На правах рукописи

Веснин Владимир Романович

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ НАПЫЛЕНИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

Специальность 2.4.6. Теоретическая и прикладная теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук



Москва – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель:	**Скрябин Андрей Станиславович** кандидат технических наук, доцент кафедры теплофизики ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»
Официальные оппоненты:	**Воробьёв Максим Сергеевич** доктор технических наук, заведующий лабораторией пучков большого сечения ФГБУН «Институт сильноточной электроники СО РАН»
	Морозова Марина Анатольевна кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории разреженных газов ФГБУН «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН»
Ведущая организация:	ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН»

Защита состоится «24» декабря 2026 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.331.26 при МГТУ им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, ГУК, Зал Учёного Совета МГТУ им. Н.Э. Баумана

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайте www.bmstu.ru.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, МГТУ им. Н.Э. Баумана, учёному секретарю диссертационного совета 24.2.331.26, также просим отправлять электронные копии отзывов на электронную почту telekh@bmstu.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2026 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
к.т.н., доцент  Телех В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Биоактивные кальций-фосфатные (Са–Р) материалы применяются для модификации поверхности имплантируемых медицинских изделий с целью улучшения остеоинтеграции. Развитие таких изделий отвечает задачам персонализированной медицины и технологий здоровьесбережения, относящихся к приоритетным направлениям технологического развития Российской Федерации. Понимание влияния выбранного метода формирования покрытий на их свойства позволит разрабатывать воспроизводимые технологии получения покрытий на различных материалах подложки.

Нанесение покрытий на основе кальций-фосфатных соединений возможно методами газодинамического и электрохимического осаждения. Эти методы сопровождаются комплексными воздействиями тепловых и газодинамических процессов, определяющих структуру и фазовый состав получаемых слоёв. В оборудовании для проведения детонационного напыления (ДН) частицы нестехиометрического гидроксиапатита (ГАп) в течение миллисекунд испытывают интенсивный нагрев в высокотемпературном газовом потоке, ускорение до скоростей 500—900 м/с и резкое охлаждение при ударе о подложку. В отличие от ДН, при электрофоретическом осаждении (ЭФО) с последующей термической обработкой реализуется принципиально иной тепловой режим: медленный нагрев с последующей длительной выдержкой, при котором фазовые превращения определяются температурой и временем нагрева, а также теплофизическими свойствами формирующегося слоя.

Фазовые превращения ГАп, включая дегидратацию, аморфизацию и последовательное образование трикальцийфосфатов (α-ТКФ, β-ТКФ) и оксиапатита (ОАп), служат интегральными маркерами термического воздействия в процессе осаждения. Таким образом, реконструкция тепловых процессов при движении частиц и формировании покрытия по наблюдаемому фазовому составу представляет самостоятельную исследовательскую задачу, решение которой позволяет обосновать режимы нанесения, обеспечивающие необходимый фазовый состав и структуру покрытия.

Существенную роль в этих процессах играют теплофизические свойства подложки. Углерод-углеродные композиты (УУК) принципиально отличаются от металлических подложек по теплопроводности, теплоёмкости и температуропроводности, что влияет на динамику температурного поля в зоне удара частиц и на условия формирования покрытия. Систематические данные о тепловых и газодинамических процессах при ДН на подложки из УУК, а также о закономерностях фазовых превращений ГАп в условиях различных скоростей нагрева и охлаждения остаются недостаточными, что и определяет направленность настоящей работы.

Объект исследования – тепловые рабочие процессы в установках ДН и ЭФО с последующей термической обработкой, влияющие на свойства получаемых Са–Р покрытий из нестехиометрического ГАп на подложках из УУК.

Предмет исследования – термоиндуцированные физико-химические превращения нестехиометрического ГАп при формировании покрытий методами ДН и ЭФО.

Целью работы являлось установление влияния тепловых параметров процессов ДН и ЭФО (с последующей термической обработкой) на структурно-фазовые характеристики Ca–P покрытий из нестехиометрического ГАп на подложках из УУК.

Для достижения поставленной цели потребовалось решение следующих основных **задач**:

1) определить температуры физико-химических превращений нестехиометрического ГАп, использованного в экспериментах;

2) получить тепловые и динамические параметры формирования покрытий методом ДН: дать числовую оценку нагрева частиц ГАп и исследовать воздействие детонационного потока на подложку из УУК при различных режимах напыления;

3) установить влияние параметров ДН на морфологию, фазовый состав, кристалличность и размер кристаллитов Ca–P покрытий;

4) исследовать влияние последующей термической обработки покрытий, полученных методом ЭФО, на их фазовый состав и кристалличность;

5) сопоставить особенности процессов нанесения Ca–P покрытий методами ДН и ЭФО, а также предложить рекомендации по выбору метода формирования покрытия с необходимыми свойствами.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1) установлена связь тепловых и газодинамических условий ДН нестехиометрического ГАп на подложку из УУК со структурно-фазовым состоянием получаемого Ca–P покрытия; показано, что импульсное высокотемпературное воздействие приводит к формированию ГАп, α-ТКФ и аморфной составляющей без образования CaO;

2) установлено влияние теплового цикла ДН на подложку и покрытие: снижение температуры поверхности подложки с 970 ± 110 до 780 ± 90 К при переходе к режиму с паузами между сериями детонационных импульсов сопровождается увеличением степени кристалличности с CI = 3,91 до 7,40 %;

3) установлены различия в структурно-фазовых характеристиках покрытий, полученных ДН и ЭФО с последующим отжигом при 400 °C: при ЭФО сохраняется ГАп без выявления вторичных Ca–P фаз, а степень кристалличности после отжига составляет CI = 18,55 %.

Практическая значимость результатов работы состоит в том, что:

1) выявлены режимы ДН Ca–P покрытий на УУК, обеспечивающие частичное термическое разложение нестехиометрического ГАп и отсутствие образования CaO;

2) сформулированы рекомендации по выбору дисперсности порошка, расстояния напыления и режима теплового и динамического воздействия при ДН, а также температуры последующего отжига покрытий, полученных методом ЭФО;

3) разработана методика оценки теплового состояния частиц и подложки при ДН, которая может быть использована при выборе режимных параметров формирования Ca–P покрытий;

4) проведенная лабораторная оценка полученных покрытий in vitro и in vivo показала отсутствие выраженной цитотоксичности и подтвердила возможность дальнейшего исследования покрытий для имплантируемых изделий [Skriabin A. S. et al., IJMS, 2024; Skriabin A. S. et al., Biomed. Eng. (N.Y.), 2024; Zherdeva V. V. et al., Nanomaterials, 2025].

Разработанные методические подходы к термическому анализу материалов, комплексному исследованию физико-химических свойств и оценке тепловых режимов формирования покрытий **внедрены** в деятельность ООО «КРИОЛИНН» (г. Москва).

Результаты работы соответствуют следующим пунктам паспорта специальности 2.4.6: п. 1 – «связи между строением веществ и их феноменологическими свойствами»; п. 3 – «процессы взаимодействия интенсивных потоков энергии с веществом; совместный перенос массы, импульса и энергии в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси»; п. 4 – «процессы переноса массы, импульса и энергии… в одно- и многофазных системах и при фазовых превращениях».

