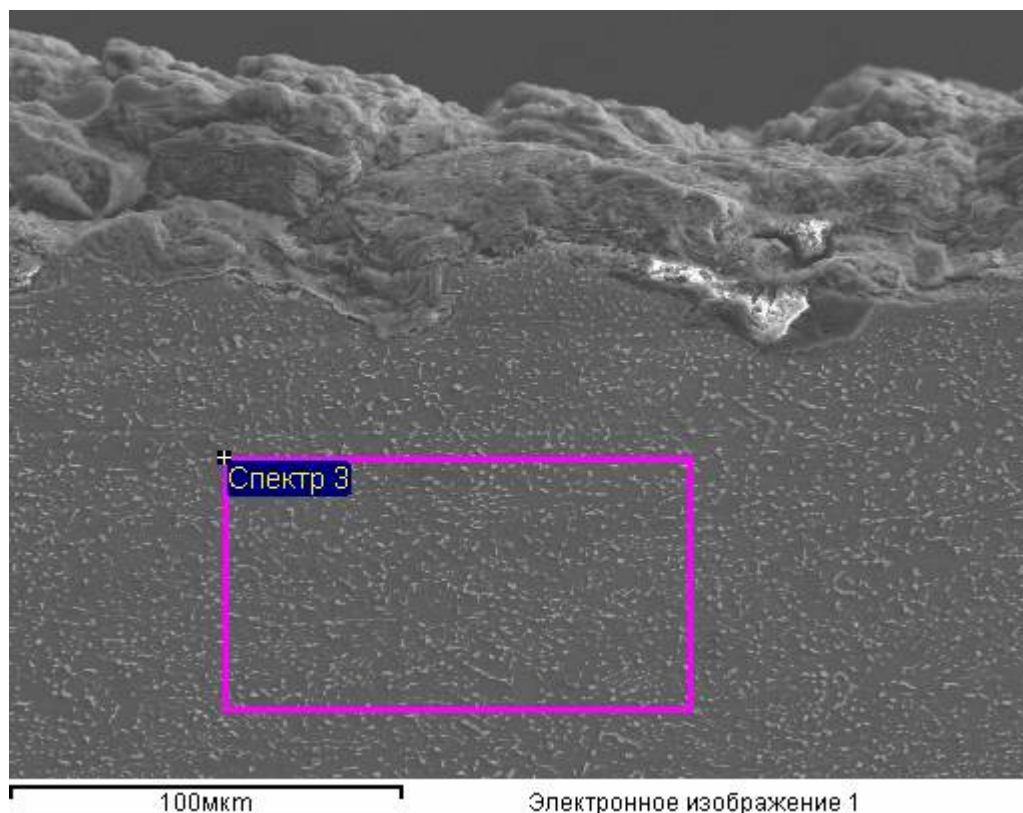


Рисунок 4.13 – Микроанализ титановой основы

Таблица 4.3- Весовое распределение химических элементов подложки из титана BT-1.0

Элемент	Весовой %
Al K	5.89
Ti K	94.11
Итоги	100.00

Проведя спектральный анализ кальций-фосфатного детонационного покрытия можно сделать вывод о том, что во всех композиционных покрытиях присутствуют только химические элементы исходного порошка гидроксиапатита кальция и никелида титана.

Как было отмечено выше, при формировании покрытий на медицинские импланты, нужно добиваться соблюдения стехиометрического соотношения



кальция к фосфору 1,67, наиболее близкого к костной ткани и не нарушать стехиометрию исходного порошка гидроксиапатита кальция.

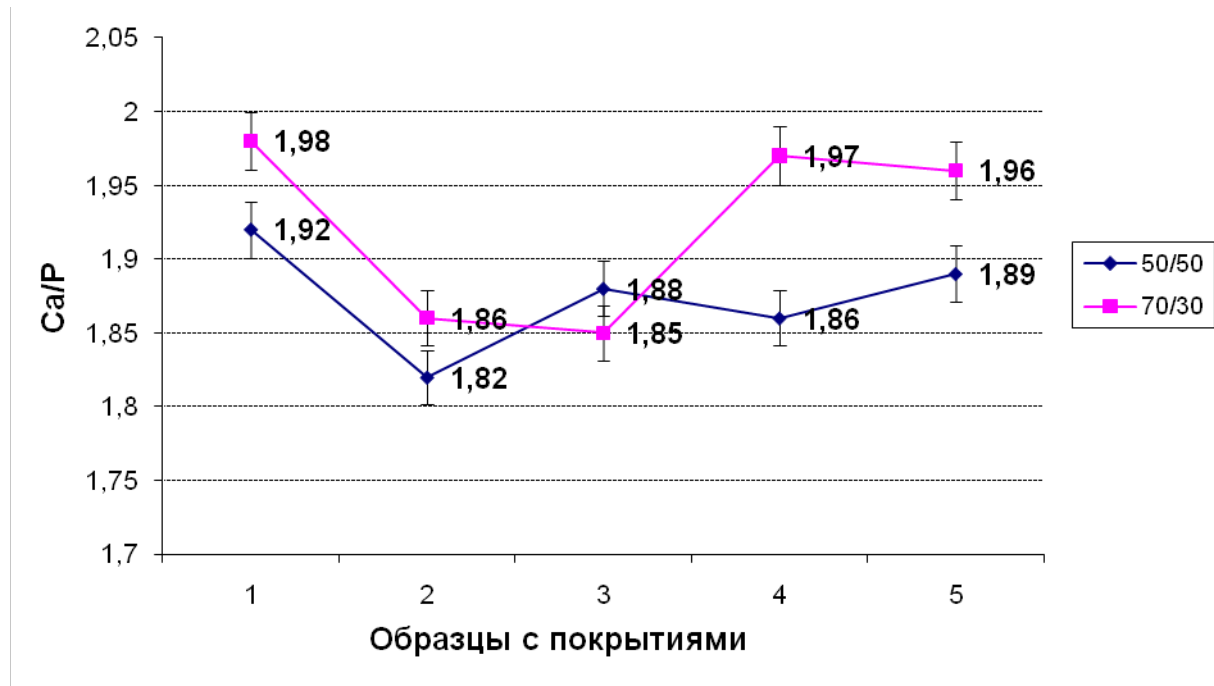


Рисунок 4.14 - Соотношение Ca/P в детонационных композиционных покрытиях

Исследовав элементный состав полученных детонационных покрытий: 50ГА+50TiNi (масс.,%) и 70ГА+30TiNi (масс.,%) было получено соотношение Ca/P, которое менялось в диапазоне 1,82 – 1,98. Результаты для каждого состава композитов представлены на рисунке 4.14. В детонационных композиционных покрытиях соотношение кальция к фосфору превышает стехиометрическое соотношение костной ткани не значительно.

#### 4.5 Адгезионная прочность покрытия

Полученные покрытия по стандартной методике (ГОСТ 9.304-87) подвергались испытаниям на механическую прочность (отрыв диска). К противоположным поверхностям плоского образца с покрытиями с помощью высокопрочного клея приклеивались цилиндры, основания которых располагались строго параллельно к исследуемой поверхности. При отрыве цилиндров

от поверхности измеряли усилие отрыва. Результаты данных исследований приведены на рисунке 4.15.

