

УДК 621.793

І.Г. Грабар, д.т.н., проф.  
В.А. Рудніцький, к.ф.-м.н., доц.  
В.К. Захаров, н.с.  
М.Б. Кришевський, н.с.  
В.П. Кравченко, інж.

*Житомирський державний технологічний університет*

## МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ У ЗАДАЧІ ДВОФАЗНОГО ПОТОКУ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЙ НАНЕСЕННЯ БІОКЕРАМІЧНОГО ПОКРИТТЯ НА ТИТАНОВІ ІМПЛАНТАНТИ

*Детонаційне напilenня використано для отримання плівки ГАП-кераміки на титановій підкладці. Проведено дослідження основних параметрів, які дозволяють оптимізувати процес. Наведено аналіз експериментальних даних і теоретичних розрахунків. Установлено оптимальні значення грануляції і глибини завантаження.*

**Стан проблеми.** Розробка матеріалів для медицини є одним з найважливіших завдань сучасного матеріалознавства. Найбільш перспективні для застосування в кістковій хірургії матеріали на основі гідроксилапатиту (ГАП)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , який проявляє здатність до утворення безпосередніх зв'язків із кістковою тканиною і характеризується стійкістю до біорезорбції і відсутністю негативних реакцій організму. Як доведено в експерименті на керамічних матеріалах [1], їх біологічна активність залежить від багатьох факторів, серед яких хімічний і фазовий склад, мікроструктура, розмір і форма пор.

Пори в імплантанті необхідні для остеоінтеграції. Мінімальний розмір пор, які потрібні для проростання кісткової тканини в імплантант, складає 100–135 мкм, – чим більші їх кількість і ступінь взаємозв'язку, тим більш ефективно протікають процеси проростання і фіксації кісткової тканини. Розмноженню остеогенних клітин передують адсорбція протеїнів. Тому наявність також і тонких субмікронних пор, співставлених із протеїнами крові, допомагає біоінтеграції. Таким чином, необхідні речовини з розподілом пор двох типів.

Надзвичайно важливою проблемою матеріалознавства в медицині є підбір речовин, які могли б поєднувати значну механічну міцність із різноманітними біологічними властивостями, які потрібні для того чи іншого протеза. Проте можливості вдосконалення об'ємних

властивостей матеріалів майже вичерпані, тому зміна параметрів виробу, надання плівці унікальних властивостей за рахунок синтезу покриття – основна тенденція науково-технічного прогресу в наш час. Таким чином, постає проблема осадження на титановий протез, який несе механічну міцність, плівки ГАП. Нами був вибраний детонаційний метод нанесення плівки. Саме за допомогою цього методу є можливість створити покриття з керованою пористістю, і мікроструктура ГАП отримує найменше перетворення вихідного матеріалу. В той же час адгезія плівки достатньо висока.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Дослідження в області детонаційного напилення проводяться в основному з метою нанесення захисного та зносостійкого покриття, про що говорять роботи останніх років [2, 3, 4]. Для захисту від корозії та зносостійкості часто використовують тугоплавкі оксиди  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  та інші. Для них розроблені рекомендації з використання суміші горючих газів [5]. Зокрема важливо дотримуватись стехіометричного складу такої суміші. Проте ГАП являє собою речовину, до складу якої входять нетугоплавкі оксиди. Природно, що ГАП виявилась речовиною з відносно низькою температурою зміни фазового складу (1300 °С). Специфічність отримання плівки ГАП полягає в тому, що недопустиме повне переплавлення вихідної речовини, оскільки вона втрачає свої біологічні властивості. Таким чином, напрацювання вчених щодо детонаційного напилення можуть бути використані тільки частково.

Розроблено технології детонаційного напилення на різних горючих сумішах, таких як ацетилено-кисневі, пропано-кисневі, водне-кисневі та інші. Базуючись на механізмі детонації в різних сумішах [6], можна зробити висновок, що найбільш широкі діапазони зміни різних параметрів при детонаційному напиленні у ацетилено-кисневої суміші. Саме вона була вибрана нами для одержання плівок ГАП-кераміки. Попередні дослідження інших горючих сумішей показали низькі можливості в керуванні властивостями таких плівок.

Детонаційне напилення – складний багатопараметричний технологічний процес. Дослідження багатьох авторів [5, 7] показують, що можна виділити ряд основних параметрів, які визначають властивості детонаційних покриттів.