На защиту выносятся следующие научные положения и результаты:

1) результаты термического анализа нестехиометрического ГАп: температуры физико-химических превращений при нагреве;

2) данные о тепловых и динамических процессах при формировании Ca–P покрытия при ДН;

3) результаты экспериментального исследования влияния тепловых режимов ДН и термической обработки после ЭФО на фазовый состав, кристалличность и морфологию Ca–P покрытий;

4) установленные закономерности изменения структурно-фазового состояния Ca–P покрытий в зависимости от тепловых условий их формирования и рекомендации по выбору режимов ДН и термической обработки после ЭФО.

Апробация результатов проводилась на ряде российских и международных конференций: XI Международная конференция «Волны и вихри в сложных средах» (Москва, 2020); Международная школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» (Москва, 2021, 2022, 2024); XVIII Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2021); Международная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, 2023). Результаты исследования также докладывались на научных семинарах кафедры теплофизики МГТУ им. Н.Э. Баумана (2023, 2025).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 8 статей, из которых 2 опубликованы в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, а 6 индексируются в международных базах данных Scopus/Web of Science, а также 8 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Общий объем опубликованных работ составляет 7,0 п.л./1,92 п.л.

Результаты работы использованы при выполнении проекта РНФ № 20-79-10190 (2020–2025 гг.).

Достоверность результатов обеспечивается применением комплекса взаимодополняющих методов исследования (XRD, FTIR, Raman, СЭМ/EDX, ДСК/ТГ), статистической обработкой экспериментальных данных и оценкой их погрешности, а также сопоставлением полученных экспериментальных результатов и расчётных оценок с данными, представленными в научной литературе.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех основных этапах исследования. Автором были изучены и подготовлены исходные материалы, выполнены расчётные оценки тепловых и динамических условий формирования покрытий. Разработан и создан экспериментальный стенд для ЭФО, проведена модернизация оборудования ДН. Диссертант участвовал в разработке и выборе режимов ДН и ЭФО с последующей термической обработкой и лично выполнил основной объём работ по получению серий образцов с Ca–P покрытиями на УУК. Автором проведены исследования теплового и динамического воздействия при ДН. Также диссертантом выполнены обработка, анализ и интерпретация данных исследований полученных покрытий. Автор участвовал в сопоставлении полученных результатов, формулировании рекомендаций по выбору режимов формирования покрытий и подготовке публикаций.

Структура работы включает введение, 5 глав и заключение. Общий объём диссертации составляет 135 страниц, включая 46 рисунков и 26 таблиц. Список литературы содержит 145 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность решаемой научной и технической проблемы, сформулирована цель, задачи, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В главе 1 представлен аналитический обзор современного состояния исследований в области формирования кальций-фосфатных покрытий методами газодинамического и электрохимического осаждения.

Рассмотрены теплофизические и структурные свойства ГАп как исходного материала покрытий, систематизированы данные о температурах его фазовых превращений.

Проведён сравнительный анализ методов нанесения Ca–P покрытий с точки зрения реализуемых тепловых и динамических процессов: плазменное напыление, HVOF, детонационное напыление, электрофоретическое осаждение, золь-гель метод.

По результатам обзора показано, что характеристики Ca–P покрытий определяются совокупностью тепловых и газодинамических условий их формирования. Использование перспективных УУК в качестве подложки накладывает дополнительные ограничения на допустимые режимы теплового воздействия. Это определило выбор ДН и ЭФО с последующей термической

обработкой как методов с принципиально различными условиями формирования покрытий и постановку дальнейших экспериментальных исследований.

В главе 2 приведены сведения о материалах и оборудовании, описаны экспериментальные методики формирования Ca–P покрытий и методы их анализа, включая методику регистрации тепловых и газодинамических параметров процесса ДН.

В качестве подложек использовались образцы цилиндрической формы из углерод-углеродного композита (ООО «НТМ+», Россия). Подложка из УУК характеризуется развитой макропористой структурой с характерным размером пор 300–500 мкм, образованной пространственной укладкой углеродных волокон диаметром 6–8 мкм. Исходным материалом для нанесения покрытий служил нестехиометрический гидроксиапатит (99 %, ООО «Битека», Россия) со стехиометрическим соотношением Ca/P = 1,45–1,50. Для ДН использовалась фракция с размером частиц не более 50 мкм, для ЭФО выбрана нанодисперсная фракция с размером частиц не более 60 нм. Фотографии микроструктуры представлены на рисунке 1.

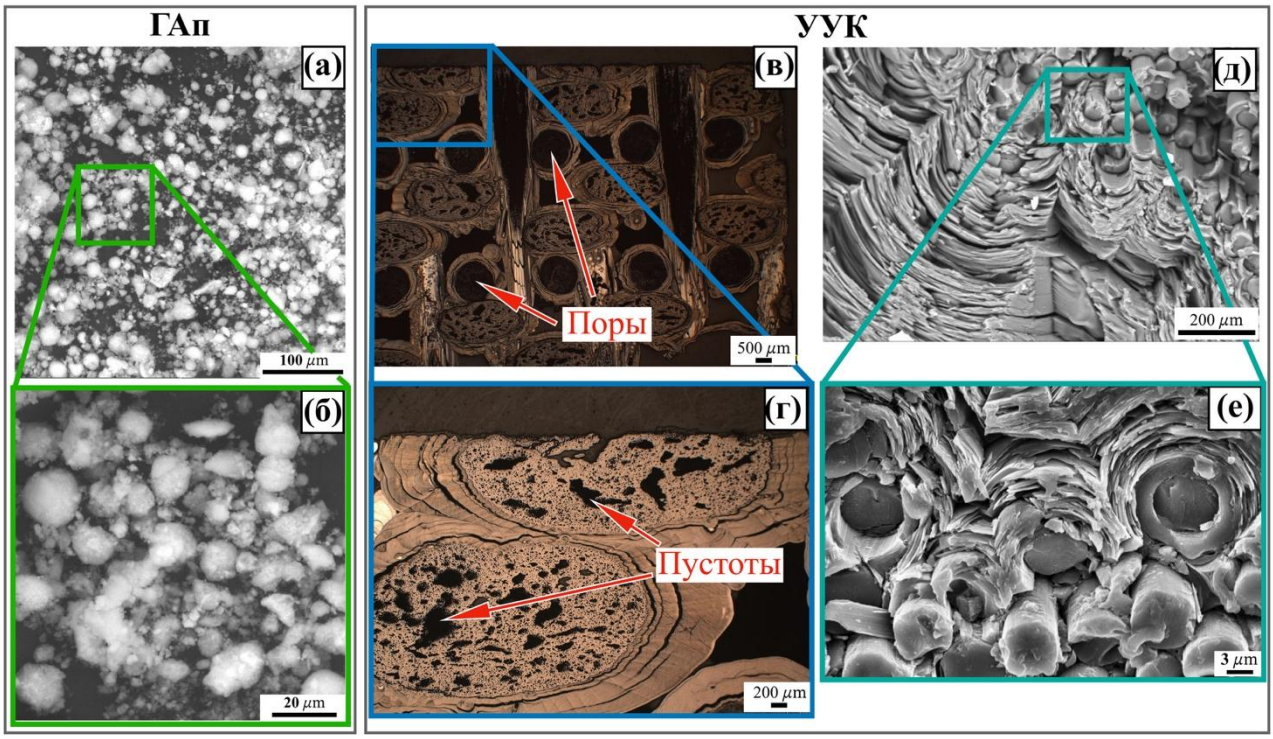


Рисунок 1 – СЭМ-изображения исходного порошка нанодисперсного ГАп (а, б) и изображения поперечных сечений (в – е) УУК