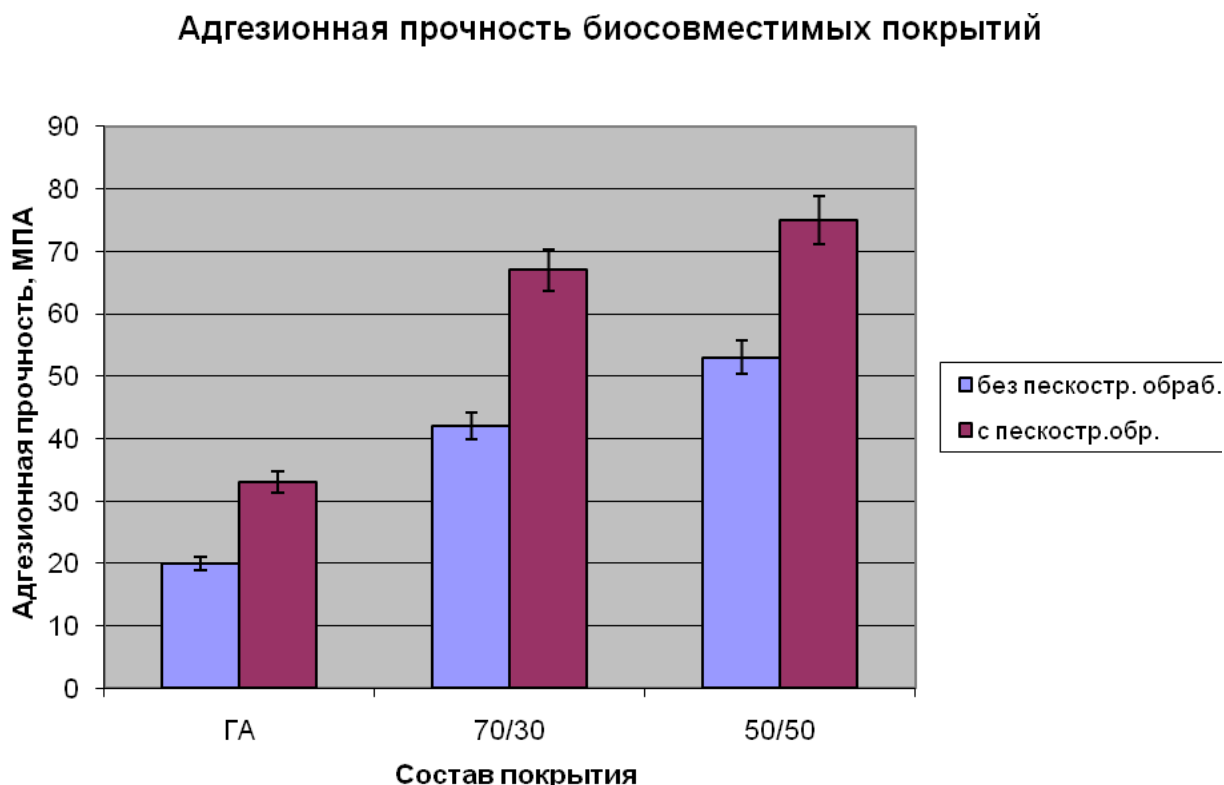


Рисунок 4.15 - Адгезионная прочность кальций-фосфатных покрытий

Исследования показали, что средняя адгезионная прочность покрытия из чистого ГА составляет 33 МПа. Средняя адгезионная прочность покрытия из слоистого композита (состава 70/30) - 68 МПа, что в 2,10 раза выше по сравнению с покрытием из чистого гидроксиапатита кальция. Из слоистого композита (состава 50/50) адгезионная прочность покрытия достигает 75 МПа, что превышает в 2,27 раза прочность покрытия из ГА. Из полученных результатов измерения адгезионной прочности можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальный состав композиционных детонационных покрытий - 50ГА+50TiNi (масс.,%).

#### 4.6 In-vivo исследования покрытия

Адекватным экспериментальным подходом для определения остеогенных свойств кальций-фосфатных материалов является вариант эктопического костеобразования *in situ*, когда искусственный образец с нанесенным костным мозгом имплантируется под кожу без инъекции дополнительных ростовых факторов.

В результате проведенных исследований было установлено, что кальцийфосфатное покрытие индуцирует рост тканевых пластинок со 100 %-ой вероятностью, что свидетельствует об оптимальности их поверхностного рельефа для прикрепления и созревания клеток. Гистологический анализ продемонстрировал, что во всех случаях при испытании композиционных покрытий, нанесенных детонационно-газовым методом, в тесте эктопического костеобразования формируется костная ткань (рисунок 4.16).



Рисунок 4.16 - Различные типы биологических тканей, выросших на поверхности кальций-фосфатного покрытия 50ГА+50TiNi (масс.,% )

Таким образом, проведенные биологические испытания *in vivo*, продемонстрировали биосовместимость и биоактивность разработанных покрытий. При испытании покрытий имплантов всех составов ГА+TiNi гистологический анализ продемонстрировал формирование 100% костной ткани.

**Выводы к разделу 4**

1. Получены аморфные композиционные кальций-фосфатные покрытия детонационно-газовым способом. Определен оптимальный состав механокомпозита - 50ГА масс., % + 50 TiNi масс., %.

2. В результате экспериментальных исследований морфологии композиционных покрытий был определен размер пор 2 до 16 мкм, наличие дендритных структур из неоплавленных частиц. Рельеф поверхности имеет волнистый характер и состоит из гребней и углублений размером до 50 мкм. Детонационные покрытия состава: ГА+TiNi находятся в рентгеноаморфном состоянии. В покрытии присутствуют только химические элементы исходного порошка ГА и TiNi. Шероховатость полученных композиционных покрытий характеризуется величинами 4,72 – 5,1 мкм по Ra, что соответствует 4 классу шероховатости. Соотношение элементов Са/Р в полученном композиционном покрытии составило (1,82 – 1,98).

4. В результате исследований на прочность соединения покрытия с предварительно обработанной основой было определена средняя адгезионная прочность покрытий: из чистого гидроксиапатита - 33 МПа, средняя адгезионная прочность покрытия из композита состава 50ГА+50TiNi (масс.,%) - 75 МПа, что в 2,27 раза выше.

5. Биологические испытания *in vivo* продемонстрировали биосовместимость и биоактивность разработанных композиционных покрытий. Установлено, что кальций-фосфатное покрытие, нанесенное детонационно-газовым методом, индуцирует рост тканевых пластинок со 100 %-ой вероятностью, что свидетельствует об оптимальности его поверхностного рельефа для прикрепления и созревания клеток.

## ВЫВОДЫ

Ниже приведены основные результаты и выводы, сделанные на основе проведенного диссертационного исследования.

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

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

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

4. Выявлены рациональные параметры напыления (с учетом рассчитанной скорости части и толщины получаемого покрытия): соотношение газов

кислород/пропан-бутан– 70 ед./65 ед.; дистанция напыления механокомпозита (расстояние от среза ствола до подложки) - 70 мм.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. Получение гидроксиапатита гидролизом  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [Текст] / О. В. Синицына [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. – №1. – С. 78-85.
2. Основы номенклатуры неорганических веществ [Текст] / Р. А. Лидин [и др.] ; под ред. Б. Д. Степина. – Москва : Химия, 1983. – 112 с.
3. Синтез нанопорошков гидроксиапатита для медицинских применений [Текст] / А. С. Фомин [и др.] // Перспективные материалы. – 2006. – №2. – С. 51-55.
4. Пористые керамические гранулы на основе гидроксиапатита и трикальцийфосфата для клеточных технологий реконструкции костных тканей [Текст] / О. Л. Кубарев [и др.] // Перспективные материалы. – 2005. – №2. – С. 34-38.
5. Иванов, С. Ю. Новое поколение биокomпозиционных материалов для замещения костной ткани [Текст] / С. Ю. Иванов, Л. И. Риллер, А. Ф. Бизяев // Новое в стоматологии. – 1999. – №5. – С. 47.
6. Структура и физико-химические свойства гибридного композита полигидроксibuтират/гидроксиапатит [Текст] / Е. И. Шишацкая [и др.] // Перспективные материалы. – 2005. – №1. – С. 47-51.
7. Эппле, М. Биоматериалы и биоминерализация [Текст] / Матиас Эппле; пер. с нем. под ред. В. Ф. Пичугина, Ю. П. Шаркеева, И. А. Хлусова. – Томск: Ветер, 2007. – 137 с.
8. Модификация акриловой пластмассы введением в нее гидроксиапатита с последующей очисткой сверхкритической двуокисью углерода [Текст] / А. И. Воложин [и др.] // Новое в стоматологии. – 1999. – № 3.– С. 32-40.
9. Физико-механические и морфологические характеристики новых композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и гидрокси-

апатита [Текст] / А. И. Воложин [и др.] // Новое в стоматологии. – 1999. – №8. – С. 35-43.

