

На правах рукописи



МАРКЕЛОВА Ольга Анатольевна

**РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА  
ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ  
С ЗАПОЛНЯЕМОЙ ЖИДКИМИ КОМПОНЕНТАМИ  
ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**

Специальность 05.09.10 – Электротехнология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Саратов 2021

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

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Таран Владимир Маркович**

Официальные оппоненты: **Лепёшкин Александр Роальдович**  
доктор технических наук, старший научный сотрудник,  
профессор кафедры «Технология проектирования  
и производства двигателей летательных аппаратов»  
федерального государственного бюджетного образова-  
тельного учреждения высшего образования  
«Московский авиационный институт (национальный  
исследовательский университет)», г. Москва

**Петров Владимир Владимирович**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
профессор кафедры компьютерной физики и метаматери-  
алов на базе Саратовского филиала Института радиотех-  
ники и электроники им. В.А. Котельникова РАН  
федерального государственного бюджетного образова-  
тельного учреждения высшего образования «Саратовский  
национальный исследовательский государственный  
университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «08» апреля 2021 г. в 14:00 часов на заседании диссертацион-  
ного совета Д 212.242.10 при ФГБОУ ВО «Саратовский государственный техниче-  
ский университет имени Гагарина Ю.А.» по адресу: г. Саратов, ул. Политехниче-  
ская, 77, корпус 1, ауд. 319.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации,  
просим направлять по адресу: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77, СГТУ  
имени Гагарина Ю.А., ученому секретарю диссертационного совета Миргородской  
Екатерине Евгеньевне и по электронной почте: tee85@inbox.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Сара-  
товского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.  
и на сайте [www.sstu.ru](http://www.sstu.ru)

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » февраля 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.т.н., доцент

Миргородская Екатерина Евгеньевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Развитие современной техники характеризуется применением новых конструкционных материалов и функциональных покрытий. В различных областях техники применяются пористые покрытия деталей в качестве носителей жидких сред. Наполнителем, вводимым в пористую структуру, может быть лекарственное вещество для покрытий медицинского назначения, смазка для уменьшения трения, электролит для улучшения электротехнических свойств электродов и т. д. При этом покрытие рассматривается как система, состоящая из пор и каналов, связывающих между собой поры в сложную гидравлическую систему. В такой системе поры выполняют функцию емкостей для хранения жидких сред, а каналы обеспечивают транспортировку жидкости от поверхности покрытия внутрь пористой структуры при заполнении покрытия или ее обратное движение для выполнения функционального назначения.

В медицине одним из методов улучшения биосовместимости титановых внутрикостных конструкций является нанесение на их поверхность покрытий, которые должны обладать пористостью не менее 30-50 %, в сочетании с достаточной величиной адгезионной прочности (10-14 МПа) и твердости (свыше 5-6 ГПа, что обусловлено максимальными значениями твердости для твердых тканей). Подобные покрытия в настоящее время получают плазменно-электролитическими и газотермическими методами, в том числе электроплазменным напылением. Для реализации процесса ввода жидкости (пропитки) в пористое покрытие применяется ультразвуковая обработка.

Таким образом, актуальность работы обусловлена потребностью в решении комплекса задач, связанных с разработкой процесса электроплазменного напыления пористых покрытий с их последующей пропиткой под действием ультразвуковых колебаний, что имеет важное значение для повышения качества металлоизделий, в частности титановых конструкций для восстановительной медицины, и расширения масштабов применения различных инструментов электротехнологии.

**Степень разработанности темы исследования.** Процесс электроплазменного напыления характеризуется высокотемпературным концентрированным нагревом обрабатываемого материала, обладает хорошими возможностями для автоматизации. Большой вклад в разработку плазменных методов напыления внесли отечественные ученые Рыкалин Н.Н., Кудинов В.В., Калита В.И., Соколов Ю.В. Плазменное напыление биосовместимых высокопористых покрытий для медицинского применения развивали ученые Лясников В.Н., Таран В.М. Исследованиями свойств керамических покрытий занимались Лепешкин А.Р., Рыкалин Н.Н., Мубояджян С.А. Ультразвуковые методы обработки материалов исследовались в работах Аграната Б.А., Абрамова О.В., Бекренева Н.В.

Несмотря на большое число выполненных работ по формированию пористых покрытий, остались практически не исследованы вопросы получения композиционных покрытий на основе кальцийфосфатной керамики (например, гидроксиапатита) с прогнозируемыми показателями пористости и адге-

зионной прочности, а также задачи интенсификации заполнения пор покрытия жидкими средами (например, серебросодержащей суспензией) с использованием ультразвуковой обработки, что имеет большое значение для титановых конструкций, применяемых в восстановительной медицине.

**Цель работы** заключается в повышении качества титановых конструкций с пористым покрытием за счет разработки технологии электроплазменного напыления, обеспечивающей создание регулируемой пористой структуры и заполнения пор жидкими средами с применением ультразвуковой обработки.

Поставленная цель достигается при решении следующих **задач**:

1. Определить условия получения плазменных покрытий, обладающих прогнозируемыми характеристиками структуры и морфологии поверхности, создающих условия для проникновения, хранения и последующего высвобождения жидких компонентов.

2. Установить закономерности влияния параметров электроплазменного напыления, а именно тока дуги плазмотрона и дистанции напыления порошка гидроксиапатита, на адгезионную прочность, микротвердость и характеристики пористой структуры, в частности наличие пор и каналов макро- и микрометрового размера.