Покрытия формировались двумя методами, схемы которых показаны на рисунке 2, с принципиально различными тепловыми режимами. ДН осуществлялось на установке CCDS-2000 при соотношении $O_2/C_2H_2 \approx 2{,}075$, расстоянии сопло–подложка 130–190 мм и числе импульсов 200–500. Исследованы два режима: непрерывная серия из 500 выстрелов и серии по 50 выстрелов с перерывами 2 мин, различающиеся суммарной тепловой нагрузкой на подложку. ЭФО проводилось при постоянном напряжении 300 В из суспензии

ГАп в изопропаноле (10 г/л), диспергированной ультразвуком (60 Вт, 30 мин). Исследовали покрытия без последующего отжига, а также после отжига при 400 °С в течение 2 ч на УУК и при 700 °С в течение 2,5 ч на TiO_2/ВТ6. В зависимости от задачи эксперимента покрытия наносились на торцевую или боковую поверхность образцов.

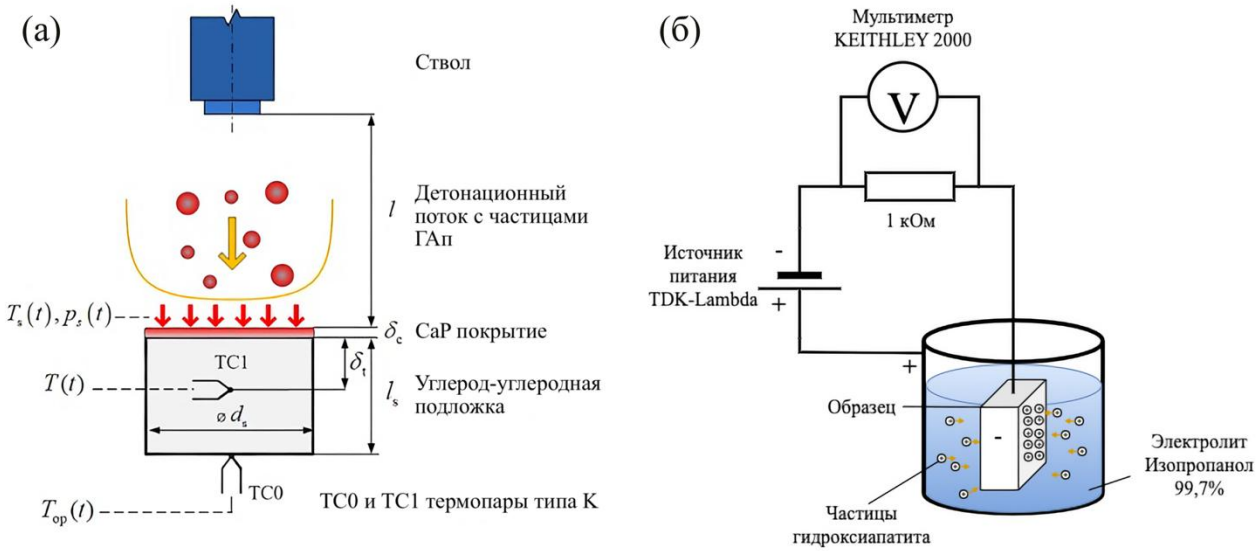


Рисунок 2 – Схема эксперимента по измерению температуры подложки при ДН (а) для оценки температуры поверхности $T_s(t)$ и плотности теплового потока q; (б) схема установки ЭФО

При исследовании температурного режима ДН покрытие наносилось на торцевую поверхность цилиндрического образца диаметром около 20 мм и толщиной около 9 мм. Для регистрации динамики температуры применялись термопары типа K, установленные на расстоянии 3 мм от напыляемой поверхности (TC1) и на противоположном торце подложки (TC0) (рисунок 2, а). Давление детонационного потока регистрировалось откалиброванным пьезометрическим датчиком. Среднее давление напыления вычислялось интегрированием по времени серии выстрелов. Дополнительно для визуализации газодинамической структуры потока применялся шлирен-метод по методике [Tsygankov P. A. et al., J. Phys.: Conf. Ser., 2017].

Для анализа фазово-химических превращений в покрытиях применялся комплекс методов: ДСК/ТГ (Linseis PT1600) для исследования фазовых превращений порошков при нагреве; XRD (ДРОН-3М, CuKα, 2θ = 20–65°, шаг 0,02°) для определения фазового состава и кристалличности, а также оценки размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) по методу Шеррера; рамановская спектроскопия (Ntegra Spectra, λ = 473 нм, и Optosky ATR8300-TW, λ = 532 или 1064 нм) для идентификации фаз Ca–P; FTIR (Nicolet-380, 650–4000 $см^{-1}$) для анализа химических связей; СЭМ (Quattro S, Thermo Fisher Scientific, 5–10 кВ) для морфологии; EDX для определения стехиометрического соотношения Ca/P.

Глава 3 посвящена экспериментальному исследованию и расчётным оценкам режимов формирования покрытий.

ДСК/ТГ-анализ микро- и нанодисперсных порошков ГАп проводили в атмосфере аргона при скорости нагрева 10 °С/мин (см. рисунок 3). По данным ТГ и ДТГ оценивали потерю массы и скорость её изменения, а по данным ДСК выявляли тепловые эффекты при нагреве. До 150 °С преимущественно удаляется адсорбированная вода. Эффекты в интервале 420–450 °С связываются с термическими превращениями гидрофосфатных HPO_4^{2-}-групп, а эффекты в области 590–700 °С относятся к процессам декарбонизации. В широком диапазоне 600–1000 °С наблюдается экзотермический эффект с максимумом около 780 °С, который связывается со структурным упорядочением и частичной кристаллизацией. Выше 800 °С возможно дегидроксилирование ГАп, сопровождающееся эндотермическим эффектом. Нанодисперсный порошок характеризуется большей суммарной потерей массы, при этом основные температурные области превращений для обоих порошков близки. Выявленные температурные интервалы использованы как ориентиры при выборе режимов отжига и интерпретации изменений в покрытиях.

