

**МОДЕЛЮВАННЯ МЕХАНІЗМУ ФОРМУВАННЯ  
БЮКЕРАМІЧНОГО ПОКРИТТЯ НА МЕТАЛІЧНИХ ПІДКЛАДКАХ**

*Наведено аналіз експериментальних даних для визначення механізму формування покриття гідроксилапатиту за допомогою детонаційного напилення. Досліджено вплив детонаційної хвилі на плівку й агрегатного стану поверхні гранул на адгезію плівки до металічної підкладки. Установлено оптимальні значення основних параметрів режиму напилення.*

**Вступ.** Сучасні технології виготовлення імплантатів все ширше використовують біосумісні матеріали. Біосумісна кераміка має здатність створювати безпосередній зв'язок із кістковою тканиною при відсутності негативних реакцій організму. Біологічна поведінка керамічних матеріалів залежить від багатьох факторів, а саме: від їх хімічного й фазового складу, мікроструктури, розміру пор. Найкраще відповідають вимогам медиків матеріали на основі гідроксилапатиту (ГАП)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Проте ГАП-кераміка не завжди має достатню міцність. Тому перспективними є металічні, наприклад, титанові імплантати, які покриті плівкою із гідроксилапатиту.

Детонаційний метод нанесення покриття дає можливість зберегти цінні з медичної точки зору властивості ГАП. Проте теорія цього методу розроблялась на матеріалах, для яких наявність і мікроструктура пор або не відігравали суттєвої ролі, або вважались негативною проблемою, яку необхідно по можливості усунути. Речовини, що традиційно використовуються для детонаційного напилення, можуть бути перетворені в кераміку (наприклад, оксид алюмінію), але вони попередньо не спікаються. Враховуючи специфіку ГАП-кераміки, яку напиляють детонаційним методом, необхідно розробити теорію, що могла б описувати і моделювати створення плівки ГАП на металічних підкладках.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Утворення міцного з'єднання частинок із підкладкою є однією із основних умов, необхідних для утворення якісного покриття. У роботах [1, 2] розглядається кінетика з'єднання матеріалів при детонаційному напиленні. Автори приходять до висновку, що завдяки високій швидкості і тиску, який досягає  $10^{10}$  Па, відбувається з'єднання матеріалів у твердому стані. Це призводить до механічної активації процесу, який збільшує швидкість хімічної реакції між частинками та підкладкою на декілька порядків. Однак у вказаних роботах не розглядається стадія формування фізичного контакту, яка повинна передувати стадії хімічних реакцій. Деякі автори стверджують, що для контакту частинок із потоку, який напилюється, і матеріалу підкладки необхідна рідка фаза. В роботах [3, 4] наводяться дослідження карбідів вольфраму, бору, кремнію як матеріалу для покриття. Виходячи із наведених у них даних, детонаційне покриття із чистих карбідів отримати неможливо через високу тугоплавкість останніх. На основі описаного вище можна сказати, що єдиної точки зору на механізми, які описують формування детонаційного покриття, не існує. Іноді дані різних авторів навіть суперечать одне одному. Проте впевнено можна сказати, що для різних речовин, які напиляються, процеси утворення з'єднання в твердій і рідкій фазах проходять по-різному.

**Постановка завдання.** Перед нами постало завдання визначити значення тих чи інших процесів, які відбуваються з ГАП-керамікою при детонаційному напиленні її гранул. Знання механізму формування покриття дає можливість керувати ним. Для створення адекватної моделі необхідно провести ряд досліджень. Спочатку слід визначити основний параметр, який має кореляцію з адгезією або іншими параметрами, які описують якість покриття. Далі необхідно встановити зв'язок цього параметра з агрегатним станом частинки під час взаємодії її з підкладкою. Звичайно, що при таких дослідженнях виникають супутні питання. Зокрема, це стосується поверхневої енергії і стану підкладки. Питання активації підкладки в цій роботі не розглядається, але вплив детонаційної хвилі і продуктів згорання описано, що важливо для цілісності моделі, яка має давати практичні рекомендації щодо параметрів режиму напилення ГАП-кераміки.