10. Взаимодействие гидроксиапатита с никелидом титана и титаном [Текст] / Н. А. Шевченко [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1998. – Том 24, №24. – С. 41-44.

11. Мамаев, А. И. Получение биокерамических покрытий на титане методом микродугового оксидирования и исследование их свойств [Текст] / А. И. Мамаев, С. Н. Выборнова, В. А. Мамаева // Перспективные материалы. – 1998. – №6. – С. 31-37.

12. Исследование процесса формирования биоактивных покрытий на титане и его сплавах в импульсном микроплазменном режиме [Текст] / В. А. Мамаева [и др.] // Перспективные материалы. – 2005. – №1. – С. 52-58.

13. Мамаев, А. И. Влияние времени микроплазменной обработки на вольтамперные характеристики и свойства биокерамических покрытий на титане и его сплавах [Текст] / А. И. Мамаев, Т. И. Дорофеева, В. А. Мамаева // Перспективные материалы. – 2005. – №2. – С. 44-52.

14. Шашкина, Г. А. Формирование биокерамических покрытий с высоким содержанием кальция на титане [Текст] / Г. А. Шашкина, Ю. П. Шаркеев, Ю. Р. Колобов // Перспективные материалы. – 2005. – №1. – С. 41-46.

15. Биопокрывание на основе гидроксиапатита, напыленное детонационно-газовым методом на титановую подложку [Текст] / Ю. П. Шаркеев, В. И. Яковлев, А. А. Гладких, Е. В. Легостаева, П. В. Уваркин // Тезисы докладов Международной школы семинара «Многоуровневые подходы в физической мезомеханике. Фундаментальные основы и инженерные применения, 9-12 сентября 2008 г. – Томск : ИФПМ СО РАН, 2008. – С. 265-266.

16. Медико-биологическая эффективность двух вариантов композиционных материалов на основе полиакриламидного геля и гидроксиапатита при



пластике костных дефектов (экспериментально-морфологическое исследование) [Текст] / А. С. Григорьян [и др.] // Стоматология. – 1998. – №4. – С. 9-14.

17. Изменения рельефа поверхности имплантатов с плазменным гидроксипатитовым покрытием и титановым подслоем в зависимости от времени нахождения в кости [Текст] / И. В. Фомин [и др.] // Новое в стоматологии. – 1999. – №2. – С. 68-73.

18. Tsui, Y. C. Plasma sprayed hydroxyapatite coating on titanium substrates [Text] / Y. C Tsui, C. Doyle, T. W. Clyne // *Biomaterials*. – 1998. – № 19 – P. 2015-2029.

19. Diverse mechanisms of osteoblast spreading on hydroxyapatite and titanium [Text] / Matsuura T., Hosokawa R., Okamoto K. et al. // *Biomaterials*. – 2000. – № 21. – P. 1121-1127.

20. Donohue, W. B. Effects of hydroxylapatite on bone formation around exposed heads of titanium implants in rabbits [Text] / W. B. Donohue, Ch. Maseres // *J. Oral Maxillofac Surgery*. – 1990. – № 48. – P. 1196 – 1200.

21. Comparative in vivo push out test of dense hydroxyapatite implant and hydroxyapatite coated implant [Text] / Ogiso M., Yamamura M., Kuo P., Lee R., Borgese D. // 12th European conference on biomaterials. – Porto, Portugal, 1995. – P.74.

22. Tuantuan, Li. Hydroxyapatite coatings by dipping method and bone bonding strength [Text] / Li Tuantuan, Lee Junhee, Aoki Hideki // 12<sup>th</sup> European conference on biomaterials. – Porto, Portugal, 1995. – P.63.

23. Physical, chemical and biological characterization of hydroxyapatite coatings of differentiated crystallinity [Text] / C. Gabbi, P. Borgetti, A. Cacchiolli, N. Antolotti, S. Pitteri // 4th World Biomaterials Congress Berlin abstract. – Berlin, 1992. – P. 5.

24. In vitro dissolution of various calcium phosphate coatings on Ti6Al4V [Text] / F. Barrere, M. Stiger, P. Zayrolli, C. A. van Blitterswijk and K. de Groot //

Proceedings of the 13th Int. Symp. on ceramics in medicine. – Bologna, Italy, 2000. – P. 67-70.

25. Калита, В. И. Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах [Текст] / В. И. Калита // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – №5. – С. 28-45.

26. Horwitz, C. M. Rfsputtering-voltage division between two electrodes [Text] / C. M. Horwitz // J. Vac. Sci. Technol. Bd. – 1983. – I. 1 (Jan.-Mar.). – P. 60-68.

27. Лясников, В. Н. Свойства плазмонапыленных порошковых покрытий [Текст] / В. Н. Лясников // Перспективные материалы. – 1995. – № 4. – С.61-67.

28. Хлусов, И. А. Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей [Текст] / И. А. Хлусов, В. Ф. Пичугин, М. А. Рябцева. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – 149 с.

29. Кудинов, В. В. Плазменные покрытия [Текст] / В. В. Кудинов. – Москва : Наука, 1977. – 184 с.

30. Калита В.И. Принципы регулирования структуры и физико-химических свойств быстрозакаленных порошковых и композиционных материалов при плазменном напылении // Дис ... докт. техн. наук: Спец. 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы / ИМЕТ им. А.А.Байкова. - Дмитров, 1989. - 453 с.

31. Патент №2283364. Российская федерация. Способ плазменного напыления покрытий [Текст] / Н. В. Бекренев, (RU), В. Н. Лясников (RU), Д. В. Трофимов (RU) ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Саратов. гос. техн. ун-т. – № 2004132666/02 ; заявл. 9.11.2004 ; опубл. 10.09.2006.

32. Структура и фазовый состав апатитовых покрытий на имплантатах при плазменном напылении [Текст] / В. А. Климёнов [и др.] // Перспективные материалы. –1997. – № 5. – С.44- 49.

33. Prevey, P. X-ray diffraction characterization of crystallinity and phase composition in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings [Text] / P. Prevey // J. of Thermal Spray Technology. – 2000. – № 9 (3). – P. 369-376.
34. Булычёв, С. И. Кинетика формирования покрытий в процессе МДО [Текст] / С. И. Булычёв, В. А. Фёдоров, В. П. Данилевский // Физика и химия обработки металлов. – 1993. – № 6. – С. 53-59.
35. Шашкина, Г. А. Формирование биокерамических покрытий с высоким содержанием кальция на титане [Текст] / Г. А. Шашкина, Ю. П. Шаркеев, Ю. Р. Колобов // Перспективные материалы. – 2005. – №1. – С.41-46.
36. Биокерамические покрытия с высоким содержанием кальция для медицины [Текст] / Г. А. Шашкина [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7, ч. 2. – С. 123-126.
37. Формирование композиционных пористых покрытий на поверхности имплантатов низкотемпературной плазмой [Текст] / В. И. Калита [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – №3. – С. 39-47.
38. Мамаев А. И. Сильноточковые процессы в растворах электролитов [Текст] / А. И. Мамаев, В. А. Мамаева. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. – 255 с.
39. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) [Текст] / И. В. Суминов [и др.]. – Москва : ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.
40. Микроплазменные кальцийфосфатные покрытия медицинского назначения, нанесенные в электролитах на основе истинных растворов кальция [Текст] / Ю. П. Шаркеев // Тезисы докладов Международной школы семинара «Многоуровневые подходы в физической мезомеханике. Фундаментальные основы и инженерные применения, 9-12 сентября 2008 г. – Томск : ИФПМ СО РАН, 2008. – С. 263-264.
41. Кальций-фосфатные покрытия медицинского назначения [Текст] / Е. В. Легостаева, Е. П. Романенко, О. П. Терлеева, Ю. П. Шаркеев // Сбор-

ник тезисов конференции «Фундаментальные науки – медицине», Новосибирск, 2-5 сентября 2008 г. – Новосибирск, 2008. – С.38-40.