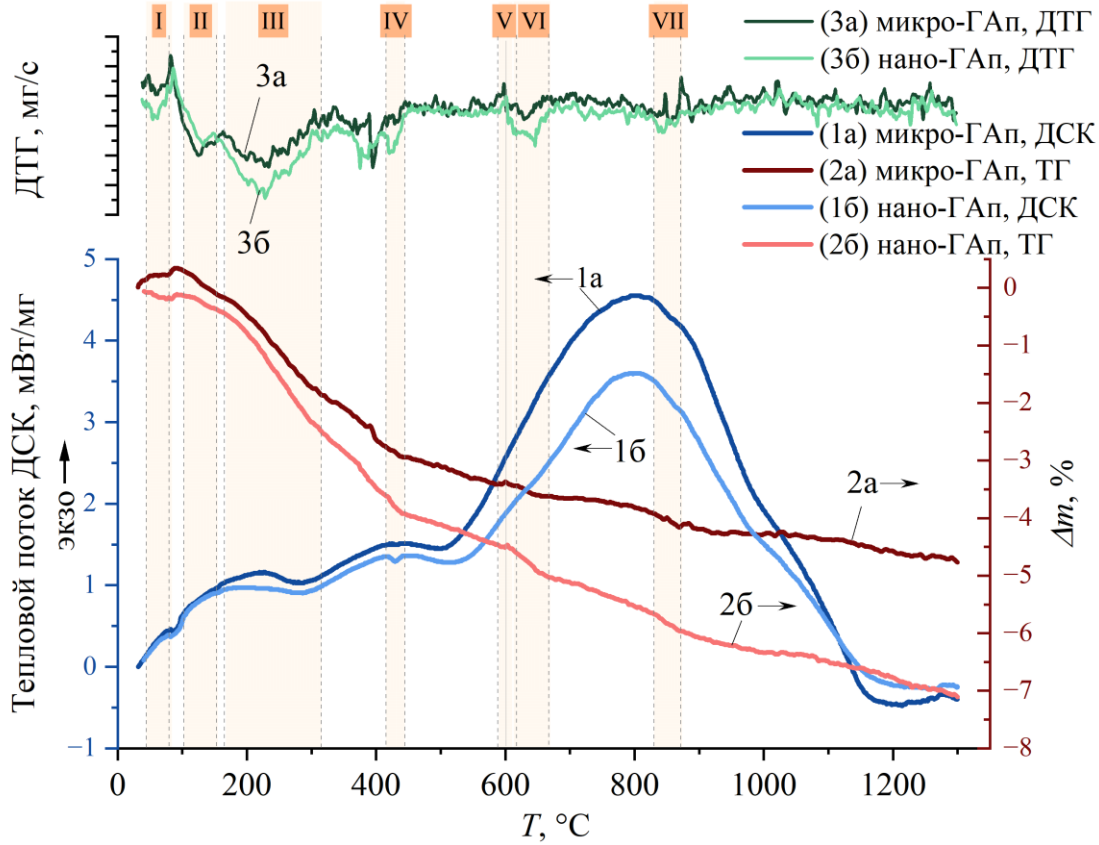


Рисунок 3 – Кривые ДСК/ТГ/ДТГ микро- (а) и нанодисперсного (б) гидроксиапатита. Температурные области: I–II – удаление адсорбированной и хемосорбированной воды; III – дегидратация дефектных групп; IV–VI – разложение HPO_4^{2-} и CO_3^{2-}; VII – дегидроксилирование ГАп

Расчёт движения и нагрева частиц ГАп в детонационном потоке (см. рисунок 4) показал, что при расстоянии напыления 15–18 см частицы диаметром 10, 20 и 35 мкм достигали подложки со скоростями около 120–280 м/с и температурами около 900–1600 К. Время движения от начала взаимодействия с газовым потоком до столкновения составляло около 1,4–1,8 мс. На

предшествующем участке траектории максимальные скорости частиц составляли 440–700 м/с, максимальные температуры — 1600–2200 К, а максимальные скорости нагрева — порядка 10^7–10^8 К/с. После достижения максимумов частицы тормозились и охлаждались, причём для частиц диаметром 10 мкм эти изменения происходили быстрее, чем для частиц диаметром 20–35 мкм. Поэтому температура при столкновении не полностью характеризовала предшествующее тепловое воздействие. Полученные оценки использовались при обосновании выбора дисперсности порошка и расстояния напыления 15–18 см.

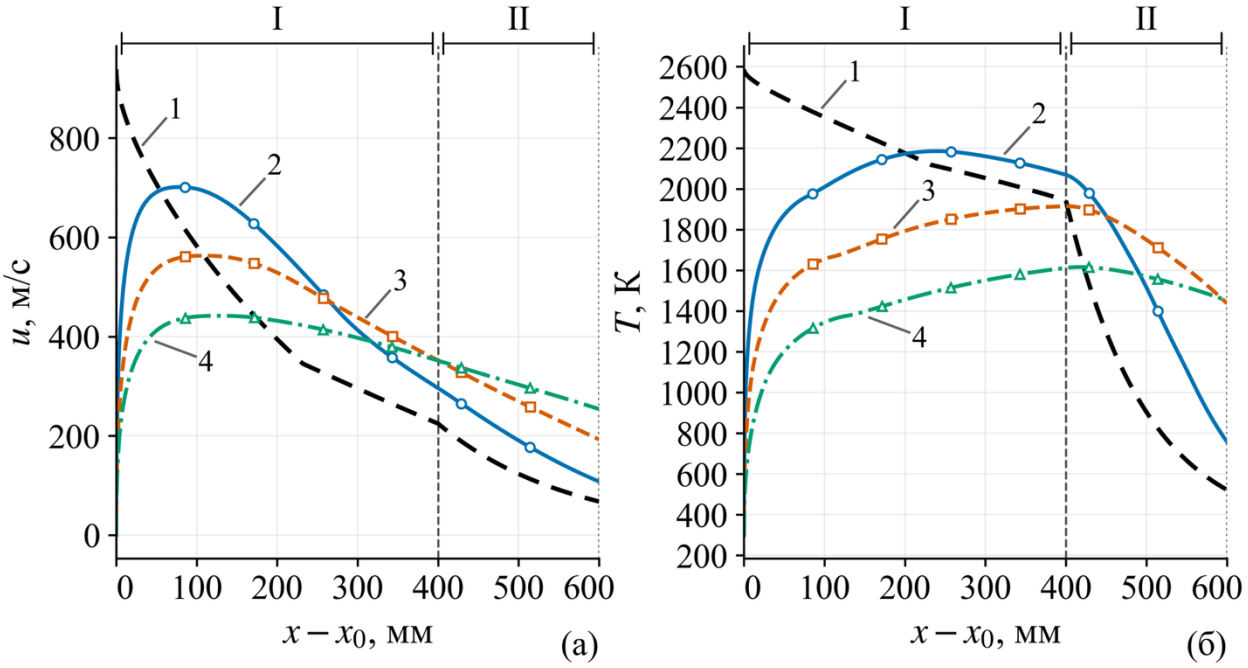


Рисунок 4 – Скорости (а) и средние температуры (б) газа $u_g(x)$, $T_g(x)$ и частиц $u_p(x)$, $T_p(x)$: 1 – газ; 2 – d_p = 10 мкм; 3 – d_p = 20 мкм; 4 – d_p = 35 мкм, I – зона распространения в стволе, II – зона движения после вылета из ствола

Для экспериментальной оценки динамического воздействия детонационного потока на подложку были проведены измерения скорости распространения ударной волны и давления при различных расстояниях от среза ствола до подложки. Показано, что с увеличением расстояния скорость волны снижается от 1270 ± 15 до 460 ± 20 м/с, а максимальное давление уменьшается от 59,5 ± 2,5 до 0,8–2,3 бар. Исследования структуры потока с помощью визуализации шлирен-методом подтвердили переход от режима интенсивного воздействия с практически плоским фронтом ударной волны к режиму ослабленного сферически расширяющегося фронта. Полученные результаты подтвердили целесообразность использования рабочих расстояний порядка 15–18 см, обеспечивающих существенное снижение динамической нагрузки на подложку при сохранении высокой адгезии.