**Основні наукові результати.** Основні характеристики покриття залежать від процесів, які проходять на поверхні підкладки. Вони можуть проходити по-різному, оскільки є досить складними і різнобічними. Ми спробували визначити основні закономірності, які впливають на адгезію і суцільність покриття.

Доведено, що поверхнева енергія впливає на структуровий зв'язок покриття і підкладки при детонаційному напиленні [5]. Поверхневу енергію можна задати різним чином. Зокрема, вона може бути принесена детонаційною хвилею, яка утворюється у стволі. Для того, щоб вплив детонаційної хвилі був суттєвим, треба зменшувати відстань між поверхнею підкладки і відкритим кінцем ствола (дистанцію напилення  $L$ ).

Нами були проведені дослідження впливу детонаційної хвилі на процес формування покриття. Критерієм впливу ми вибрали коефіцієнт заповнення. Ця величина визначалась так, як описано нижче. Для кожної дистанції наплення вимірювали діаметр круга  $D$ , який визначав основне покриття. Для малих дистанцій наплення (до 100 мм) цей діаметр співпадав із внутрішнім діаметром відкритого кінця ствола детонаційної установки. При більших дистанціях наплення проявлялась поперечна складова швидкості частинок ГАП, які напілялися, тому діаметр зростає. Центр круга – точка перетину осі ствола з поверхнею підкладки. Край круга мав би бути заповнений напіленою речовиною не менше ніж на 20 %. Це потрібно було для того, щоб похибка, яка виникала при виставленні ствола по нормалі до поверхні підкладки, була значно меншою, ніж відносна кількість речовини на краю круга, який визначав основне покриття. Після вимірювання діаметра цього круга він сканувався і переносився в цифрове зображення. За допомогою комп'ютера по кількості клітинок  $N$ , які були заповнені речовиною більше ніж на половину, визначався коефіцієнт заповнення:

$$b = \frac{4N}{\pi D^2} \cdot 100\% , \quad (1)$$

де  $D$  – в міліметрах.

Коефіцієнт заповнення визначався після того, як обкладка «обдувалась» газами із детонаційної установки без завантаження речовини, яка напілялась. Режим такої «обдувки» наступний: співвідношення ацетилену і кисню еквімолярне ( $C_2H_2 : O_2 = 1 : 1$ ), відстань від підкладки до відкритого краю ствола 60 мм. Такий режим був аналогічний до того, яким має відбуватись експрес-перевірка якості півки. Тільки в останньому випадку в ствол завантажувалась електрокорунд грануляцією 0,1–0,2 мм.

На рис. 1 наведено експериментальні дані зміни коефіцієнта заповнення для різних дистанцій наплення із детонаційної установки, у якої ствол мав внутрішній діаметр 15 мм. Із графіка видно для  $L < 50$  мм різке зменшення коефіцієнта заповнення. Дослідження покриття під мікроскопом показало для цього випадку велику кількість мікротріщин, які виникали на поверхні підкладки по причині механічних напруг, що є наслідком впливу детонаційної хвилі. Вплив визначався як тепловим ударом (температура детонаційної хвилі на виході із ствола 5000 К [6]), так і значною кінетичною енергією ударної хвилі.

При значному збільшенні дистанції наплення (на рис. 1  $L > 130$ ) частка напіленої ГАП-кераміки зменшується, а площа круга, який визначає основне покриття, зростає. Це призводить до зменшення товщини півки. Зменшується також адгезія напіленої речовини до підкладки внаслідок зменшення швидкості гранул, які взаємодіють із поверхнею підкладки. Фактично в півці з'являються місця, де значно зменшена товщина покриття і адгезія. Після режиму «обдувки» такі місця «оголяються», що призводить до зменшення коефіцієнта заповнення  $b$ .

Якщо порівняти з детонаційною хвилею, то більш суттєвим на формування покриття є вплив частинок, які напіляються. Нас найбільше цікавив стан частинок перед їх взаємодією з поверхнею підкладки. Після грануляції частинки мали вигляд таких, як зображено на рис. 2, б. Як видно із рис. 2, а, гранули ГАП-кераміки могли бути розплавленими.