42. Hydroxyapatite deposition by electroforesis on titanium sheets with different surface finishing [Text] / De Sena L. A., de Andrade M. C., Rossi A. M., Soares G. D. A. // J. Biomed. Mater. Res. (Appl Biomater). – 2002. – № 60(1). – P.1-7.

43. Петцольд, А. Эмаль и эмалирование [Текст] : справочник / А. Петцольд, Г. Пештман. – Москва : Металлургия, 1990. – 574 с.

44. Pietters, Y. Carbonate incorporation in homogeneously precipitated calcium hydroapatite obtained by hydrolysis of octacalciumphosphate [Text] / Y. Pietters, R. M. Verbeeck // 12th European conference on biomaterials. – Porto, Portugal, 1995. – P.78.

45. Biphasic calcium phosphate as a bone graft substitute for spine fusion: stiffness evaluation [Text] / J. Delecrin, N. Passuti, J. Poyer, G. Daculsi, Y. Maugars // 4th World Biomaterials Congress Berlin Abstract. – Berlin, 1992. – P. 644.

46. Зюзин, Ю. Б. Всё новое – хорошо забытое старое [Текст] : обзор изобретений «Огнеупоры и керамика». Часть 2 / Ю. Б. Зюзин. – Москва : Научно-техническая библиотека, 1990. – 140 с.

47. Шашкина, Г. А. Получение кальций-фосфатного покрытия микродуговым методом. Структура и свойства биокompозита на основе титана с кальций-фосфатным покрытием [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Г. А. Шашкина. – Томск, 2006. – 18 с.

48. Биокпозиционные кальцийфосфатные материалы в костно-пластической хирургии [Текст] / Б. И. Белецкий [и др.] // Стекло и керамика. – 2000. – № 9. – С.35-37.

49. Биомиметическое нанесение наноструктурированных фосфатно-кальциевых покрытий на титан [Текст] / О. С. Антонова [и др.] // Перспективные материалы. – 2007. – № 6. – С. 44-47.

50. Weng, W. Alkoxide route for preparing hydroapatite and its coating [Text] / W. Weng, J. L. Bartisa // *Biomaterials*. – 1998. – № 19 (1-3). – P.125-131.
51. Choi, J. Calcium phosphate coating of nickel-titanium shape-memory alloys. Coating procedure and adherence of leukocytes and platelets [Text] / J. Choi, D. Bogdanski, M. Koller, S. A. Esenwein and all // *Biomaterials*. – 2003. – V. 24 (21). – P.3689-3696.
52. Остроушко, А. А. Физико-химические основы получения сложных оксидов из полимерно-солевых композиций : автореф. дис. ... докт. хим. наук / А. А. Остроушко. – Москва, 1996. – 44 с.
53. Boyd, A. R. Surface characterisation of the evolving nature of radio-frequency (RF) magnetron sputter deposited calcium phosphate thin films after exposure to physiological solution [Text] / A. R. Boyd, B. J. Meenan, N. S. Leyland // *Surface and Coating Technology*. – 2006. – V. 200 (20-21). – P. 6002-6013.
54. Swann, S. Spatial distribution of sputtered atoms from magnetron source [Text] / S. Swann // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1988. – Vol. A 5(4). – P. 120-26.
55. Применение высокочастотного магнетронного распыления для формирования на поверхности титана тонких кальций-фосфатных биосовместимых покрытий [Текст] / В. Ф. Пичугин [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2007. – № 11. – С. 67-72.
56. Тонкие кальций-фосфатные покрытия, полученные методом высокочастотного магнетронного распыления и перспективы их применения в медицинской технике [Текст] / А. М. Аронов [и др.] // *Медицинская техника*. – 2008. – № 3. – С. 18-22.
57. Погребняк, А. Д. Получение и исследование структуры и свойств плазменно-детонационных покрытий из  $Al_2O_3$  [Текст] / А. Д. Погребняк, Ю. Н. Тюрин, Ю. Ф. Иванов // *Журнал технической физики*. – 2000. – № 26 (21). – С. 53-60.

58. Детонационное нанесение покрытий [Текст] / А. И. Зверев, С. Ю. Шаривкер, Е.А. Астахов // Ленинград: Судостроение. - 1979. - 178с.
59. А. с. 551053, СССР, МКИ В 05 В 7/20. Установка для детонационного напыления порошковых материалов [Текст] / В. А. Попов, Э. А. Миронов (СССР). – № 2185531/05 ; заявл. 30.10.75 ; опубл. 25.03.77, Бюл. № 11. – 3 с. : ил.
60. Конторовский, З. З. Система автоматизированного управления процессом детонационного напыления [Текст] / З. З. Конторовский [и др.] // Технология автомобилестроения. – 1981. – № 6. – С.10-13.
61. Биопокрытие на основе гидроксипатита, напыленное детонационно-газовым методом на титановую подложку [Текст] / Ю. П. Шаркеев [и др.] // Тезисы докладов Международной школы семинара «Многоуровневые подходы в физической мезомеханике. Фундаментальные основы и инженерные применения», 9-12 сентября 2008 г. – Томск : ИФПМ СО РАН, 2008. – С. 265-266.
62. Кулик, А. Я. Газотермическое напыление композиционных покрытий [Текст] / А. Я. Кулик. – Ленинград : Машиностроение; Ленингр. отделение, 1985. – 199 с.
63. Кудинов, В. В. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий [Текст] / В. В. Кудинов, В. М. Иванов. – Москва : Машиностроение, 1981. – 192 с.
64. Шоршоров, М. Х. Физико-химические основы детонационно-газового напыления покрытий [Текст] / М. Х. Шоршоров, Ю. А. Харламов. – Москва : Наука, 1978. – 224 с.
65. Астахов, Е. А. Исследование технологических процессов детонационного нанесения покрытий из порошковых материалов [Текст] / Е. А. Астахов, А. Н. Краснов // Защитные покрытия на металлах. – Киев : Наукова думка, 1971. – С.73-86.

66. Детонационное нанесение покрытий на детали авиадвигателей и технологического оснащения с последующей магнитно-абразивной обработкой [Текст] / В. А. Богуслаев [и др.]. – Запорожье : Дека, 1996. – 366 с.

67. Технические характеристики систем ввода изображения [Электронный ресурс] // ЗАО НПК «Видеоскан». – Электрон. дан. – Москва : НПК «Видеоскан», [б. г.]. – Режим доступа: <http://www.videoscan.ru>. – Загл. с экрана.

68. Сверхзвуковые двухфазные течения в условиях скоростной неравновесности частиц [Текст] / Н. Н. Яненко [и др.]. – Новосибирск : Наука, 1980. – 160 с.

69. Шарлаев, Е. В. Разработка методики и устройства оптического контроля скоростных характеристик высокотемпературных двухфазных струй [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Е. В. Шарлаев. – Барнаул, 2000. – 19 с.

70. Тушинский, Л. И. Методы исследования материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий [Текст] / Л. И. Тушинский. – Москва : Мир, 2004. – 384 с.

71. Остеогенный потенциал мезенхимальных стволовых клеток костного мозга *in situ*: роль физико-химических свойств искусственных поверхностей [Текст] / И. А. Хлусов [и др.] // Клеточные технологии в биологии и медицине. – 2005. – № 3. – С.164-173.