Исследованы два режима ДН, различающихся суммарной тепловой нагрузкой на подложку. В режиме 1 (500 выстрелов непрерывно) покрытие формировалось в условиях нагрева со скоростью $dT_{TCI}/dt \approx 5$ К/с при температуре $T_{TCI} \approx 448$–503 К в течение 150–170 с; охлаждение после окончания напыления

описывалось законом $T(t) \sim exp(-t/\tau_0)$ с постоянной времени $\tau_0 \approx 82$ с. Рабочее давление потока составляло $p_s \approx 1{,}85–2{,}16$ бар. В режиме 2 (10 серий по 50 выстрелов с паузами 120 с) покрытие формировалось при более низкой температуре подложки $T_{TCl} \approx 343–423$ К, а в паузах между сериями реализовывался режим естественной конвекции при $p_s \approx p_a$.

Температура поверхности обрабатываемой подложки T_s оценивалась на основе нестационарного уравнения теплопроводности с граничным условием постоянной плотности теплового потока. Плотность теплового потока составила $q \approx 2{,}6 \cdot 10^2–3{,}2 \cdot 10^2$ кВт/м^2. С учётом дополнительного термического сопротивления покрытия с теплопроводностью $\lambda_c = 0{,}054 \pm 0{,}009$ Вт/(м·К) и эффективной теплопроводности системы подложка–покрытие $\lambda_\Sigma \approx 1{,}43 \pm 0{,}25$ Вт/(м·К) температура поверхности составила $T_s \approx 970 \pm 110$ К для режима 1 и $T_s \approx 780 \pm 90$ К для режима 2. Полученные значения ниже принятой в расчётной модели пороговой температуры $T_{\text{ref}} = 1843$ К.

Для сопоставления с временами релаксации использовалась приближённая оценка времени пролёта от среза ствола до подложки $t_p = l/V_p$. При $l \approx 15$ см и принятой средней скорости частиц $V_\text{p} = 500–1000$ м/с она составляет $t_\text{p} \approx 0{,}15–0{,}3$ мс. Характерные времена динамической и тепловой релаксации частиц составляют $\tau_D = 0{,}1–0{,}22$ мс и $\tau_T = 0{,}15–0{,}29$ мс соответственно. Максимальная скорость нагрева частиц в потоке составляет порядка $10^7–10^8$ К/с — на восемь–девять порядков выше, чем при отжиге после ЭФО ($dT/dt \approx 0{,}1$ К/с).

В главе 4 представлены результаты исследования морфологических и структурно-фазовых характеристик Ca–P покрытий, полученных методами ДН и ЭФО с последующей термической обработкой на подложках из УУК, а также для сравнения на подложках из титанового сплава ВТ6 с оксидным слоем TiO_2. Установлены изменения указанных характеристик под воздействием различных тепловых и динамических условий формирования покрытий.

При ДН формируется плотный слой толщиной 40–100 мкм из пластически деформированных частиц, прошедших торможение на подложке (см. рисунок 5, а–г). Покрытие воспроизводит рельеф внешней поверхности композита, не проникая глубоко во внутренние поры. Шероховатость поверхности составила Ra = 5–7 мкм. Размер пор в покрытии 1–10 мкм. Стехиометрическое соотношение Ca/P = 1,55–1,72 превышает значение для исходного порошка (1,45–1,50).

При ЭФО формируется Ca–P слой толщиной 20–40 мкм из наночастиц размером 50–200 нм с частичным проникновением в поры подложки (см. рисунок 5, д–з). Покрытие характеризуется неравномерной толщиной, отдельными трещинами и локальными нарушениями сплошности. Его адгезионная прочность ниже, чем у покрытия, полученного методом ДН. При этом покрытие близко по фазовому составу к исходному ГАп, что соответствует низкотемпературному характеру процесса. Последующая термообработка при 400 °C приводит к умеренному повышению степени кристалличности без выраженного разложения ГАп. Повышение температуры отжига до 700 °C усиливает структурную перестройку Ca–P слоя, однако для УУК-подложек такие режимы нежелательны из-за риска окисления углеродного материала.

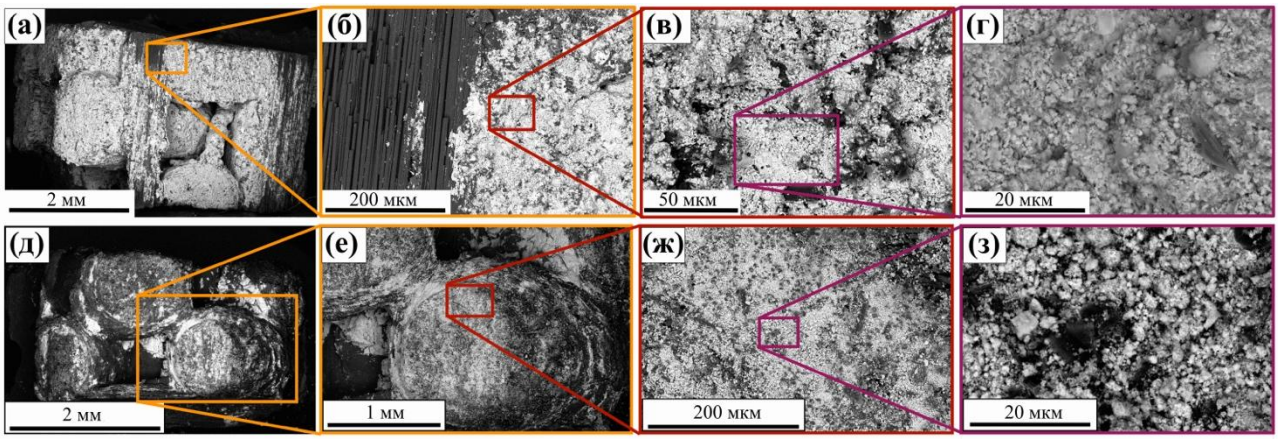


Рисунок 5 – СЭМ-фотографии боковой поверхности УУК с покрытием, полученным методами ДН (а–г) и ЭФО (д–з) при различных увеличениях

XRD-анализ покрытий (см. рисунок 6), полученных ДН на УУК, выявил присутствие ГАп, α-ТКФ и аморфной составляющей, CaO не обнаружен. Количественный фазовый анализ с помощью ПО Profex показал, что содержание ГАп составляет 38,4 % в режиме 1 (высокая тепловая нагрузка) и 55,6 % в режиме 2 (щадящем). Степень кристалличности покрытия, полученного методом ДН в режиме 1, составляет $CI \approx 3{,}9$ %, а в режиме 2 – $CI \approx 7{,}4$ %. Размер кристаллитов составил $\approx 5{,}5$ нм. В покрытиях на TiO_2/ВТ6 дополнительно обнаружены β-ТКФ и тетракальцийфосфат (ТТКФ).

Покрытия после ЭФО сохраняют фазовый состав, близкий к исходному ГАп. После отжига при 400 °С на УУК индекс кристалличности возрастает до 18,6 %, а после отжига при 700 °С на TiO_2/ВТ6 достигает 41,9 %.