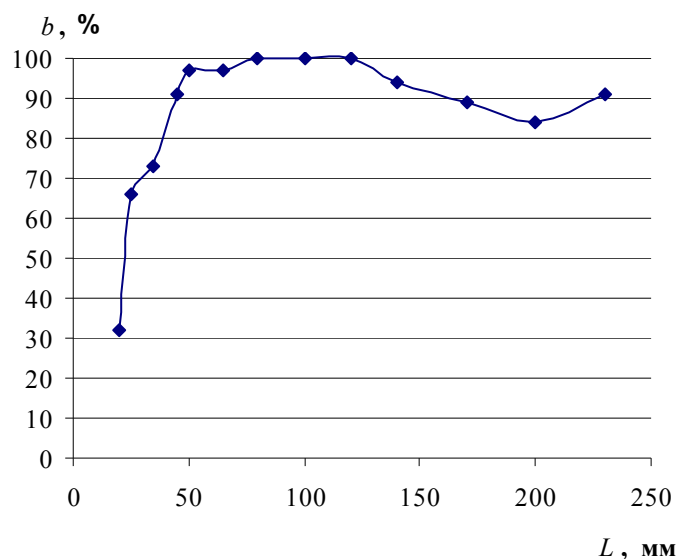


Рис. 1. Залежність коефіцієнта заповнення від дистанції наплення

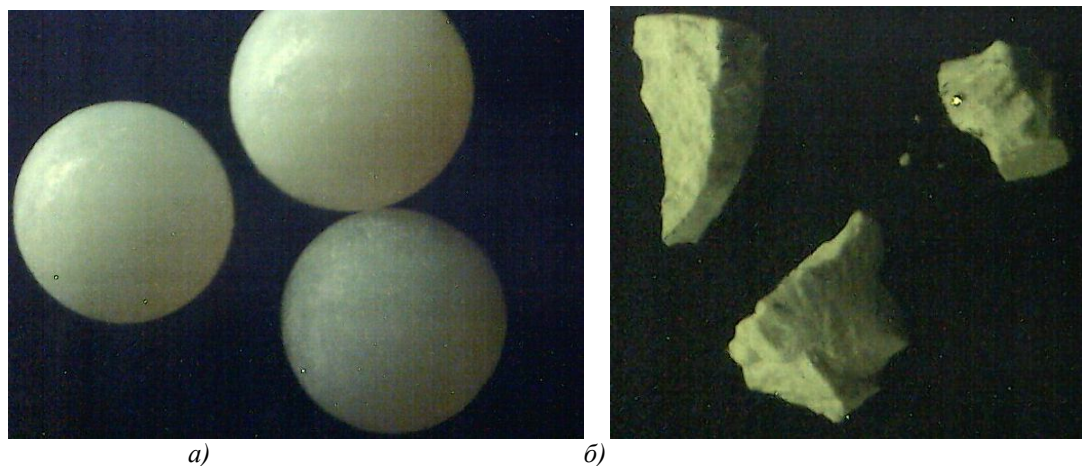


Рис. 2. Збільшене зображення гранул гідроксилапатиту

Методика дослідження гранул полягала в наступному: під мікроскопом, який давав можливість визначати їх лінійні розміри, оглядалися гранули, які вилетіли із ствола під дією детонаційної хвилі і були спрямовані у воду, де різко зупинилися і охолоджувалися.

Наші дослідження мали на меті виявити механізми формування плівки ГАП-кераміки на різних підкладках із гранул, які розганялись і розігрівались детонаційною хвилею. Досліджувались різні режими роботи детонаційної установки. При цьому головними параметрами були: склад детонаційної газової суміші, грануляція частинок  $d$  (розмір сторони квадратних отворів сіточок, через які просіювалась перетерта ГАП-кераміка), глибина завантаження гранул у стволі  $l$  детонаційної установки (відстань від відкритого кінця ствола до місця завантаження). Це основні параметри, які впливають на швидкість і температуру частинок при вильоті із ствола [7]. Стан гранул перед взаємодією з підкладкою можна було оцінити по відношенню кількості розплавлених частинок до загальної кількості частинок даної грануляції.