72. Зависимость остеогенных свойств клеток костного мозга от рельефа и растворимости кальцийфосфатных покрытий [Текст] / И. А. Хлусов [и др.] // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. – 2006. – Т. 141, № 1. – С. 107-112.

73. Газотермическое напыление композиционных порошков [Текст] / А. Я. Кулик [и др.]. – Ленинград : Машиностроение, Ленингр. отделение, 1985. – 199 с.

74. Яковлев, В. И. Экспериментально - диагностический комплекс для физических исследований порошковых свс-материалов при детонационном напылении [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. И. Яковлев. – Барнаул : АлтГТУ, 2003. – 19 с.

75. Шоршоров, М. Х. Физико-химические основы детонационно-газового напыления покрытий [Текст] / М. Х. Шоршоров, Ю. А. Харламов. – Москва : Наука, 1978. – 224 с.

76. Гуляев, П. Ю. Математическая модель распространения волны в процессах детонационного нанесения покрытий [Текст] / П. Ю. Гуляев, В. И. Яковлев, Е. В. Шарлаев // Вестник АлтГТУ им. И. И.Ползунова. – 1999. – № 2. – С. 36-40.

77. Новожилов, Б. В. Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе [Текст] / Б. В. Новожилов // Доклады АН СССР. – Москва, 1961. – Т. 141. – С.151-154.

78. Определение эюры скорости плазмы с помощью сферических частиц [Текст] / А. Абдразаков [и др.] // 5-я Всесоюзная конференция по генераторам низкотемпературной плазмы : тезисы докладов. – Новосибирск : Наука, 1972. – Т.2. – С. 141-144.

79. Сверхзвуковые двухфазные течения в условиях скоростной неравновестности частиц [Текст] / Н. Н. Яненко [и др.]. – Новосибирск : Наука, 1980. – 160 с.

80. Скорость порошка при детонационном напылении покрытий [Текст] / А. Л. Борисова [и др.] // Порошковая металлургия. – 1979. –№ 1. – С. 29-31.

81. Солоухин, Р. И. Ударные волны и детонация в газах [Текст] / Р. И. Солоухин. – Москва : Изд-во физ. мат. литературы, 1963. – 175 с.

82. Топчиян, М. Е. К энергетическим соотношениям в ударных и детонационных волнах [Электронный ресурс] / М. Е. Топчиян // Физико-



химическая кинетика в газовой динамике. – 2005. – Том 3. – Режим доступа: [http://chemphys.edu.ru/media/publshed/2005-11-21-001\\_tKRmQ0a.pdf](http://chemphys.edu.ru/media/publshed/2005-11-21-001_tKRmQ0a.pdf). – Загл. с экрана.

83. Исследование зависимости параметров дисперсного потока от временных интервалов загрузки порошка в технологический канал при ДГН [Текст] / В. В. Евстигнеев [и др.] // Измерения, автоматизация и моделирование в промышленности и научных исследованиях : I Всерос. науч.-техн. конференция. – Бийск, 2000. – С. 206-207.

84. Жуков, М. Ф. Автоматизированный экспериментальный стенд для комплексного исследования высокотемпературных гетерогенных струй [Текст] / М. Ф. Жуков, В. П. Лягушкин, О. П. Солоненко ; АН СССР, Сиб. отдел, НИС ИТФ. – Новосибирск, 1986. – 69 с.

85. Ударно-волновые процессы в двухкомпонентных и двухфазных средах [Текст] / С. П. Киселев [и др.]. – Новосибирск : Наука, Сибирская издательская фирма, 1992. – 261 с.

86. Пат. № 2099674 Российская Федерация, МПК2 G 01 J5/52. Способ измерения яркостной температуры объекта [Текст] / В. В. Евстигнеев, В. М. Коротких, П. Ю. Гуляев, А. В. Еськов, М. А. Гумиров ; патентообладатель Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова. – Заявл. 01.07.1996 ; опубл. 20.12.1997, Бюл. № 35 (II ч.), 1997. – С. 547-548.

87. Kaim, W. Bioanorganische Chemie [Text] : Zur Funktion, chem. Elemente in Lebensprozessen / W. Kaim, B. Schwederski. – Stuttgart : Teubner, 1991. – 450 s.

88. Шнеттер, Р., Э. Материалы-заменители костей и факторы роста [Текст] / Р. Шнеттер, Э. Маркграф. – Тиме: Штуттгарт-Нью-Йорк, 1997. – 86 с.

89. Эрнст, С. Неметаллы в зубной технике [Текст] / С. Эрнст, Х. Х. Каезар. – Мюнхен : Неуер Меркур, 1999. – 160 с.

90. Винтермантель, Э. Медицинская техника с биосовместимыми материалами и методиками [Текст] / Э. Винтермантель, С. В. Ха. – Шпрингер : Наука, 2002. – 143 с.
91. Biomaterials and bioengineering handbook [Text] / by ed. D. L. Wise. – New York : Marcel Dekker Inc, 2000. – 920 p.
92. Shape memory implants [Text] / ed. by L. Yahia. – Berlin ; Heidelberg : Springer, 2000. – 349 p.
93. Brantley, W. A. Orthodontic materials. Scientific and clinical aspects [Text] / W. A. Brantley, T. Eliades. – Stuttgart : Thieme, 2001. – 310 p.
94. Wintermantel, E. Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren [Text] / E. Wintermantel, S.W. Ha. – 3 ed. – Berlin : Springer Verlag, 2002. – 364 s.
95. Биокпозиционные кальцийфосфатные материалы в костно-пластической хирургии [Текст] / Б.И. Белецкий, В.И. Шумский, А.А. Никитин – Стекло и керамика. – 2000. - №9. - с. 35-37.
96. Hench, L. L. Bioceramics [Text] / L. L. Hench // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – V.81 (7). – P.17-28.
97. Suchanek, W. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants [Text] / W. Suchanek, M. Yashimura // J. Mater. Res. – 1998. – V. 13 (1). – P. 94-117.
98. Уорден, К. Новые интеллектуальные материалы и конструкции [Текст] / К. Уорден. – Москва : Техносфера, 2006. – 226 с.
99. Баринов, С. М. Биокерамика на основе фосфатов кальция [Текст] / С. М. Баринов, В. С. Комлев. – Москва : Наука, 2005. – 208 с.
100. Vallet-Regi, M. Evolution of Bioceramics within the Field of Biomaterials [Text] / M. Vallet-Regi // C.R. Chimie. – 2010. – V. 13. – P. 174-185.
101. Строение тела [Текст] : иллюстративный справочник / под ред. Т. Смита. – Москва : Астрель, 2003. – 240 с.

102. Дорожкин, С. В. Биоматериалы: обзор рынка [Текст] / С. В. Дорожкин, С. Агатопоулус // Химия и жизнь. – 2002. – №2. – С. 8-10.
103. Борисенко, А. В. Композиционные пломбирочные и облицовочные материалы в стоматологии [Текст] / А. В. Борисенко, В. П. Неспрядько. – Москва : Книга плюс, 2002. – 224 с.
104. Fujiu, T. Difference of bond bonding behavior among surface active glasses and sintered apatite [Text] / T. Fujiu, M. Ogino // Journal of Biomedical Materials Research. – 1984. – V. 18. – P. 845-859.
105. Gou, Z. In vitro bioactivity and dissolution of  $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$  and  $\text{p-Ca}_2\text{SiO}_4$  fibers [Text] / Z. Gou, J. Chang, J. Gao, Z. Wang // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24, i. 13. – P. 3491-3497.
106. Kima, S. R. Bioactive behaviors of porous Si-substituted hydroxyapatite derived from coral [Text] / S. R. Kima, J. H. Leeb, Y. T. Kimb // Bioceramics. – 2004. – V. 16. – P. 969-972.
107. Molecular simulation of protein adsorption and desorption on hydroxyapatite surfaces [Text] / J. W. Shen, T. Wu, Q. Wang, H. H. Pan // Biomaterials. – 2008. – V. 29. – P. 513-532.
108. Viswanatha, B. Controlled synthesis of plate-shaped hydroxyapatite and implications for the morphology of the apatite phase in bone [Text] / B. Viswanatha, N. Ravishanka // Biomaterials. – 2008. – V. 29. – P. 4855-4863.
109. Gough, J. E. Nodule formation and mineralisation of human primary osteoblasts cultured on a porous bioactive glass scaffold [Text] / J. E. Gough, J. R. Jonesb, L. L. Hench // Biomaterials. – 2004. – V. 25. – P. 2039-2046.
110. Davies, J. E. Bone bonding at natural and biomaterial surfaces [Text] / J. E. Davies // Biomaterials. – 2007. – V. 28. – P. 5058-5067.
111. Бобровский, В.В. Покрытия из карбонат-гидроксиапатита на кремнии [Текст] // В.В. Бобровский // Физика и химия обработки материалов. – 2004. - № 2. - С. 39-44.