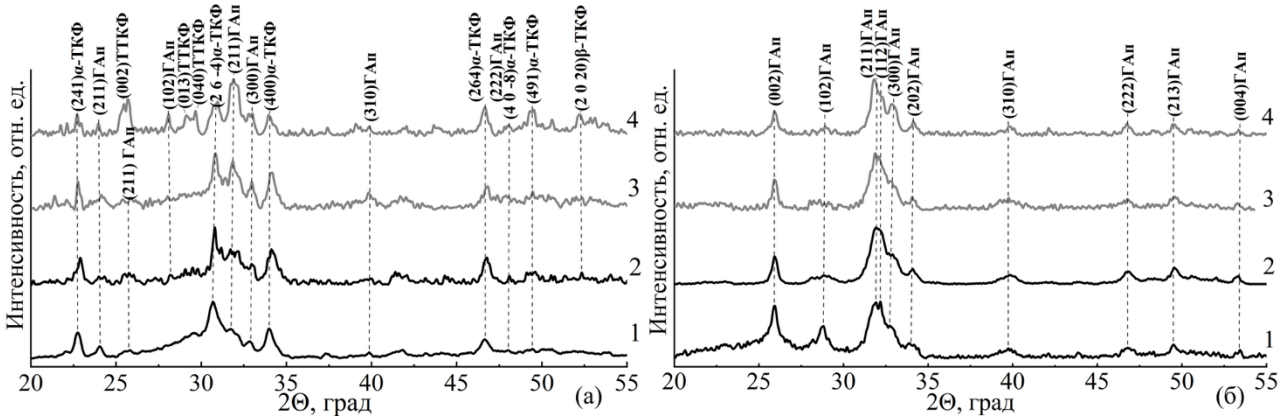


Рисунок 6 – Рентгеновские дифрактограммы Ca–P покрытий, полученных методом ДН (а) и ЭФО (б) на подложках УУК (1, 2) и TiO_2/ВТ6 (3, 4)

ИК-Фурье спектры ГАп и Ca–P покрытий представлены на рисунке 7. Полоса около 3570 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям OH^--групп, а широкая полоса в области 3500–3000 $см^{-1}$ связана с адсорбированной водой. Полосы около 1450, 1420 и 874 $см^{-1}$ связываются с карбонатными CO_3^{2-}-группами; в области 874 $см^{-1}$ возможен также вклад гидрофосфатных HPO_4^{2-}-групп. В диапазоне 900–1200 $см^{-1}$ наблюдаются полосы колебаний фосфатных PO_4^{3-}-групп. Покрытия после ЭФО сохраняют основные полосы поглощения исходного ГАп. После ДН изменяются форма и интенсивность полос поглощения.

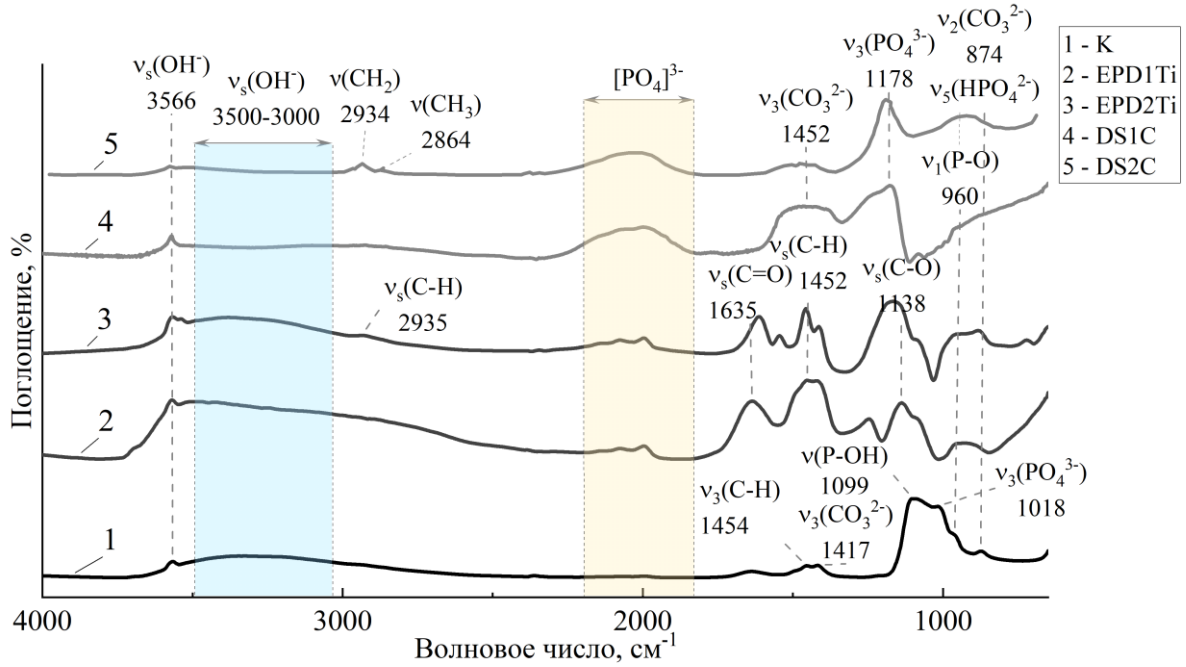


Рисунок 7 – ИК-Фурье спектры ГАп (1) и покрытий Ca–P, полученных методами ЭФО (2 и 3) и ДН (4 и 5)

По данным рамановской спектроскопии (см. рисунок 8) после ДН наблюдается существенное уширение основной полосы $\nu_1(PO_4)$: полная ширина на половине максимума (FWHM) возрастает с 15,5 см$^{-1}$ для исходного порошка до 40–43 см$^{-1}$ для покрытий, что связано со снижением структурной упорядоченности, частичной аморфизацией и перекрытием полос различных Ca–P фаз. Разложение области $\nu_1(PO_4)$ на компоненты дополняет данные XRD о структурно-фазовом состоянии покрытий.