3. Определить технологические параметры пропитки пористых покрытий, в частности продолжительность воздействия ультразвуковых колебаний при выбранной частоте.

4. Разработать математическую модель, описывающую взаимодействие жидкого вещества с покрытием, содержащим макро-, микропоры и каналы, при воздействии ультразвуковых колебаний.

5. Разработать технологию формирования гидроксиапатитовых покрытий, полученных методом электроплазменного напыления с последующей пропиткой серебросодержащей суспензией под действием ультразвуковых колебаний, обладающих прогнозируемыми характеристиками структуры и морфологии поверхности, обеспечивающей условия для проникновения, хранения и последующего высвобождения жидких компонентов с прогнозируемой скоростью.

**Объектом исследования** являются электротехнологические процессы формирования пористых покрытий на титановых конструкциях, используемых в восстановительной медицине.

**Предметом исследования** являются закономерности получения плазменных покрытий, обладающих прогнозируемыми характеристиками структуры и морфологии поверхности, создающих условия для проникновения, хранения и последующего высвобождения жидких компонентов с применением ультразвуковых воздействий.

**Методы исследования.** Моделирование технологических процессов базировалось на физических принципах формирования пористых плазменных покрытий и явлении звукокапиллярного эффекта. Экспериментальные исследования выполнялись с применением теорий планирования эксперимента, обработка полученных результатов предусматривала построение регрессионных зависимостей. В диссертационной работе применен комплекс стандартных мето-

дов исследования: растровая электронная микроскопия, измерение микротвердости, оптическая микроскопия, механические испытания на растяжение, вихретоковый метод, лазерный спектральный анализ и комплексометрическое титрование.

**Научная новизна:**

1. Разработана математическая модель, позволяющая прогнозировать скорость введения жидких компонентов в пористую структуру покрытия, содержащего макро-, микропоры и каналы при воздействии на него ультразвуковых колебаний.

2. Установлены регрессионные зависимости адгезионной прочности, микротвердости и характеристик пористой структуры от параметров процесса плазменного напыления, позволяющие определить выбранные диапазоны изменения тока дуги плазматрона и дистанции напыления.

3. Предложена технология электроплазменного напыления покрытий, позволяющая регулировать параметры пористости, в частности наличие макро- и микропор и каналов, которые могут служить емкостью для хранения жидких компонентов.

4. Определены параметры процесса ультразвуковой пропитки гидроксиапатитовых покрытий серебросодержащей суспензией, обеспечивающей придание титановым конструкциям необходимых функциональных качеств.

**Теоретическая значимость.** Результаты, представленные в диссертационной работе, имеют фундаментальный характер и вносят вклад в развитие существующих представлений о формировании композиционных покрытий на основе порошка кальцийфосфатной керамики (гидроксиапатита) методом электроплазменного напыления. Выполненный анализ экспериментальных данных позволяет расширить представления о закономерностях формирования пористой структуры покрытий (распределении макро-, микропор и каналов), полученных методом электроплазменного напыления.

**Практическая значимость работы.** Предложен вариант практического применения пористых покрытий, полученных методом плазменного напыления, содержащих в своей структуре жидкие компоненты, в качестве покрытия эндопротезов (Патент РФ № 2560508). Предложено устройство для пропитки пористых покрытий жидкими компонентами (Патент РФ № 2561033). Определены параметры электроплазменного напыления покрытий, обладающих прогнозируемыми характеристиками общей пористости 14-52 %, наличием требуемого распределения величины пор и адгезионной прочности (не менее 10 МПа) за счет изменения тока дуги (от 300 до 400 А) и дистанции напыления (от 50 до 150 мм). Определены параметры ультразвуковой пропитки (продолжительность от 60 до 300 с при частоте ультразвуковых колебаний 22 кГц) пористых покрытий жидкими компонентами, позволяющие заполнить их эффективный объем. Результаты исследований внедрены при изготовлении изделий медицинской техники, а именно металлических компонентов ретракторов с антимикробными покрытиями, на ООО НПФ «Кварц».

**Личный вклад автора** состоит в разработке общей методики исследований, проведении и обработке результатов экспериментальных исследований,

разработке положений и результатов, выносимых на защиту, разработке математических моделей заполнения пористой структуры покрытий жидкими компонентами под действием ультразвуковых колебаний, установлении регрессионных зависимостей механических свойств и характеристик структуры от электротехнологических параметров. В совместных работах автору принадлежит ведущая роль при проведении теоретических и экспериментальных исследований, научном обосновании полученных результатов. В патентах № 2561033, № 2560508 вклад автора состоит в разработке технологии насыщения пористых покрытий жидкими веществами. В свидетельствах о регистрации программ для ЭВМ автором разработаны алгоритмы и написаны компьютерные программы на основании математических моделей и результатов экспериментальных исследований, выполненных автором. У автора нет конфликта интересов с соавторами по поводу авторских прав.

**Достоверность результатов.** Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается применением современного оборудования и аналитической аппаратуры, использованием стандартных методов испытаний, отсутствием противоречий полученных результатов исследований с данными других исследователей, соответствии теоретических зависимостей экспериментальным данным.

**Положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Использование тока дуги плазмотрона в диапазоне 300-400 А при дистанции напыления 50-150 мм позволяет получать гидроксиапатитовые пористые покрытия с регулируемым соотношением макро-, микропор и каналов, обеспечивающим проникновение, хранение и высвобождение жидких компонентов.