112. Строганова, Е. Е. Материалы для медицины на основе кальций-фосфатных стекол [Текст] / Е. Е. Строганова, Н. Ю. Михайленко // Техника и технология силикатов. – 2002. – № 3. – С. 42-46.
113. Bioglass composites for soft-tissue and hard-tissue engineering: an in vitro cell biology assessment [Text] / S. Verriera, J. J. Blakera, V. Maquetb, L. L. Hench, F. R. Vossaccini // *Biomaterials*. – 2004. – V. 25. – P. 3013-3021.
114. Fatigue and life-time of bioactive glass-ceramic A-W containing apatite and wollastonite [Text] / T. Kokubo, S. Ito, M. Shigematsu, S. Sanka, T. Yamamuro // *Journal of Materials Science*. – 1987. – V. 22, №. 11. – P. 4067-4070.
115. Vogel, W. Development of machineable bioactive glass ceramics for medical uses [Text] / W. Vogel, W. Holand, K. Naumann // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1986. – V. 80. – P. 34-51.
116. Delecrin, J. Biphasic calcium phosphate as a bone graft substitute for spine fusion: stiffness evaluation [Text] / J. Delecrin, N. Passuti, J. Poyer, G. Daculsi // *4th World Biomaterials Congress Berlin Abstract*. – 1992. P. 64-65.
117. Ylanen, H. Effect of immersion in SBF on porous bioactive bodies made by sintering bioactive glass microspheres [Text] / H. Ylanen, K. H. Karlsson, A. Itala, H. T. Aro // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – V. 275. – P. 107-115.
118. Fidancevska, E. Fabrication and characterization of porous bioceramic composites based on hydroxyapatite and titania [Text] / E. Fidancevska [etc] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – V. 103. – P. 95-100.
119. Queiroz, A. C. Laser surface modification of hydroxyapatite and glass-reinforced hydroxyapatite [Text] / A. C. Queiroz [etc] // *Biomaterials*. – 2004. – V. 25. – P. 4607-4614.

120. Niiranen, H. Bioabsorbable polymer plates coated with bioactive glass spheres [Text] / H. Niiranen, P. Tormala // Journal of Materials Science: materials in Medicine. – 1999. – V. 10. – P. 707-710.

121. Гузман, И. Я. Технология пористых керамических материалов и изделий [Текст] / И. Я. Гузман, Э. П. Сысоев. – Тула : Приокское книжное изд-во, 1975. – 196 с.

122. Влияние фазового состава порошковых композиционных материалов TiSTiNi на характер разрушения и механические свойства [Текст] / С. Н. Кульков [и др.] // Порошковая металлургия. – 1984. – №8. – С. 88-92.

123. Влияние механоактивации на закономерности спекания никелида титана и композита «биокерамика-никелид титана» [Текст] / В. И. Итин [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, вып. 10. – С.73-79.

124. Кингери, У. Д. Введение в керамику [Текст] / У. Д. Кингери. – 2-е изд. – Москва : Изд-во литературы по строительству, 1967. – 576 с.

125. Технические характеристики систем ввода изображения фирмы «ВидеоТест» [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург, [б. г.]. – Режим доступа: <http://www.videotest.ru>. – Загл. с экрана.

126. Гумиров, М. А. Скоростная яркостная микропирометрия высокотемпературных дисперсных сред и материалов [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук / М. А. Гумиров. – Барнаул : АлтГТУ, 1997. – 19 с.

127. ГОСТ 14008-82. (СТ СЭВ 1061-78) Лампы температурные образцовые. Типы, основные параметры и допустимые характеристики. Общие технические требования [Текст]. – Введ. 1983-01-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1983. – 18 с.

128. ГОСТ 8.256-77. ГСИ. Нормирование и определение динамических характеристик аналоговых средств измерения. Основные положения [Текст]. – Введ. 1978-07-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1978. – 12 с.

129. Еськов, А. В. Многофункциональное устройство управления регистрацией изображений быстропротекающих процессов [Текст] / А. В. Еськов, А. Б. Добряк // Приборы и техника эксперимента. – 2007. – №3. – С. 160-161.
130. Новицкий, Л. А. Фотометрия быстропротекающих процессов [Текст] : справочник / Л. А. Новицкий, Б. М. Степанов. – Москва : Машиностроение, 1983. – 296 с.
131. Ситников, А. А. Подготовка исходного порошка гидроксиапатита кальция для детонационно-газового напыления на титановую основу [Текст] / А. А. Ситников, В. И. Яковлев, А. А. Попова // Ползуновский вестник. – 2012. – № 1/1. – С. 269-272.
132. Шарлаев, Е. В. Разработка методики и устройства оптического контроля скоростных характеристик высокотемпературных двухфазных струй [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Е. В. Шарлаев. – Барнаул : АлтГТУ, 2000. – 19 с.
133. Шоршоров, М. Х. Физико-химические основы детонационно-газового напыления покрытий [Текст] / М. Х. Шоршоров, Ю. А. Харламов. – Москва : Наука, 1978. – 224 с. : ил.
134. Сверхзвуковые двухфазные течения в условиях скоростной неравновесности частиц [Текст] / Н. Н. Яненко [и др.]. – Новосибирск : Наука, 1980. – 160 с. : ил.
135. Полупроводниковые формирователи сигналов изображения [Текст] : [пер. с англ.] / под ред. П. Йесперса, Ф. Ван де Виле, М. Уайта. – Москва : Мир, 1979. – 575 с. : ил.
136. Раевский, Н. П. Методы экспериментального исследования механических параметров машин [Текст] / Н. П. Раевский. – Москва : Изд-во АН СССР, 1952. – 236 с.

137. Розенштейн, А. З. Применение ЛДИС для исследования двухфазных течений газо-твердых частиц [Текст] / А. З. Розенштейн, К. Я. Сатузов. – Таллин : АН ЭССР, 1974. – 23 с. : ил.
138. Дейч, М. Е. Газодинамика двухфазных сред [Текст] / М. Е. Дейч, Г. А. Филиппов. – Москва : Энергия, 1968. – 424 с. : ил.
139. Дюррани, Т. Лазерные системы в гидродинамических измерениях [Текст] : [пер. с англ.] / Т. Дюррани, К. Грейтид. – Москва : Энергия, 1980. – 336 с. : ил.
140. Технические характеристики систем ввода изображения [Электронный ресурс] // Научно-производственная компания Видеоскан. – Электрон. дан. – Москва : НПК ВИДЕОСКАН, [б. г.]. – Режим доступа: <http://www.videoscan.ru>. – Загл. с экрана.
141. ГОСТ 3647-80. Материалы шлифовальные. Классификация. Зернистость и зерновой состав. Методы контроля [Текст]. – Введ. 1982-01-01. – Москва : Издательство стандартов, 2004. – 19 с.
142. ГОСТ 9.304-87. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия газотермические. Общие требования и методы контроля [Текст]. – Введ. 1989-01-01. – Москва : Издательство стандартов, 2001. – 11 с.
143. Попова, А. А. Технология получения детонационно-газового кальций-фосфатного покpытия на титановой основе [Текст] / А. А. Попова, В. И. Яковлев, А. А. Ситников // Инновации в машиностроении : сборник трудов международной молодежной конференции. – Томск : Изд-во Томского технологического университета, 2012. – С. 156-159.
144. ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики [Текст]. – Введ. 1975-01-01. – Москва : Стандартиформ, 2005. – 7 с.
145. Бутовский, К. Г. Материалы, используемые в производстве дентальных имплантатов [Текст] / К. Г. Бутовский, Н. В. Протасова // Современ-

ные проблемы имплантологии : сборник научных статей по материалам 6-й Международной конференции. – Саратов, 2002. – С. 21-29.