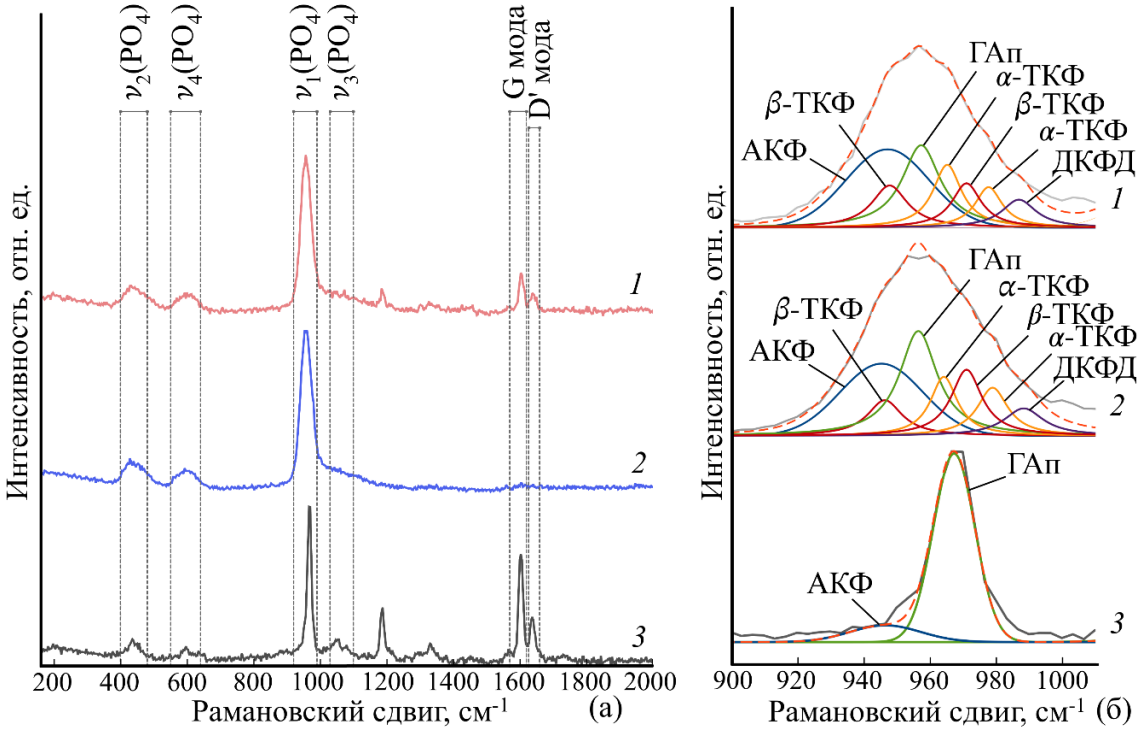


Рисунок 8 – Рамановские спектры покрытий (а); деконволюция области спектра $\nu_1(PO_4)$ (б) покрытий на УУК (1) и TiO_2/ВТ6 (2) после ДН, а также ГАп (3)

В главе 5 проведён сравнительный анализ (таблица 1) тепловых режимов формирования покрытий и установлены закономерности их влияния на фазовый состав, кристалличность и морфологию Ca–P слоев.

Таблица 1 – Структурно-фазовые характеристики Ca–P покрытий, полученных методами ДН и ЭФО на УУК и TiO_2/ВТ6 подложках

Образец	Метод	Ключевые параметры	Тепловые условия формирования	ГАп, %	*CI*, %	*Z*, нм	Ca/P
DS1C	ДН	$\eta = 0{,}41$; l =17,5 см; $N = 500$	$T_s \approx 970 \pm 110$ К; $T_p(l) \approx 0{,}9–1{,}5 \cdot 10^3$ К; $q \approx 260–320$ кВт/м^2	38,4	3,9	5,4	1,66–1,72
DS2C	ДН	$\eta = 0{,}41$; l =18 см; N=50×10; пауза 120 с	$T_s \approx 780 \pm 90$ К; $T_p(l) \approx 0{,}9–1{,}5 \cdot 10^3$ К; $q \approx 260–320$ кВт/м^2	55,6	7,4	5,6	1,66–1,72
DS1Ti	ДН	$\eta = 0{,}41$; l = 18 см; $N = 500$	Тепловые параметры не определялись	56,3	30,6	10,3	1,66–1,72
DS2Ti	ДН	$\eta = 0{,}82$; l = 13 см; N = 50×4		62,0	40,4	25,1	1,66–1,72
EPD1C	ЭФО	U = 300 В; t = 1 мин	Без последующей термообработки	100	17,4	22,2	1,45–1,50
EPD2C	ЭФО	U = 300 В; t = 1 мин	$T_{отж}$ = 400 °C; $\tau_{выд}$ = 2 ч	100	18,6	23,9	1,51
EPD1Ti	ЭФО	U = 300 В; t = 1 мин	Без последующей термообработки	100	15,5	22,3	1,45–1,50
EPD2Ti	ЭФО	U = 300 В; t = 1 мин	$T_{отж}$ = 700 °C; $\tau_{выд}$ = 2,5 ч	100	41,9	22,6	1,56–1,86

ДН и ЭФО с последующей термической обработкой реализуют принципиально различные тепловые режимы. При ДН максимальная скорость нагрева частиц ГАп составляет порядка $dT_p/dt \sim 10^7–10^8$ К/с. При ударе о подложку частицы резко охлаждаются. При отжиге после ЭФО скорость нагрева $dT_p/dt \approx 0{,}1$ К/с, а время выдержки составляет часы. Такое различие кинетики тепловых воздействий является ключевым фактором, определяющим различие фазового состава и структуры получаемых покрытий.

Фазовые превращения ГАп при ДН и термообработке после ЭФО сопоставлялись с учетом температуры, скорости нагрева и продолжительности теплового воздействия. По данным ДСК/ТГ установлены температурные интервалы: разложение HPO_4^{2-} при 420–450 °C, декарбонизация при 590–700 °C и дегидроксилирование выше 800 °C. При ДН быстрый нагрев частиц приводит к частичному протеканию превращений с образованием α-ТКФ и аморфизацией части материала. Отсутствие CaO свидетельствует об ограниченном высокотемпературном разложении ГАп при реализованных режимах ДН. После

ЭФО медленный отжиг при 400 °C обеспечивает удаление адсорбированной воды и частичное разложение HPO_4^{2-}, фазовый состав остается близким к исходному ГАп.

Степень кристалличности и размер кристаллитов при ДН зависят от тепловых условий формирования покрытия. В режиме 1 при $T_s \approx 970$ К получены $CI \approx 3{,}9$ % и $Z \approx 5{,}4$ нм. В щадящем режиме 2 при $T_s \approx 780$ К получены $CI \approx 7{,}4$ % и $Z \approx 5{,}6$ нм. Наблюдаемые различия рассматриваются с учётом тепловой истории частиц и условий охлаждения покрытия. После отжига покрытий, полученных ЭФО на УУК, при 400 °C кристалличность возросла от 17,4 до 18,6 %, отжиг покрытий на TiO_2/ВТ6-подложке при 700 °C привел к увеличению CI до ≈ 42 %.

Морфологические различия покрытий также определяются тепловыми и динамическими процессами. Высокоскоростной удар частиц при ДН формирует плотный слой толщиной 40–100 мкм из пластически деформированных частиц с Ra = 5–7 мкм и Ca/P = 1,55–1,72. Рост Ca/P по сравнению с исходным порошком (1,45–1,50) объясняется разложением нестехиометрических групп HPO_4^{2-} при тепловом воздействии. ЭФО без динамического воздействия даёт наноструктурированный слой с неравномерной толщиной 20–40 мкм и локальными нарушениями сплошности. Стехиометрическое соотношение Ca/P = 1,50 близко к значению для исходного порошка, что подтверждает отсутствие значимых фазовых превращений при осаждении.

На основе полученных данных сформулированы рекомендации по выбору режимов нанесения. Для получения плотных покрытий с повышенной кристалличностью и пониженной долей высокотемпературных фаз рекомендуется щадящий режим ДН (серии по 50 выстрелов с паузами между сериями). Для получения покрытий с сохранением исходного фазового состава ГАп и регулируемой кристалличностью рекомендуется ЭФО с отжигом при 400 °C, что особенно целесообразно для подложек сложной геометрии.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Методами ДСК/ТГ определены температурные интервалы термических процессов в нестехиометрическом микро- и нанодисперсном ГАп при нагреве: удаление адсорбированной воды преимущественно до 150 °C, разложение групп HPO_4^{2-} в диапазоне 420–450 °C, декарбонизация в диапазоне 590–700 °C и дегидроксилирование выше 800 °C. Установленные интервалы позволили обосновать выбор температур отжига и интерпретировать изменения фазового состава Ca–P покрытий при их формировании.