2. Скорость заполнения жидкими компонентами пористых гидроксиапатитовых покрытий зависит от их структурно-морфологических характеристик и гидравлических процессов насыщения, интенсифицированных ультразвуковыми колебаниями частотой 22 кГц.

3. Воздействие ультразвуковых колебаний с продолжительностью от 60 до 300 с при частоте 22 кГц на процесс пропитки жидкостью пористых электроплазменных покрытий со сложной системой макро-, микропор и каналов позволяет заполнить эффективный объем пор покрытия без существенного уменьшения толщины функционального слоя.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы представлены на научно-технических конференциях и семинарах: Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2016), 13-я Международная конференция «Пленки и покрытия – 2017» (Санкт-Петербург, 2017), XIII Международная научная конференция «Физика и радиоэлектроника в медицине и экологии» (Владимир-Суздаль, 2018), XIV Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанопотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2019), 10-я Международная научно-техническая конференция «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы – 2019» (Казань, 2019), XVI-я Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные

материалы и покрытия» (Москва, 2019), XI Международная научная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, 2020), Международная молодежная конференция «Современные материалы и технологии» (Саратов, 2020).

**Соответствие темы диссертации требованиям паспорта специальностей научных работников.** Диссертационная работа соответствует п. 1, 4 паспорта специальности 05.09.10 «Электротехнология».

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 17 печатных работ, из них 3 статьи в научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 1 статья, входящая в базы данных Web of Science / Scopus. Получены 2 патента РФ и 4 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

В диссертационной работе отражены результаты, полученные при выполнении научных исследований по программе «У.М.Н.И.К.» (контракт № 12132р/20843 от 29.07.2013) и Стипендии Президента РФ (СП-63.2019.4), а также в качестве исполнителя по грантам Президента РФ (№ МД-1403.2017.8) и РФФИ (№ 12-08-31217 мол\_а, № 15-03-02767 а, № 16-08-01250 а, № 18-38-00677 мол\_а), МД-965.2021.4.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков, 12 таблиц, 65 формул и состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 129 наименований, 9 приложений.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научные положения и результаты, выносимые на защиту.

**В первой главе** рассмотрены основные методы повышения функциональных характеристик, в том числе медико-биологических свойств, титановых конструкций медицинского назначения, изложены особенности формирования пористых покрытий методом электроплазменного напыления. Приведены факторы, влияющие на получение покрытий с высокой пористостью и адгезионной прочностью. Рассмотрены методы модификации покрытий, включая технологии пропитки жидкими веществами. Показано, что перспективной технологией введения жидких компонентов в пористое покрытие, полученное методом электроплазменного напыления, является ультразвуковая пропитка.

**Вторая глава** посвящена разработке методики и проведению экспериментальных исследований структурно-морфологических параметров покрытий, полученных методом электроплазменного напыления при различных режимах с последующей пропиткой жидкими компонентами, и анализу полученных результатов.

Двухслойное покрытие формировалось на поверхности образцов, изготовленных из технического титана ВТ1-00, при выбранных технологических режимах (таблица 1). Титановый подслои из порошка марки ПТС дисперсностью 100-150 мкм наносился при токе дуги 350 А и дистанции

напыления 200 мм. В качестве транспортирующего и плазмообразующего газа применялся аргон при расходах 19-20 л/мин и 2-3 л/мин, соответственно. Величина напряжения плазменной дуги ( $U$ ) составила 30 В.

Таблица 1 – Экспериментальные режимы напыления гидроксипатитовых покрытий

Номера групп образцов	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ток дуги $I$ , А	300	300	300	350	350	350	400	400	400
Дистанция напыления ( $L$ ), мм	150	100	50	150	100	50	150	100	50
Дисперсность порошка ( $\Delta$ ), мкм	70-90								

Полученные методом электроплазменного напыления покрытия подвергались пропитке жидким компонентом – 1%-м водным раствором повиваргола, представляющего собой металлополимерную композицию высокодисперсного серебра и полимерный стабилизатор. Образцы помещались в стакан с жидкостью, после чего подвергались обработке в ультразвуковой (УЗ) ванне при частоте  $22 \pm 0,5$  кГц. Пропитка производилась при температуре раствора  $T = 298 \pm 2$  К и продолжительности  $\tau = 60, 120, 300$  с.

Структурно-морфологические параметры покрытий изучали с использованием растрового электронного микроскопа «MIRA II LMU» в комбинации с системой энергодисперсионного рентгеновского спектрального анализа «INCA Energy 350» и многофункционального анализатора геометрических параметров микрообъектов «АГПМ-6М». Для контроля размеров макро-, микропор и каналов использовался высокоточный анализатор для определения площади удельной поверхности «NOVA2000e». Толщина покрытий определялась вихретоковым методом с использованием прибора «Константа К5» и металлографией с помощью микроскопа «МИМ-7» на поперечных шлифах. Микротвердость покрытия изучали с использованием микротвердомера «HVS-1000», адгезионную прочность определяли методом сдвига на универсальной испытательной машине «ИР 5082-100». Содержание серебра в покрытии исследовалось с помощью лазерного спектроаналитического комплекса «Спектр-2000». Скорость выхода жидкого вещества из покрытия определяли методом комплексометрического титрования.

Согласно данным растровой электронной микроскопии гидроксипатитовые покрытия, полученные при  $I = 300$  А, сформированы частицами округлой формы с размером 20-30 мкм. При дистанции напыления 100 мм в покрытии наблюдались поры величиной 1-7 мкм.