Якість покриття оцінювалась при вимірюванні адгезії. Для цього використовувався клейовий метод. Цей метод полягає в приклеюванні шайби до поверхні покриття зразка, який звичайно має циліндричну форму, з наступним відривом зразка від шайби. Циліндрична форма використовується для того, щоб покриття мало форму круга, і красиві ефекти при відриві плівки були мало виражені, оскільки периметр круга найменший серед периметрів фігур однакової площі. При детонаційному напленні форма покриття, яка утворюється при відсутності зміни положення ствола детонаційної установки і підкладки, близька до круглої.

Покриття ГАП-кераміки має високу пористість, тому в експерименті по відриву покриття від підкладки важливо слідкувати за тим, щоб розрив відбувався на межі між ними. Для цього клей повинен зайти в пори і скріпити плівку. Коли цього не відбувалося, то розрив проходив у самій плівці. Це говорить про те, що при детонаційному напленні значення когезії для ГАП-кераміки менше, ніж адгезії.

Механічна підготовка поверхні в дослідах не проводилась, оскільки вплив активації підкладки і збільшення її поверхні за рахунок заглиблень від бомбардуючих твердих частинок могли по-різному впливати на адгезію покриття для частинок в різних агрегатних станах. Наведені в табл. 1 значення міцності зчеплення шару покриття ГАП-кераміки вимірювались як середні для всього круга, який визначав основне покриття. Окремо були проведені дослідження міцності зчеплення плівки вздовж діаметра круга. Оскільки для клейового методу є суттєвим розмір шайби, яку відривають, то значення зусилля відриву вздовж діаметра круга, що визначав основне покриття, будуть суттєво занижені в порівнянні з наведеними в табл. 1 середніми значеннями міцності зчеплення. Як показав дослід, значення міцності зчеплення майже не залежать від місця відриву. Вони в основному однакові, за винятком невеликого (~20 %) зменшення на краю круга, який визначає основне покриття.

Як видно з табл. 1, існує кореляція між тим, на скільки поверхня гранул має рідку фазу, і адгезією. Дані показують, що саме завдяки наявності рідкої фази відбувається зчеплення покриття з підкладкою. Досліди показують, що саме стан поверхні, а не всього об'єму гранули відіграє основну роль.

Таблиця 1

*Адгезія і пористість покриття ГАП-кераміки на титановій підкладці при різних режимах детонаційного наплення*

| № досліджу | Газова суміш, $C_2H_2:O_2$ | Грануляція $d$ , мм | Глибина завантаження $l$ , м | Відносна кількість розплавлених частинок $\alpha$ | Напруга відриву плівки, МПа | Пористість $A$ , % |
|------------|----------------------------|---------------------|------------------------------|---|-----------------------------|--------------------|
| 1          | 1:2,5                      | 0,063–0,1           | 0,75                         | 0,46  | 6,0                         | 13                 |
| 2          | 1:2,5                      | 0,063–0,1           | 0,5                          | 0,38  | 3,8                         | 16                 |
| 3          | 1:2,5                      | 0,063–0,1           | 0,3                          | 0,24  | 1,6                         | 16                 |
| 4          | 1:2,5                      | 0,063–0,1           | 0,2                          | 0,18  | 0,5                         | 16,5               |
| 5          | 1:2,5                      | 0,05–0,063          | 0,75                         | 1,0   | 5,9                         | 5,3                |
| 6          | 1:2,5                      | 0,1–0,16            | 0,75                         | 0,32  | 1,9                         | 15,5               |
| 7          | 1:4                        | 0,063–0,1           | 0,75                         | 0,28  | 1,6                         | 17                 |