Основними фізико-хімічними незалежними характеристиками варто вважати такі: 1) агрегатний стан частинок перед їх взаємодією з підкладкою; 2) концентрація розплавлених частинок; 3) швидкість частинок; 4) хімічний склад і хімічні властивості матеріалу частинок і поверхні підкладки; 5) розмір частинок; 6) розподіл частинок за розмірами; 7) мікрогеометрію поверхні підкладки; 8) хімічний склад

середовища, в якому розміщена підкладка; 9) температуру частинок; 10) температуру поверхні підкладки перед напиленням; 11) концентрацію частинок в різних частинах двофазного потоку.

**Постановка завдання.** В умовах виробництва фізико-хімічні характеристики не завжди можуть бути визначені, тому метою наших досліджень було виявлення основних технологічних параметрів, від яких найбільше залежить створення і якість плівки ГАП-кераміки на титановому протезі. Пошук проводився як серед характеристик детонаційного процесу при горінні ацетилено-кисневої суміші, так і серед параметрів установки, які впливають на взаємодію детонаційної хвилі з гранулами ГАП-кераміки. Важливо також врахувати і процеси взаємодії гранул безпосередньо з титановою підкладкою, на якій створюється покриття. Звичайно, ми не обмежуємось тільки визначенням параметрів керування процесом напилення, а й досліджуємо вплив цих параметрів. Таким чином, завдання стоїть досить широко, по суті потрібна оптимізація процесу детонаційного напилення. Основними параметрами, відносно яких проводилась оптимізація отримання покриття на даному етапі, було вибрано адгезійні й когезійні властивості плівки ГАП-кераміки.

**Основні наукові результати.** Пояснимо, чому все ж таки оцінним параметром якості плівки будемо вважати адгезію плівки до підкладки. Цей параметр має чисельне вираження. Існує багато методів визначення адгезії. На даному етапі досліджень ми вибрали клеєвий метод. Цей метод полягає в приклеюванні шайби до поверхні покриття зразка, який зазвичай має циліндричну форму, з наступним відривом зразка від шайби. Циліндрична форма використовується для того, щоб покриття мало форму круга, і краєві ефекти при відриві плівки були мало виражені, оскільки периметр круга найменший серед периметрів фігур однакової площі. При детонаційному напиленні форма покриття, яка утворюється при відсутності зміни положення ствола детонаційної установки і підкладки, близька до круглої. До того ж основний недолік клеєвого методу (чисельне визначення адгезії обмежене міцністю клеїв на розрив) не є суттєвим у нашому випадку. Ми не чекаємо, що міцність ГАП-кераміки буде перевищувати міцність сучасних клеєвих композитів. На даному етапі нас влаштовувало те, що відрив відбувався по епоксидному клею ЕДП або ціаноакриловому, які використовувались у наших дослідженнях. При збільшенні товщини іноді спостерігався розрив покриття (когезійний розрив). Результати вимірювань кращих зразків показали адгезію 20÷30 МПа.

Адгезія була вибрана оцінним параметром ще й з причини її зв'язку з якісною характеристикою – цілісністю плівки. Природно, що для плівки, яка має відлущення матеріалу від підкладки, характерне значне зниження адгезії в цілому. Тому, коли візуально можна було виявити відлущення створеної плівки, адгезія не перевірялась, і плівка вважалась неякісною.

Відповідно до зазначених вище фізико-хімічних незалежних характеристик можемо визначити основні технологічні параметри, за допомогою яких можна керувати якістю отриманої плівки. Почнемо з класичних, тобто таких, які властиві багатьом методам напилення. До них можемо віднести: підготовку поверхні підкладки; температуру підігріву підкладки і дозу матеріалу, який напиляється. Без сумніву, підготовка поверхні підкладки важлива, перш за все, через те, що на тому місці, де має утворитись покриття, можуть знаходитись речовини, що не будуть утворювати сильних хімічних зв'язків із матеріалом, який напиляється, або мають слабкий зв'язок з підкладкою, чим спричинюють послаблення адгезії плівки. Існують стандартні операції з грубої механічної і більш тонкої хімічної очистки поверхні підкладки, на яких ми не будемо зупинятись. Проте роль підготовки поверхні зводиться не тільки до очистки, але й існує необхідність в активації поверхні безпосередньо перед напиленням. Якщо внести додаткову енергію в поверхневий шар, то утворення зв'язків із осадженим матеріалом активізується.