Покрытие, сформированное при  $I = 350$  А на различных дистанциях напыления, характеризовалось наличием множества мелких частиц неправильной формы. При дистанции напыления 100 мм в структуре покрытия различались как достаточно крупные поры – до 100 мкм, так и мелкие – 1-2. При минимальной дистанции напыления 50 мм характерна более плотная упаковка частиц с меньшим числом открытых пор, также присутствовали микропоры размерами 1-3 мкм.

При максимальном токе  $I = 400$  А и на различных дистанциях напыления структура покрытий представлена слоями расплавленных частиц, имеющих вытянутую форму. Уменьшение дистанции напыления до 50 мм привело к

увеличению доли частиц среднего размера 20-40 мкм с включениями микропор величиной около 1-5 мкм.

Общая пористость покрытия при фиксированной дистанции напыления снижалась при возрастании тока дуги плазмотрона (таблица 2).

Таблица 2 – Средние значения параметров пористой структуры гидроксиапатитовых покрытий, полученных при различных режимах электроплазменного напыления

Дистанция напыления, мм	Ток дуги, А	Общая пористость, %	Количество мелких пор (менее 2 мкм), %	Количество средних пор (2-40 мкм), %	Количество крупных пор (более 40 мкм), %	Средняя величина крупных пор, мкм
150	300	52,3	5	35	60	52,4
	350	42,4	15	50	35	41,2
	400	38,7	35	45	20	40,1
100	300	45,7	7	44	49	38,6
	350	31,8	12	60	20	33,2
	400	31,2	35	50	15	23,7
50	300	53,4	7	41	52	34,5
	350	30,6	10	50	40	27,1
	400	24,7	40	50	10	14,2

Увеличение тока с 300 до 400 А для дистанции напыления 150 мм привело к снижению пористости покрытия в среднем на 10 %. При дистанции напыления 50 мм и повышении тока дуги пористость покрытий снижалась более чем на 30 %, что обусловлено высокой скоростью частиц при соударении с поверхностью титановой основы и, вероятно, большей степенью проплавления частиц в покрытии.

При фиксированной дистанции напыления и увеличении тока дуги количество мелких пор, имеющих величину менее 2 мкм, возрастает в среднем в пять раз. Данный факт можно объяснить перегревом напыляемых частиц и формированием трещиноватой структуры при охлаждении и затвердевании, благодаря чему в частице формируются микроразмерные поры и соединительные каналы.

Увеличение тока дуги при дистанции напыления 100 мм приводит к прямо пропорциональному уменьшению числа микропор в диапазоне от 2 до 40 мкм. При  $I = 300$  А характеристики пористости принимают экстремальные значения.

Снижение количества крупных пор размером более 40 мкм при увеличении тока дуги наблюдалось для рассмотренных покрытий, полученных при различных дистанциях напыления. Наибольшую пористость около 50-60 % имели покрытия, сформированные при токе дуги  $I = 300$  А во всем диапазоне изменения дистанции напыления. С увеличением тока дуги плазмотрона число микропор крупного размера снижается до 10-20 %, что связано с проплавлением частиц порошка, уплотнением структуры покрытия, практически не содержащего в своем составе крупных пор (более 40 мкм).

Регрессионная зависимость для определения основного технологического фактора – тока дуги плазмотрона в зависимости от необходимой пористости с учетом дистанции напыления может быть представлена в полиномиальном виде:

$$I = 515 - 4,4 \cdot L - \frac{9003}{\Pi^2} + 0,01 \cdot L^2 + \frac{13,9 \cdot 10^4}{\Pi^2} + 104,2 \cdot \frac{L}{\Pi}, \quad (1)$$

где  $I$  – ток дуги, А;  $\Pi$  – общая пористость, %;  $L$  – дистанция напыления, мм.

Результаты исследования пористости показали, что гидроксиапатитовое покрытие имело в своем составе открытые поры, формирование которых происходило преимущественно при минимальном токе  $I = 300$  А. Внутри частиц покрытия имелись также микропоры, формируемые преимущественно при наибольшем токе  $I = 400$  А. Наибольшее количество пор средних размеров обнаруживалось в покрытии, полученном при токе дуги  $I = 350$  А.

Механические свойства, в частности микротвердость, зависели от пористости покрытий. Наибольшую микротвердость около  $6,8 \pm 0,2$  ГПа имело покрытие, полученное при  $I = 400$  А и дистанции  $L = 50$  мм. Это объясняется низкой дефектностью покрытия ( $\Pi \approx 24$  %), полученного при данном режиме напыления. При  $I = 300$  А и дистанции  $L = 150$  мм полученное покрытие обладало минимальной микротвердостью около  $4,4 \pm 0,2$  ГПа в сочетании с повышенной пористостью (не менее 50 %).

Для соблюдения заданных размерных характеристик титановых конструкций и с технологической точки зрения важно прогнозировать толщину пористого покрытия после ультразвуковой обработки, включая пропитку (таблица 3).