В досліді № 5 гранули мали найменший лінійний розмір, а отже і об'єм. Як показали окремі дослідження, у випадку досліду № 5 помічено зменшення кількості речовини, яка напилялась, на 30 % у порівнянні з дослідом № 1. Це говорить про випаровування ГАП і винос речовини разом з продуктами детонації. Оскільки для ГАП-кераміки є несуттєвим явище сублімації, а теплопровідність досить висока, то можна здогадатись, що через малий розмір гранули встигають розплавитись до попадання на поверхню підкладки. На користь цього судження говорить вигляд гранул, які потрапили у воду в досліді № 5. Всі гранули мають форму куль або крапель на відміну від неправильної геометричної форми основної кількості гранул в досліді № 1. Із табл. 1 видно, що адгезія в досліді № 1 і 5 однакова, тобто вона мало залежить від того, в якому агрегатному стані основний об'єм частинки. Проте в досліді № 5 було виявлено значне зменшення пористості покриття. Зменшення пористості плівки підтверджує, що ГАП-кераміка піддавалась перетворенням, зокрема переплавці.

Величина пористості може бути визначена:

$$A = \frac{V_n}{V_s}, \quad (2)$$

де  $V_n$  – об'єм, який займають пори;  $V_s$  – загальний об'єм плівки.

Безпосереднє визначення об'ємів практично складає нелегку задачу. На досліді простіше визначити вагу. Для визначення об'єму пор можна скористатись методом зважування просоченої у воді плівки  $P_n$  і висушеної  $P_c$ . Висушування проводилось при температурі  $\sim 420\text{--}450$  К протягом 3 годин, це дозволяло повністю видалити адсорбовану вологу. Різниця вказаних величин дає вагу рідини в порах. Загальний об'єм тіла – це сума об'єму пор і тіла. Останній може бути знайдений із величини виштовхувальної сили (вага рідини в об'ємі тіла). Гідростатичне зважування плівки  $P_p$  дає різницю ваги тіла і виштовхувальної сили. Для визначення пористості формула (2) може бути перетворена в більш практичну:

$$A = \frac{P_n - P_c}{P_n - P_p} \cdot 100\% . \quad (3)$$

Визначення  $P_n$  ускладнюється тим фактом, що пори мають малі розміри, і просочування забирає багато часу. Зважування плівки треба проводити через годину після початку просочування. Помічено, що протягом цього часу її вага зростає, тобто вода поступово заповнює пори.

Всі зважування проводились на чуттєвих аналітичних терезах з абсолютною похибкою 0,1 мг. Плівка, дослідження над якою проводились, знаходилась на підкладці. Підкладка зважувалась у повітрі і воді до детонаційного наплення.

Значення пористості, виміряні таким чином, дають так звану відкриту пористість. Описана вище методика не дає можливості визначити загальну пористість, оскільки деяка частина пор залишається недоступною для води. Проте, як показують дослідження детонаційних покриттів, загальна пористість перевищує відкриту всього на декілька десятків відсотка [8].

Формування покриття ГАП-кераміки із твердих частинок було помічено нами на підкладках із легкоплавких матеріалів, наприклад на алюмінієвій підкладці в деяких режимах, зокрема як описано в досліді № 6 (табл. 1). На наш погляд, у цьому випадку масивні частинки ГАП-кераміки хоч і не можуть отримати енергії, достатньої для обплавлення, але отримують значну кінетичну енергію від детонаційної хвилі. Під час зіткнення з підкладкою більша частина цієї енергії йде на локальне нагрівання підкладки. В такому випадку в місці зіткнення можливе розплавлення матеріалу підкладки, що призводить до підвищення адгезії покриття. Проте при розгляданні підкладки, матеріал якої плавиться при температурі вищій, ніж ГАП, можна стверджувати, що величезна ефективна в'язкість ГАП-кераміки у твердому стані, навіть нагрітої до температури, яка близька до температури плавлення, перешкоджає розтіканню частинок і утворенню щільного контакту між гранулами або між гранулами і підкладкою. В роботі [9]

відмічено, що при інших однакових умовах при зіткненні з перешкодою тверда частинка в порівнянні з рідкою створює тиск, наближено в п'ять разів більший, що могло б бути вирішальним для отримання якісного покриття. Проте підвищення тиску не йде ні в яке порівняння із збільшенням в'язкості, дуже велике значення якої перешкоджає розтіканню частинок і утворенню покриття.