Активацію поверхні підкладки перед детонаційним напиленням проводили бомбардуванням твердими частинками. Було б найбільш раціонально проводити підготовку підкладки за допомогою детонаційних пострілів гранулами ГАП-кераміки в режимі, при якому не відбувається осадження плівки. Такий спосіб очистки і активації поверхні не засмічував би плівку, яка далі має бути сформована. Проте через недостатню твердість гранул ГАП-кераміки на даному етапі ми не бачимо такої можливості. Нами використовувалась підготовка поверхні порошком корунда ( $Al_2O_3$ ) грануляцією  $0,1\div 0,2$  мм. Ця речовина біологічно інертна і не погіршує адгезії плівки ГАП у випадку вкраплення в неї.

Довжина, діаметр детонаційної установки і склад газової суміші – це технологічні параметри, від яких суттєво залежить формування детонаційної хвилі.

В літературі досить повно досліджено детонаційну хвилю [8, 9]. Виходячи з уявлень підтримання детонації у стволі, можна сказати, що для відстаней, які є понад переддетонаційними, поширення детонаційної хвилі можна розглядати як установлений процес, і

швидкість поширення фронту хвилі не змінюється. Для нашої установки ця швидкість була визначена за швидкістю поширення потенціалу плазми. Для фіксованої відстані визначався час між реєстрацією однакового потенціалу плазми, який означає конкретну температуру електронної складової, що фактично відповідає переміщенню конкретної фазової площини в детонаційній хвилі. Для установки, на якій проводились дослідження, швидкість фронту  $D = 2200$  м/с при стехіометричній суміші ацетону з киснем ( $C_2H_2:O_2 = 1:2,5$ ).

Для детонаційного напилення ГАП-кераміки нами були проведені аналогії за геометричними параметрами ствола з установкою, яка давала якісні покриття на  $Al_2O_3$ . Нами було встановлено багато спільного між порошками оксиду алюмінію і ГАП-кераміки в грануляції і густині. Оскільки  $Al_2O_3$  більш тугоплавкий, то, звичайно, енергії детонації вистачає для напилення ГАП-кераміки. Це свідчить про те, що для підвищення ефективності установки існує широке поле досліджень.

Стехіометрична ацетилено-киснева суміш не засмічує плівку вільним вуглецем, тому може використовуватись для детонаційного напилення оксидних матеріалів, яким не потрібна відновлююча атмосфера.

На якість плівки впливають процеси взаємодії детонаційної хвилі й речовини, яка напиляється, а також цієї речовини з підкладкою. Без ефективної організації цих процесів утворення плівки стає неможливим. Тому природно віднести до основних технологічних параметрів ті, які забезпечують їх і дають можливість керувати цими процесами. Це перш за все – місце розміщення ГАП у стволі перед пострілом і його грануляція.

Наші дослідження проводились із гранулами ГАП-кераміки, яка була отримана пресуванням під тиском 200 МПа та спіканням при температурі 1000 °С із нанопорошку ГАП. Після виготовлення таблеток діаметром 5 мм кераміка піддавалась механічному подрібненню і відсіюванню через спеціальні сита для виділення частинок заданої грануляції.

Визначення швидкості твердої фази в потоці відбувалось за її напиленням на диск, який обертався з відомою швидкістю на відстані, яка відраховувалась від ствола детонаційної установки (дистанції напилення). Синхронізація запалювання газової суміші відбувалась із обертанням диска. При зміні дистанції напилення за зміщенням місця попадання  $\Delta l$  гранул ГАП-кераміки на диску можна було б визначити швидкість руху гранул у потоці за формулою:

$$v = \frac{2\pi R_0 \omega \Delta l'}{\Delta l_0},$$

де  $R_0$  – відстань від осі обертання диска до місця напilenня,  $\omega$  – кутова швидкість обертання диска,  $\Delta l_0$  – зміна дистанції напilenня.

Дослідження проводились для ГАП-кераміки різної грануляції. Помічено, що збільшення глибини завантаження  $a$  призводить до збільшення швидкості твердої фази на виході зі ствола, але до певного значення  $a \approx 0,8$  м. Подальше збільшення глибини завантаження не призводить до зростання швидкості твердої фази (рис. 1). Це можна пояснити тим, що проходження детонаційної хвилі в стволі має обмежений час. Коли гранули завантажуються глибше певного значення, то вони будуть рухатися, гальмуючись деякий час у газі, тому що енергія паливної суміші буде вичерпана. Оскільки дрібні гранули розганяються до більших значень швидкості, то за час існування детонаційної хвилі вони можуть в стволі пройти більшу відстань. Отже для дрібних гранул глибина завантаження, при якій швидкість максимальна, буде більшою, ніж для крупних.