Таблица 3 – Толщина гидроксиапатитовых покрытий после УЗ-пропитки

Дистанция напыления, мм	Ток дуги, А	Средняя толщина сформированного слоя, мкм			
		без УЗ-пропитки	с УЗ-пропиткой при продолжительности, с		
			60	120	300
150	300	61,6	60,5	59,1	57,1
	350	49,0	48,5	48,0	47,6
	400	39,5	39,0	38,7	38,4
100	300	63,5	62,2	62,0	60,1
	350	59,2	58,9	58,2	57,9
	400	36,0	35,9	35,5	35,2
50	300	46,2	45,2	44,7	43,2
	350	37,1	36,8	36,1	35,9
	400	29,3	28,8	28,5	28,1

При продолжительности УЗ пропитки  $\tau = 300$  с толщина покрытий уменьшалась в среднем на 5-10 %, что свидетельствует о воздействии УЗ колебаний на структуру покрытий, в частности разрушении слоев покрытия под действием кавитации. В диапазоне от 60 до 120 с толщина покрытий снижалась на 2-5 %. Максимальное уменьшение толщины покрытия наблюдалось у образцов, полученных при токе дуги 300 А на всех дистанциях напыления, что, вероятно, определялось низкой когезионной прочностью.

При токе дуги  $I = 400$  А покрытие обладало наибольшей адгезионной прочностью около 14,2 МПа в сочетании с большой долей пор и каналов. Наименьшая прочность покрытий 7,5-7,8 МПа наблюдалась при  $I = 300$  А, что связано с высокими значениями пористости и числа крупных пор. При среднем токе дуги  $I = 350$  А адгезионная прочность составила 8-11 МПа.

Регрессионная зависимость для определения тока дуги плазматрона от необходимой величины адгезионной прочности покрытия и дистанции напыления представлена в дробно-полиномиальном виде:

$$I = 745 - 65 \cdot \sigma - 7 \cdot L + 2 \cdot \sigma^2 + 0,009 \cdot L^2 + 0,7 \cdot L \cdot \sigma, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – адгезионная прочность покрытия, МПа;  $L$  – дистанция напыления, мм;  $I$  – ток дуги плазматрона, А.

Результаты лазерного спектрального анализа покрытий, пропитанных 3 %-м водным раствором повияргола с применением УЗ-колебаний, показали, что покрытия, сформированные при  $I = 400$  А, при различных дистанциях напыления имели минимальную скорость пропитки.

Интенсивность пропитки ограничивалась невысоким уровнем пористости и наличием большого количества мелких пор. Покрытия, сформированные при  $I = 300$  А на различных дистанциях напыления, заполнялись жидким веществом уже при продолжительности пропитки 60 с, что связано с большим количеством крупных макропор.

Для покрытий, сформированных при  $I = 350-400$  А, жидкое вещество заполняло весь эффективный объем покрытий при продолжительности пропитки 300 с, что подтвердило гипотезу о наличии в покрытии каналов для транспорта жидкого вещества.

Для покрытий, сформированных при  $I = 300$  А, характерно достаточно быстрое высвобождение жидкого вещества из объема покрытия (рисунок 1).

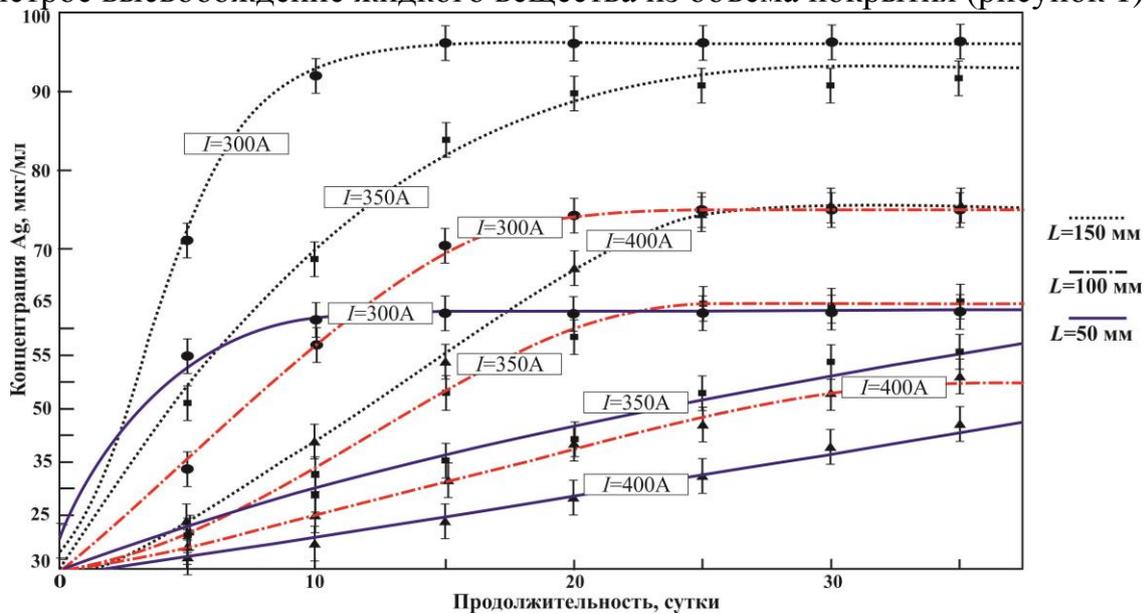


Рисунок 1 – Скорость выхода повияргола из пористого покрытия, полученного методом плазменного напыления, при различных токах дуги плазматрона и дистанции напыления

Максимальная концентрация частиц серебра в растворе наблюдалась в среднем на 5-15 сутки. В связи с этим целесообразно применение данного типа покрытия в случае необходимости ускоренной доставки жидких веществ в большой концентрации в область оказания лечебного воздействия.