Неможливість напилення твердих частинок слідує також із механізму високошвидкісного співудару [5]. Період удару розділяють на два якісно різних етапи. Під час першого (активного) етапу контактна сила зростає, а деформація в зоні контакту тіл, які ударяються, носить пружно-пластичний характер, тобто під час активного етапу удару відбувається навантаження тіл, зростає механічна напруга. При цьому центри інерції цих тіл зближуються. Під час другого етапу (пасивного) відбувається розвантаження тіл, тобто відновлення пружних деформацій, а відстань між центрами інерції тіл, які ударяються, збільшується. Контактна сила при цьому зменшується і, як тільки вона стане рівна нулю, відбудеться порушення контакту між тілами, якщо вони не встигли міцно з'єднатись між собою.

**Висновки.** Наші дослідження дають можливість моделювати процес формування покриття із ГАП-кераміки детонаційним напиленням. Визначальним фактором для створення якісного покриття виявлено ступінь обплавлення гранул гідроксилапатиту. Як показали дослідження, обплавлення поверхні гранул необхідне для створення щільного контакту між гранулами і між гранулами та підкладкою. Проте значне проплавлення гранул призводить до зменшення пористості плівки, що для ГАП-кераміки є негативним, оскільки погіршує основну властивість біосумісної кераміки: зростання з біологічними тканинами. Нами підібрано режими, для яких знайдено оптимальні умови формування ГАП-покриття. Серед найбільш впливових параметрів визначено такі: склад газової детонаційної суміші, лінійні розміри гранул і глибина завантаження. Виявлено також, що активація підкладки продуктами детонації для підвищення адгезії покриття не суттєва. Суттєвим є негативний вплив продуктів детонації у зв'язку з утворенням значних механічних напруг в покритті. Тому з практичної точки зору дистанція напилення також є важливим параметром, оскільки нею можна керувати впливом детонаційної хвилі на покриття ГАП-кераміки.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Демиденко Л.М. Высокоогнеупорные композиционные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. – 216 с.
2. Харламов Ю.А., Будацьянц Н.А. Детонационно-газовые процессы в промышленности. – Луганск : Изд-во ВУГУ, 1998. – 223 с.
3. Зверев А.И., Астахов Е.А., Шаривкер С.Ю. Детонационные покрытия в судостроении. – М.: Судостроение, 1979. – 232 с.
4. Семенов А.П., Федько Ю.П., Григоров А.И. Детонационные покрытия и их применение. Обзор. – М.: НИИмаш, 1977. – 66 с.
5. Шоршоров М.Х., Харламов Ю.А. Физико-химические основы детонационно-газового напыления покрытий. – М.: Наука, 1978. – 224 с.
6. Солоухин Р.И. Ударные волны и детонация в газах. – М.: Физматгиз, 1963. – 260 с.
7. Грабар І.Г., Рудніцький В.А., Захаров В.К., Кришевський М.Б., Кравченко В.П. Моделювання процесів в задачі двофазного потоку та оптимізація технологій нанесення біокерамічного покриття на титанові імпланти // Процеси механічної обробки в машинобудуванні. – 2006. – Випуск 4. – С. 50–62.
8. Бартнев С.С. Распределение пор по размерам и проницаемость окислительных покрытий // Порошковая металлургия. – 1977. – № 11. – С. 98–101.
9. Гольдсмит В. Удар. Теория и физические свойства соударяемых тел. – М.: Госстройиздат, 1965. – 448 с.

РУДНІЦЬКИЙ Валентин Анатолійович – кандидат фізико-математичних наук, доцент, докторант кафедри технології машинобудування та конструювання технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- нові технології;
- детонаційно-плазмове напилення;
- плазма газового розряду.

Подано 25.06.2007