2. Установлены тепловые и газодинамические параметры формирования Ca–P покрытий методом ДН. Максимальная расчётная скорость нагрева частиц ГАп достигает порядка 10^7–10^8 К/с. Выбор степени заполнения ствола и расстояния напыления позволяет ограничивать динамическое воздействие потока на УУК-подложку. При степени заполнения ствола 0,41 плотность теплового потока на подложку по результатам расчёта составляла около 260–320 кВт/м^2. Расчётная температура обрабатываемой поверхности составляла 970 ± 110 К в режиме 1 и

780 ± 90 К в режиме 2 с паузами между сериями выстрелов. Использование частиц ГАп размером 20–35 мкм способствует ограничению его термического разложения в процессе напыления.

3. Установлены закономерности влияния тепловых и динамических условий ДН на фазовый состав и структуру покрытий на УУК. В результате быстрого нагрева и охлаждения формируются покрытия, содержащие ГАп, α-ТКФ и аморфную составляющую. На исследованных дифрактограммах рефлексы CaO не обнаружены. Полученные покрытия характеризуются следующими значениями индекса кристалличности и размера ОКР ГАп: в интенсивном режиме $CI \approx 3{,}9$ %, $Z \approx 5{,}4$ нм; в щадящем режиме $CI \approx 7{,}4$ %, $Z \approx 5{,}6$ нм.

4. Установлено, что ЭФО с отжигом при 400 °С сохраняет фазовый состав, близкий к исходному ГАп, и повышает кристалличность с $CI \approx 17{,}4$ % до $CI \approx 18{,}6$ %. Покрытия характеризуются размером кристаллитов 13–24 нм, толщиной 20–40 мкм и частичным проникновением в поры подложки.

5. На основе сопоставления тепловых условий формирования с фазовым составом и структурой покрытий установлено, что ДН и ЭФО реализуют различные механизмы формирования Ca–P покрытий. ДН обеспечивает получение плотных покрытий с более высокой прочностью при отрыве по сравнению с ЭФО, тогда как ЭФО позволяет сохранять исходный фазовый состав ГАп и формировать покрытия на развитых и пористых поверхностях. Для ДН рекомендован щадящий режим напыления — серии по 50 выстрелов с паузами, — обеспечивающий снижение доли α-ТКФ и повышение кристалличности покрытия. Для ЭФО рекомендован отжиг при 400 °С, обеспечивающий сохранение фазового состава ГАп. Предложенные методики и рекомендации могут лечь в основу технологий создания коммерческой линейки отечественных имплантационных изделий.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Electrophoretic Deposition of Calcium Phosphates on Carbon–Carbon Composite Implants: Morphology, Phase/Chemical Composition and Biological Reactions / V.R. Vesnin [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. 2024. Vol. 25, No. 6. Art. 3375. (1,1 п.л./0,2 п.л.).

2. Towards MRI Study of Biointegration of Carbon–Carbon Composites with Ca–P Coatings / V.R. Vesnin [et al.] // Nanomaterials. 2025. Vol. 15, No. 7. Art. 492. (1,1 п.л./0,15 п.л.).

3. Titanium Membranes with Hydroxyapatite/Titania Bioactive Ceramic Coatings: Characterization and In Vivo Biocompatibility Testing / V.R. Vesnin [et al.] // ACS Omega. 2022. Vol. 7. No. 51. P. 47880-47891. (1,0 п.л./0,3 п.л.).

4. Thermal physical processes during forming of biocompatible Ca–P coatings by detonation spraying / V.R. Vesnin [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. 2021. Vol. 2088, Art. 012045. (0,3 п.л./0,2 п.л.).

5. Physicochemical Properties and Osseointegration of Titanium Implants with Bioactive Calcium Phosphate Coatings Produced by Detonation Spraying / V.R. Vesnin [et al.] // Inorganic Materials. 2022. Vol. 58. No. 1. P. 71-77.

(0,5 п.л./0,2 п.л.).

6. A carbon-carbon composite implant with a bioceramic coating: assessment of biological reactions using histological and tomographic methods / V.R. Vesnin [et al.] // Bio-Medical Engineering. 2024. Vol. 58. No. 2. P. 85-88. (0,3 п.л./0,05 п.л.).

7. Создание бислойных биокерамических покрытий на поверхности титанового сплава Ti–6Al–4V / В.Р. Веснин [и др.] // Прикладная физика. 2021. № 1. С. 69–74. (0,4 п.л./0,15 п.л.).

8. Biomechanical and Microtomographic Assessment of the Effectiveness of Osseointegration of Threaded Titanium Implants with Single- and Bilayer Bioceramic Coatings / V.R. Vesnin [et al.] // Bio-Medical Engineering. 2022. Vol. 56. No. 2. P. 142-145. (0,3 п.л./0,04 п.л.).

9. Formation of a combined bioceramics layer on titanium implants / V.R. Vesnin [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1386. Art. 012011. (0,3 п.л./0,1 п.л.).

10.Effect of surface modification of titanium mesh on biological behavior in vivo experiments / V.R. Vesnin [et al.] // N. N. Priorov Journal of Traumatology and Orthopedics. 2025. Vol. 32. No. 1. P. 149-159. (0,8 п.л./0,08 п.л.).

11.Веснин В. Р., Скрябин А. С., Свиридова И. К. Кальций-фосфатные покрытия на углерод-углеродных имплантах, полученные методами детонационного напыления и электрофоретического осаждения // Современные тенденции развития функциональных материалов: материалы докладов Международной молодежной научной конференции. Сочи, 2023. С. 20. (0,1 п.л./0,05 п.л.).

12.Исследование процессов истечения гетерофазных детонационных потоков и их взаимодействия с подложками в технологиях нанесения биоактивных покрытий / В.Р. Веснин [и др.] // Волны и вихри в сложных средах: сборник материалов 11-й Международной конференции – школы молодых ученых. М., 2020. С. 166–169. (0,2 п.л./0,1 п.л.).

13.Веснин В. Р., Скрябин А. С. Исследование процессов синтеза биоактивных покрытий электрофоретическим осаждением // Волны и вихри в сложных средах: сборник материалов 13-й Международной конференции – школы молодых ученых. М., 2022. С. 60–62. (0,1 п.л./0,05 п.л.).

14.Веснин В. Р., Скрябин А. С., Цыганков П. А. Исследование процессов создания биосовместимых покрытий на титановых мембранах электрофоретическим осаждением // Быстропротекающие процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике (БПИО–2022): сб. тез. докл. М., 2022. С. 18–21. (0,2 п.л./0,1 п.л.).

15.Веснин В. Р., Скрябин А. С. Титановые импланты с бислойным покрытием на основе анатаза и кальций фосфатов // Быстрозакаленные материалы и покрытия: материалы XVIII Международной научно-технической конференции. М., 2021. С. 111–115. (0,2 п.л./0,1 п.л.).

16.Скрябин А. С., Веснин В. Р. Исследование процессов создания бислойных биосовместимых покрытий на титановых сплавах // Быстропротекающие процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике (БПИО–2021): сб. тез. докл. М., 2021. С. 25. (0,1 п.л./0,05 п.л.).

Подписано в печать: 22.10.2026
Объем: 1 п.л.
Тираж: 100 экз. Заказ №
Отпечатано в типографии «Реглет»
Фридриха Энгельса д. 3-5 стр. 4,
Москва, 105005
(495) 973-99-94
www.reglet.ru