Для покрытий, сформированных при  $I = 350$  А, максимальная концентрация вещества фиксировалась на 15-20 сутки. При максимальном токе  $I = 400$  А формировались пористые покрытия, для которых характерна сниженная концентрация жидкого вещества, вплоть до 30 суток и более. Данный тип покрытий целесообразно применять для изделий с необходимым пролонгированным высвобождением жидких веществ.

**Третья глава** посвящена математическому моделированию, позволяющему прогнозировать скорость насыщения жидкими компонентами пористой структуры плазменных покрытий, содержащих макро-, микропоры и каналы при воздействии ультразвуковых колебаний (рисунок 2а, б). В качестве геометрических моделей пор и каналов выбраны фигуры усеченного конуса и цилиндра (рисунок 2в).

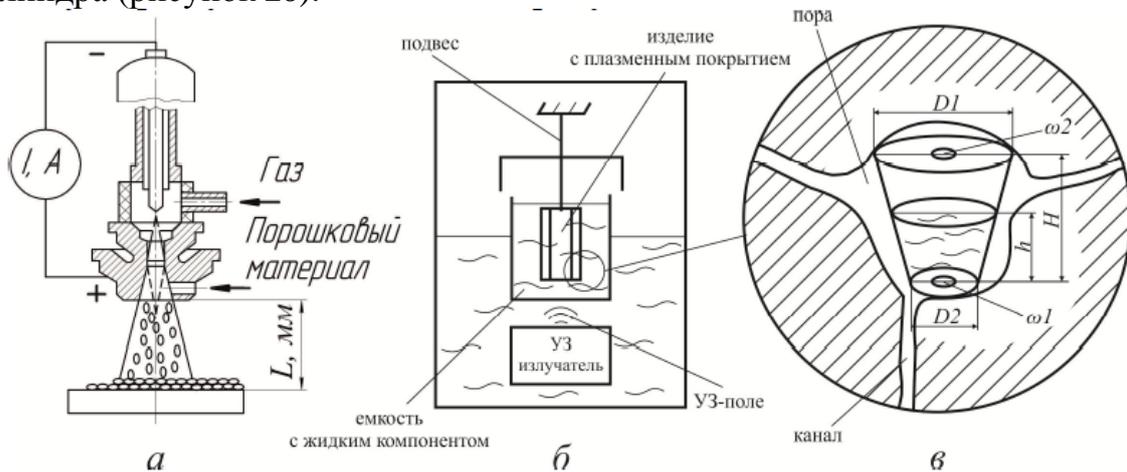


Рисунок 2 – Схема получения композиционного покрытия: а – процесс нанесения покрытий методом электроплазменного напыления; б – пропитка покрытия жидким компонентом под действием УЗ-колебаний; в – модельное схематическое изображение пор в виде усеченного конуса и его геометрические параметры:  $D_1$  – диаметр большого основания;  $D_2$  – диаметр малого основания;  $H$  – высота усеченного конуса;  $h$  – уровень жидкости;  $\omega_1, \omega_2$  – площади отверстий

Рассматривая входное и выходное отверстие для ввода жидкости с макро- и микропоры как устье капилляра и опираясь на уравнения капиллярного давления, динамики для столба жидкости, силы трения жидкости, получено выражение для оценки подъема жидкости в капилляре при акустических воздействиях:

$$h = \sqrt[3]{\frac{1}{g} \left( \frac{P_m R_{min} R_k^2}{16\eta r} \right)^2}, \quad (3)$$

где  $P_m$  – амплитуда давления ударной волны, возникающей при схлопывании пузырька;  $R_{min}$  – минимальный радиус пузырька при схлопывании;  $R_k$  – радиус капилляра;  $\eta$  – динамическая вязкость жидкости;  $r$  – расстояние от центра пузырька до капилляра;  $g$  – ускорение свободного падения.

Определено уравнение для нахождения изменения уровня жидкости в единичной поре ( $\Delta h$ ), имеющей один входной капиллярный канал:

$$\frac{\pi}{4} \left[ D_2 + (D_1 - D_2) \frac{h}{H} \right]^2 \cdot \Delta h = \sqrt[3]{\frac{1}{g} \left( \frac{P_m R_{min} R_k^2}{16 \eta r} \right)^2} \cdot \Delta t, \quad (4)$$

где  $\Delta t$  – временной интервал, за который происходило изменение объема жидкости в поре.

Согласно выражению для нахождения амплитуды давления ударной волны при схлопывании пузырька и заданным значениям среднего диаметра пор ( $D$ ), свойств жидкости ( $k_l$ ), толщины покрытия ( $H$ ) и гидростатического давления, получена зависимость между изменением уровня жидкости в канале ( $\Delta h$ ) и частотой УЗ колебаний ( $f$ ) при пропитке покрытий:

$$f = \frac{\Delta h}{k_1} \varphi(D, H, R_{min}). \quad (5)$$

Для всех построенных моделей усредненные значения параметров пор и капилляров определялись методом статистического моделирования Монте-Карло.