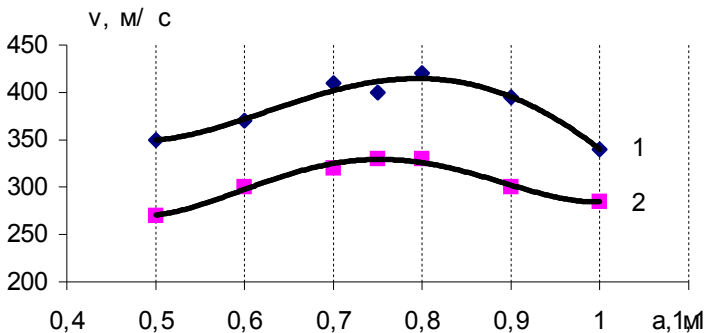


Рис. 1. Залежність швидкості гранул ГАП-кераміки діаметром  $< 20 \mu\text{м}$  (1) і  $63 \div 100 \mu\text{м}$  (2) від глибини завантаження в стволі детонаційної установки

Таку експериментальну закономірність добре підтверджують теоретичні розрахунки. За основу розрахунків ми використали методику, яку було розроблено раніше [10].

Розглядається такий варіант постановки задачі. Нехай ствол детонаційної установки має довжину  $l$ , внутрішній діаметр  $d$  і заповнений детонаційно-здатною сумішшю газів, в якій рівномірно розподілені тверді частинки сферичної форми однакового радіуса  $r$ .

Детонація ініціюється біля лівого закритого кінця ствола і розповсюджується вправо зі швидкістю  $D$ . Потрібно визначити параметри частинок, які розганяються продуктами детонації газу.

Для чисельного розв'язання поставленої задачі використовується метод розділення системи диференціальних рівнянь, які описують поведінку двофазних середовищ, на дві підсистеми з послідовним їх розв'язанням. Допущення в моделі того, що довжина ствола набагато більша його діаметра, дозволяє розглядати одномірне наближення, для  $x = \text{const}$  нехтувати викривленнями фазових площин детонаційної хвилі.

При цьому одна з підсистем описує першу фазу (газ) і за умови, що випаровування частинок не відбувається, має наступний вигляд:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{1}{\rho c} \frac{\partial p}{\partial t} + (u + c) \left[ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{\rho c} \frac{\partial p}{\partial x} \right] = -\alpha_0 \alpha - \beta_0 \beta,$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{1}{\rho c} \frac{\partial p}{\partial t} + (u - c) \left[ \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{\rho c} \frac{\partial p}{\partial x} \right] = \alpha_0 \alpha - \beta_0 \beta,$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + u \frac{\partial S}{\partial x} = -\eta_0 \eta,$$

$$\text{де } \alpha = \frac{nNu(T - \theta)}{\rho c}; \quad \beta = nC_D |u - v|(u - v); \quad \eta = nNu(T - \theta) \rho T.$$

$u, p, \rho, c, T, S$  – відповідно швидкість, тиск, густина, швидкість звуку, температура і ентропія газу;  $\alpha_0, \beta_0, \eta_0$  – коефіцієнти, які отримуються при приведенні системи диференціальних рівнянь до безрозмірного вигляду;  $n, \theta, v$  – концентрація, температура і швидкість частинок;  $Nu$  – число Нуссельта;  $C_D$  – коефіцієнт опору частинок.

Підсистема, яка описує другу фазу (частинки), може бути записана в наступному безрозмірному вигляді:

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} = \lambda_0 \lambda,$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + v \frac{\partial n}{\partial x} = -n \frac{\partial v}{\partial x},$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + v \frac{\partial \theta}{\partial x} = \delta_0 \delta,$$

$$\text{де } \lambda = \rho C_D |u - v|(u - v), \quad \delta = Nu(T - \theta).$$

Дані для розрахунків використовувались із експериментів, проведених на нашій установці.

Як видно з рис.2, швидкість гранул діаметром 20 мкм має максимум по глибині завантаження  $a = 0,75$  м, а для гранул діаметром 80 мкм цей максимум на  $a = 0,7$  м.