146. Петровская, Т. С. Физико-химические основы и технологии получения биосовместимых покрытий на титановых имплантатах и регулирование их биологических свойств [Текст] : дис. ... докт. техн. наук : 05.17.11 / Т. С. Петровская. – Томск, 2013. – 326 с.

147. Патент №2557924 Российская федерация. Способ получения детонационного биосовместимого покрытия на медицинский имплант [Текст] / В. И. Яковлев, (RU), А. А. Попова, (RU), А.А. Ситников, (RU), М. В. Логинова, А. В. Собачкин ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО Алт. гос. техн. ун-т. - №2014114085/15; заявл. 09.04.2014 ; опубл. 27.07.2015.

148. Влияние гранулометрического состава порошка гидроксиапатита кальция на структуру и фазовый состав покрытий, нанесенных методом детонационно-газового напыления [Текст] / А. А. Попова [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 11. – С. 41-45.



## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1 – Измерения №1 (50ГА+50TiNi (масс..,%)), кислород/пропан  
70/65

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	325,5	22	268,8
2	208,4	23	275,3
3	218,1	24	244,7
4	241,3	25	288,5
5	269,7	26	241,0
6	265,3	27	322,1
7	256,4	28	160,0
8	250,9	29	193,1
9	178,1	30	274,4
10	238,8	31	264,7
11	223,9	32	256,2
12	152,0	33	250,9
13	219,7	34	258,3
14	289,3	35	246,2
15	236,7	36	191,6
16	197,6	37	226,9
17	270,3	38	210,2
18	271,1	39	256,4
19	327,9	40	270,3
20	224,8	41	153,6
21	235,5		
среднее	243,8		
доверительное	11,2		

Таблица 2 – Измерения №2 (50ГА+50TiNi (масс..,%)), кислород/пропан  
70/65

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	295,9	22	244,4
2	189,5	23	250,3
3	198,3	24	222,5
4	219,4	25	262,3
5	245,2	26	219,1
6	241,2	27	292,8
7	233,1	28	145,5

8	228,1	29	175,5
9	161,9	30	249,5
10	217,1	31	240,6
11	203,5	32	232,9
12	138,2	33	228,1
13	199,7	34	234,8
14	263,0	35	223,8
15	215,2	36	174,2
16	179,6	37	206,3
17	245,7	38	191,1
18	246,5	39	233,1
19	298,1	40	245,7
20	204,4	41	139,6
21	214,1		
среднее	220,8		
доверительное	11,2		

Таблица 3 – Измерения №3 (50ГА+50TiNi (масс..%)), кислород/пропан  
70/65

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	328,8	22	375,9
2	210,5	23	385,0
3	220,3	24	342,2
4	243,7	25	403,5
5	272,4	26	337,1
6	268,0	27	450,5
7	259,0	28	223,8
8	253,4	29	270,1
9	179,9	30	383,8
10	241,2	31	370,2
11	226,1	32	358,3
12	153,5	33	350,9
13	221,9	34	361,3
14	292,2	35	344,3
15	239,1	36	268,0
16	199,6	37	317,3
17	273,0	38	294,0
18	273,8	39	358,6
19	331,2	40	378,0
20	227,0	41	214,8
21	237,9		
среднее	245,3		
доверительное	11,2		

Таблица 4 – Измерения №1 (70ГА+30TiNi (масс.,%)), кислород/пропан  
=70/65

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	275,7	22	227,1
2	182,2	23	232,6
3	186,7	24	206,8
4	212,5	25	243,8
5	233,5	26	203,6
6	229,7	27	272,1
7	222,0	28	135,2
8	217,2	29	163,1
9	154,2	30	231,9
10	206,8	31	223,6
11	193,8	32	216,4
12	131,6	33	212,0
13	190,2	34	218,2
14	250,5	35	208,0
15	205,0	36	161,9
16	171,0	37	191,7
17	234,0	38	177,6
18	234,8	39	216,6
19	283,9	40	228,3
20	194,7		
21	203,9		
среднее	210,2		
доверительное	14,3		

Таблица 5 – Измерения №2 (70ГА+30TiNi (масс.,%)), кислород/пропан  
=70/65

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	289,5	22	244,4
2	191,3	23	250,3
3	196,0	24	222,5
4	223,1	25	262,3
5	245,2	26	219,1
6	241,2	27	292,8
7	233,1	28	145,5
8	228,1	29	175,5
9	161,9	30	249,5
10	217,1	31	240,6
11	203,5	32	232,9
12	138,2	33	228,1

13	199,7	34	234,8
14	263,0	35	223,8
15	215,2	36	174,2
16	179,6	37	206,3
17	245,7	38	191,1
18	246,5	39	233,1
19	298,1	40	245,7
20	204,4		
21	214,1		
среднее	228,0		
доверительное	14,3		

Таблица 6 – Измерения №3 (70ГА+30TiNi (масс.,%)), кислород/пропан =70/65

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	291,2	22	243,8
2	192,4	23	249,7
3	197,2	24	221,9
4	224,4	25	261,6
5	246,7	26	218,5
6	242,6	27	292,0
7	234,5	28	145,1
8	229,5	29	175,0
9	162,9	30	248,9
10	218,4	31	240,0
11	204,7	32	232,3
12	139,0	33	227,5
13	200,9	34	234,2
14	264,6	35	223,2
15	216,5	36	173,7
16	180,7	37	205,8
17	247,2	38	190,6
18	248,0	39	232,5
19	299,9	40	245,1
20	205,6		
21	215,4		
среднее	222,0		
доверительное	14,3		

Таблица 7 – Измерения №1, (гидроксиапатит кальция), кислород/пропан =70/65

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
---------	--------	---------	--------

1	180,9	22	152,8
2	119,6	23	156,4
3	122,5	24	139,1
4	139,4	25	163,9
5	153,3	26	136,9
6	150,8	27	183,0
7	145,7	28	90,9
8	142,6	29	109,7
9	101,2	30	155,9
10	135,7	31	150,4
11	127,2	32	145,6
12	86,4	33	142,6
13	124,8	34	146,8
14	164,4	35	139,9
15	134,5	36	108,9
16	112,3	37	128,9
17	153,6	38	119,4
18	154,1	39	145,7
19	186,3	40	153,6
20	127,8		
21	133,8		
среднее	14,9		
доверительное	16,8		

Таблица 8– Измерения №2, (гидроксиапатит кальция) кислород/пропан =70/65

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	181,4	22	153,8
2	120,0	23	157,4
3	122,9	24	140,0
4	139,8	25	165,0
5	153,8	26	137,8
6	151,3	27	184,2
7	146,1	28	91,5
8	143,0	29	110,4
9	101,5	30	156,9
10	136,1	31	151,4
11	127,6	32	146,5
12	86,7	33	143,5
13	125,2	34	147,8
14	164,9	35	140,8
15	134,9	36	109,6
16	112,6	37	129,7

17	154,1	38	120,2
18	154,6	39	146,6
19	186,9	40	154,6
20	128,2		
21	134,2		
среднее	14,9		
доверительное	138,4		