**В четвертой главе** даны технологические рекомендации по проведению процесса электроплазменного напыления покрытий с последующей УЗ пропиткой жидкими веществами. Представлены рекомендуемые режимы получения покрытий, такие как ток дуги плазмотрона и дистанция напыления в зависимости от необходимой общей пористости, микротвердости покрытий и необходимой скорости высвобождения жидкого компонента. На основе математической модели и регрессионных зависимостей разработаны компьютерные программы.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

На основе выполненных исследований процесса электроплазменного напыления покрытий и ультразвуковой обработки пористой структуры, позволяющей использовать ее в качестве емкости для хранения жидких веществ, внедряемых при последующей УЗ пропитке серебросодержащей суспензией, решена актуальная научно-практическая задача повышения качества титановых конструкций с пористыми покрытиями, при этом:

1. Определены диапазоны изменения выбранных технологических параметров, в частности ток дуги плазмотрона 300-400 А, дистанция напыления 50-150 мм для формирования плазменных покрытий, обладающих прогнозируемыми характеристиками структуры и морфологии поверхности, создающих условия для проникновения, хранения и последующего высвобождения жидких компонентов.

2. Установлено влияние тока дуги плазмотрона и дистанции напыления порошка гидроксиапатита на адгезионную прочность, микротвердость и характеристики структуры покрытия. Так, при  $I = 300$  А покрытие обладает наибольшей открытой пористостью – 45-55 %, при  $I = 350$  А – наибольшим количеством (50-60 %) крупных пор (2-40 мкм), при токе  $I = 400$  А покрытие характеризуется преобладанием мелких пор (менее 2 мкм) в количестве 35-40 %. Адгезионная прочность покрытий, полученных методом электроплаз-

менного напыления, зависит от тока дуги плазмотрона и дистанции напыления, наибольшей прочностью сцепления (8,6-14,2 МПа) обладают покрытия, сформированные при  $I = 450$  А. Наибольшая твердость ( $6,8 \pm 0,2$  ГПа) покрытия достигается при  $I = 400$  А и дистанции напыления  $L = 50$  мм. При  $I = 300$  А и  $L = 150$  мм покрытие обладает наименьшей микротвердостью около  $4,4 \pm 0,2$  ГПа.

3. Определены технологические параметры пропитки пористых покрытий жидкими веществами под действием УЗ-колебаний. Установлено, что при частоте УЗ-колебаний 22 кГц удалось внедрить жидкое вещество в эффективный объем покрытия (30-65 мкм). Для покрытий, сформированных при токе дуги  $I = 300-350$  А на дистанции напыления  $L = 50-150$  мм, оптимальная продолжительность пропитки составила  $\tau = 120$  с (не было выявлено существенного изменения толщины покрытия); для покрытий, сформированных при токе дуги  $I = 400$  А и всего диапазона дистанции напыления  $L = 50-150$  мм, определено  $\tau = 300$  с.

4. Разработана математическая модель, описывающая взаимодействие жидкого вещества с покрытием, содержащим макро-, микропоры и каналы, при воздействии ультразвуковых колебаний. Установлены регрессионные зависимости, позволившие обосновать выбранные диапазоны изменения тока дуги плазмотрона и дистанции напыления для получения регулируемых характеристик пористой структуры.

5. Разработана технология формирования порошковых гидроксипатитовых покрытий, полученных методом электроплазменного напыления с последующей пропиткой серебросодержащей суспензией под действием УЗ колебаний. Установлено, что при  $I = 300$  А покрытие обладает наибольшей скоростью высвобождения жидкого компонента – 5-15 сутки; при  $I = 350$  А покрытие характеризуется выходом жидкого компонента на 15-20 сутки; при  $I = 400$  А – скорость высвобождения жидкого компонента – до 30 суток и более. Для изделий, подверженных высоким нагрузкам с необходимым пролонгированным высвобождением жидких веществ, например внутрикостных конструкций, для полного замещения костной ткани рекомендуется формирование покрытия с использованием следующих технологических режимов:  $I = 350-400$  А,  $L = 50-100$  мм, частота УЗ колебаний в процессе пропитки  $f = 22$  кГц, продолжительность пропитки – не более  $\tau = 300$  с. Для изделий с необходимой ускоренной доставкой жидких компонентов, например дентальных имплантатов, рекомендуются следующие технологические режимы:  $I = 300-350$  А,  $L = 100-150$  мм, частота УЗ-колебаний в процессе пропитки  $f = 22$  кГц, продолжительность пропитки  $\tau = 120$  с.

#### **Результаты диссертации опубликованы в следующих основных работах:**

*Публикации в рецензируемых изданиях Перечня ВАК Минобрнауки России*

1. Маркелова О.А. Исследование электротехнологических процессов формирования покрытий с прогнозируемой пористостью / О.А. Маркелова, А.В. Лясникова // Вопросы электротехнологии. – 2018. – № 4 (21). – С. 109-114.

2. Маркелова О.А. Технология импрегнации пористых плазмонапыленных покрытий, полученных при различных технологических режимах напыления, жидкими веществами под действием ультразвуковых колебаний / О.А. Маркелова, И.П. Гришина // Вопросы электротехнологии. – 2019. – № 1 (22). – С. 104-107.

3. Маркелова О.А. Алгоритмическое обеспечение численного моделирования прочности плазмонапыленных пористых покрытий / В.М. Таран, А.В. Лясникова, О.А. Дударева, О.А. Маркелова, И.П. Гришина // Вопросы электротехнологии. – 2019. – № 1 (22). – С. 108-114.

*Публикации в изданиях, входящих в базы Web of Science или Scopus*

4. Markelova O.A. Mathematical Modeling of Stress in Plasma Coatings Used in Medicine / A.V. Lyanikova, V.M. Taran, O.A. Markelova, O.A. Dudareva, I.P. Grishina // Biomedical Engineering. – 2013. – V. 47 (3). – P. 142-145. <https://doi.org/10.1007/s10527-013-9354-5>.