Таблица 9– Измерения №3, (гидроксиапатит кальция) кислород/пропан  
=70/65

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	181,4	22	153,9
2	119,9	23	157,5
3	122,8	24	140,1
4	139,8	25	165,0
5	153,7	26	137,8
6	151,2	27	184,3
7	146,1	28	91,5
8	143,0	29	110,5
9	101,5	30	157,0
10	136,1	31	151,4
11	127,5	32	146,6
12	86,6	33	143,6
13	125,1	34	147,8
14	164,8	35	140,9
15	134,8	36	109,7
16	112,6	37	129,8
17	154,0	38	120,2
18	154,5	39	146,7
19	186,8	40	154,7
20	128,1		
21	134,1		
среднее	14,9		
доверительное	138,3		

Таблица 10 – Измерения №1, (50ГА+50TiNi (масс.,%)) кислород/пропан  
=70/50

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	383,3	22	323,6
2	253,6	23	331,4
3	259,8	24	294,6
4	295,6	25	347,2
5	324,7	26	290,2
6	319,5	27	387,5
7	308,8	28	193,0
8	302,2	29	232,7
9	214,8	30	330,3
10	287,7	31	318,6
11	269,8	32	308,4
12	183,5	33	302,1
13	264,7	34	311,0
14	348,3	35	296,4
15	285,1	36	230,9
16	238,2	37	273,3
17	325,5	38	253,2
18	326,4	39	308,7
19	394,6	40	325,4
20	270,9	41	323,6
21	283,7		
среднее	292,4		
доверительное	10,1		

Таблица 11 – Измерения №2, (50ГА+50TiNi (масс.,%)) кислород/пропан  
=70/50

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	384,2	22	331,0
2	254,5	23	339,0
3	260,7	24	301,4
4	296,5	25	355,2
5	325,6	26	296,9
6	320,4	27	396,4
7	309,7	28	197,4
8	303,1	29	238,1
9	215,7	30	337,9
10	288,6	31	325,9
11	270,7	32	315,5

12	184,4	33	309,0
13	265,6	34	318,2
14	349,2	35	303,2
15	286	36	236,2
16	239,1	37	279,6
17	326,4	38	259,0
18	327,3	39	315,8
19	395,5	40	332,9
20	271,8	41	331,0
21	284,6		
среднее	293		
доверительное	10,1		

Таблица 12 – Измерения №3, (50ГА+50TiNi (масс.,%)) кислород/пропан  
=70/50

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	368,0	22	323,2
2	243,5	23	331,0
3	249,4	24	294,2
4	283,8	25	346,8
5	311,7	26	289,8
6	306,7	27	387,1
7	296,4	28	192,6
8	290,1	29	232,3
9	206,2	30	329,9
10	276,2	31	318,2
11	259,0	32	308,0
12	176,2	33	301,7
13	254,1	34	310,6
14	334,4	35	296,0
15	273,7	36	230,5
16	228,7	37	272,9
17	312,5	38	252,8
18	313,3	39	308,3
19	378,8	40	325,0
20	260,1	41	323,2
21	272,4		
среднее	280,7		
доверительное	10,1		



Таблица 13 – Измерения №1, (70ГА+30TiNi (масс.,%)) кислород/пропан  
=70/50

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	347,5	22	268,8
2	229,5	23	275,3
3	235,2	24	244,7
4	267,7	25	288,5
5	294,2	26	241,0
6	289,5	27	322,1
7	279,7	28	160,0
8	273,7	29	193,1
9	194,3	30	274,4
10	260,5	31	264,7
11	244,3	32	256,2
12	165,8	33	250,9
13	239,6	34	258,3
14	315,6	35	246,2
15	258,2	36	191,6
16	215,5	37	226,9
17	294,9	38	210,2
18	295,7	39	256,4
19	357,7	40	270,3
20	245,3	41	268,8
21	256,9		
среднее	264,8		
доверительное	10,1		

Таблица 14 – Измерения №2, (70ГА+30TiNi (масс.,%)) кислород/пропан  
=70/50

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	383,3	22	323,6
2	253,6	23	331,4
3	259,8	24	294,6
4	295,6	25	347,2
5	324,7	26	290,2
6	319,5	27	387,5
7	308,8	28	193,0
8	302,2	29	232,7
9	214,8	30	330,3
10	287,7	31	318,6
11	269,8	32	308,4

12	183,5	33	302,1
13	264,7	34	311,0
14	348,3	35	296,4
15	285,1	36	230,9
16	238,2	37	273,3
17	325,5	38	253,2
18	326,4	39	308,7
19	394,6	40	325,4
20	270,9	41	323,6
21	283,7		
среднее	289,6		
доверительное	10,1		

Таблица 15 – Измерения №3, (70ГА+30TiNi (масс.,%)) кислород/пропан  
=70/50

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	384,2	22	331,0
2	254,5	23	339,2
3	260,7	24	301,8
4	296,5	25	355,6
5	325,6	26	296,6
6	320,4	27	396,5
7	309,7	28	197,9
8	303,1	29	238,1
9	215,7	30	337,9
10	288,6	31	325,8
11	270,7	32	315,2
12	184,4	33	309,3
13	265,6	34	318,3
14	349,2	35	303,2
15	286	36	236,7
16	239,1	37	279,9
17	326,4	38	259,6
18	327,3	39	315,1
19	395,5	40	332,2
20	271,8	41	331,8
21	284,6		
среднее	254,8		
доверительное	10,1		

Таблица 16– Измерения №1,(гидроксиапатит кальция) кислород/пропан  
=70/50

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	224,8	22	189,7647
2	148,5	23	194,3529
3	152,2	24	172,7059
4	173,2	25	203,6471
5	190,4	26	170,1176
6	187,3	27	227,3529
7	181,0	28	112,9412
8	177,1	29	136,2941
9	125,7	30	193,7059
10	168,6	31	186,8235
11	158,1	32	180,8235
12	107,3	33	177,1176
13	155,1	34	182,3529
14	204,2	35	173,7647
15	167,1	36	135,2353
16	139,5	37	160,1765
17	190,8	38	148,3529
18	191,4	39	181
19	231,5	40	190,8235
20	158,7	41	189,7647
21	166,2		
среднее	11,4		
доверительное	10,1		

Таблица 17– Измерения №2,(гидроксиапатит кальция) кислород/пропан  
=70/50

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	223,5	22	184,6
2	147,6	23	189,1
3	151,3	24	168,0
4	172,2	25	198,1
5	189,3	26	165,5
6	186,2	27	221,2
7	179,9	28	109,9
8	176,0	29	132,6
9	125,0	30	188,4
10	167,6	31	181,7
11	157,2	32	175,9
12	106,7	33	172,3

13	154,2	34	177,4
14	203,0	35	169,0
15	166,1	36	131,6
16	138,7	37	155,8
17	189,7	38	144,3
18	190,3	39	176,1
19	230,1	40	185,6
20	157,8	41	189,7647
21	165,2		
среднее	170,3		
доверительное	10,1		

Таблица 18– Измерения №3,(гидроксиапатит кальция) кислород/пропан =70/50

№ трека	V, м/с	№ трека	V, м/с
1	231,1	22	185,5
2	152,7	23	190,0
3	156,5	24	168,8
4	178,0	25	199,1
5	195,7	26	166,3
6	192,5	27	222,2
7	186,1	28	110,4
8	182,1	29	133,2
9	129,2	30	189,4
10	173,3	31	182,6
11	162,5	32	176,8
12	110,3	33	173,1
13	159,4	34	178,3
14	209,9	35	169,9
15	171,8	36	132,2
16	143,4	37	156,6
17	196,1	38	145,0
18	196,8	39	176,9
19	238,0	40	186,5
20	163,1	41	185,5
21	170,9		
среднее	176,2		
доверительное	10,1		