*Патенты*

5. Пат. 2561033 РФ, МПК А61L 27/56 (2006.01). Устройство для пропитки пористых изделий / Таран В.М., Лясникова А.В., Лясников В.Н., Дударева О.А., Гришина И.П., Маркелова О.А.; заявитель и патентообладатель: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.; заявл. 08.08.2014; опубл.: 27.07.2015, Бюл. №23.

6. Пат. 2560508 РФ, МПК А61С 13/03 (2006.01) А61L 27/52 (2006.01) А61К 33/38 (2006.01) А61Р 43/00 (2006.01). Способ насыщения пористого покрытия эндопротезов / Таран В.М., Лясникова А.В., Дударева О.А., Гришина И.П., Маркелова О.А.; заявитель и патентообладатель: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.; заявл. 25.07.2014, опубл.: 27.07.2015., Бюл. № 23.

*Свидетельства о регистрации программы для ЭВМ*

7. Программа для статистического моделирования пористой структуры плазмонапыленных покрытий: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014618246 РФ / А.В. Лясникова, В.М. Таран, О.А. Маркелова, О.А. Дударева, И.П. Гришина; правообладатель: СГТУ имени Гагарина Ю.А. – № 2014615845; заявл. 17.06.2014; опубл. 13.08.2014.

8. Программа для расчета времени заполнения пористого покрытия жидким веществом: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015662313 РФ / А.В. Лясникова, О.А. Маркелова, В.Н. Лясников, О.А. Дударева; правообладатель: СГТУ имени Гагарина Ю.А. – № 2015619107; заявл. 30.09.2015; опубл. 19.11.2015.

9. Программа для расчета режимов электроплазменного напыления пористых покрытий и режимов их последующей импрегнации жидкими веществами: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017615573 РФ / А.В. Лясникова, О.А. Маркелова, И.П. Гришина, О.А. Дударева, В.Н. Лясников; правообладатель: СГТУ имени Гагарина Ю.А. – № 2016663410; заявл. 08.12.2016; опубл. 18.05.2017.

10. Программа для определения режимов электроплазменного напыления наноструктурированных композитных покрытий, обладающих определенной адгезионной прочностью: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018610957 РФ / А.В. Лясникова, О.А. Маркелова, И.П. Гриши-

на, О.А. Дударева, В.Н. Лясников; правообладатель СГТУ имени Гагарина Ю.А. – № 2017662059; заявл. 23.11.2017; опубли. 19.01.2018.

*Публикации в прочих научных изданиях*

11. Маркелова О.А. Разработка автоматизированного комплекса для адаптивного проектирования и управления плазменным процессом получения пористых покрытий / В.М. Таран, А.В. Лясникова, В.Н. Лясников, О.А. Дударева, О.А. Маркелова // Вопросы электротехнологии. – 2014. – № 1 (2). – С. 104-112.

12. Маркелова О.А. Вероятностно-сетевое моделирование структуры нанокompозитных пористых покрытий / И.П. Гришина, В.М. Таран, А.В. Лясникова, О.А. Дударева, О.А. Маркелова // Конструкции из композиционных материалов. – 2017. – № 2 (146). – С. 46-49.

13. Маркелова О.А. Исследование влияния характеристик исходных порошков и режимов плазменного напыления на свойства металлокерамических покрытий / А.В. Лясникова, И.П. Гришина, О.А. Дударева, О.А. Маркелова // Конструкции из композиционных материалов. – 2013. – № 1. – С. 31-36.

14. Маркелова О.А. Статистическое моделирование движения жидкого лекарственного вещества в пористых биокompозиционных покрытиях / А.В. Лясникова, В.М. Таран, О.А. Маркелова, О.А. Дударева, И.П. Гришина // Конструкции из композиционных материалов. – 2014. – № 4 (136). – С. 34-39.

15. Маркелова О.А. Алгоритмическое обеспечение процесса математического моделирования пористости биокompозитных покрытий / В.М. Таран, И.П. Гришина, А.В. Лясникова, О.А. Дударева, О.А. Маркелова // Конструкции из композиционных материалов. – 2018. – № 3 (151). – С. 40-44.

16. Маркелова О.А. Исследование технологии получения пористых плазмонанпыленных покрытий, обладающих прогнозируемыми структурно-морфологическими характеристиками / О.А. Маркелова, В.М. Таран // Быстрозакаленные материалы и покрытия: материалы XVI-й Междунар. науч.-техн. конф. / МАИ.– Москва: Пробел-2000, 2019. – С. 81-84.

17. Маркелова О.А. Исследование скорости высвобождения жидких веществ из пористых покрытий, полученных методом плазменного напыления / О.А. Маркелова, И.П. Гришина, В.М. Таран // Машиностроение: новые концепции и технологии: сб. статей Всерос. науч.-практ. конф. студ., аспирантов и молодых ученых. – Красноярск: СибГУ им. М.Ф. Решетнёва, 2019. – С. 263-266.

Подписано в печать 02.02.2021

Формат 60×84 1/16

Бум. офсет.

Усл. печ. л. 1,0

Уч.-изд. л. 1,0

Тираж 100 экз.

Заказ 5

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054, Саратов, ул. Политехническая, 77

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

Тел.: 8 (8452) 99-87-39, e-mail: izdat@ssitu.ru