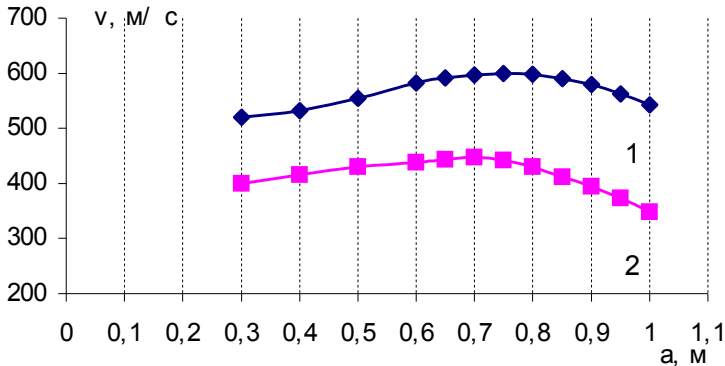


Рис. 2. Залежність швидкості частинок діаметром 20 мкм (1) і діаметром 80 мкм (2) від глибини завантаження у стволі детонаційної установки

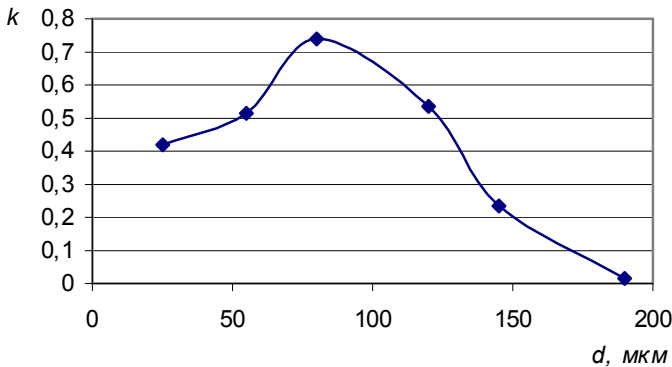
Оскільки процеси в детонаційній хвилі установлюються після проходження переддетонаційної відстані, то розгін твердої фази в стволі відбувається одночасно з розігрівом. Це означає, що збільшення глибини завантаження збільшує частку проплавлення твердої фази і частку фази, яка випарувалась. Для дрібних гранул випаровування призводить до суттєвого зменшення напленої частини на підкладці. Крім того, повне переплавлення гранул призводить до втрати біологічних властивостей плівки ГАП. Це відбувається через зменшення як мікро- так і макроструктур ГАП-кераміки, тобто через зміну кількості пор, необхідних для приживлення і хімічних властивостей.

Проте гранули великого розміру також не можуть використовуватись для детонаційного наплення тоді, коли вони не будуть закріплюватись на поверхні підкладки через недостатню швидкість і проплавлення поверхні гранул.

Таким чином, існує не тільки оптимальна глибина завантаження, але й відповідна їй оптимальна грануляція ГАП-кераміки. Вона була експериментально визначена, оскільки не піддається розрахунку через неправильну форму гранул. Корисна маса після одиночного пострілу при детонаційному напленні визначалась зважуванням підкладки на



чутливих терезах. Знаючи масу завантаження, можна було визначити частку напильної речовини  $k$  (рис. 3).



*Рис. 3. Залежність частки  $k$  напильної ГАП-кераміки за один постріл від середнього діаметра  $d$  гранул при глибині завантаження 0,75 м, стехіометричній ацетилено-кисневій суміші, дистанції напильня 80 мм*

**Висновки і перспективи досліджень.** Застосовано математичну модель (одномірне наближення) процесу утворення і стаціонарного поширення детонаційної хвилі, що захоплює мікрогранули ГАП-кераміки з подальшим їх напильням на титанову підкладку.

Проведені експериментальні дослідження процесу детонаційного напильня в широкому діапазоні технологічних параметрів, що дало можливість отримати плівки ГАП-кераміки на титані з адгезією  $> 30$  МПа.

Визначено основні технологічні параметри, які можуть використовуватись для керування детонаційним осадженням. Серед них такі: глибина завантаження гранул, їх середній розмір, режим підготовки поверхні. Крім того, важливими є температура підкладки, доза гранул ГАП-кераміки на один постріл, відстань від ствола до підкладки. Попередні дослідження показали, що ці параметри менше впливають на якість плівки, але визначають ефективність установки напильня. Перспективою наших наступних досліджень є вплив цих параметрів і оптимізація роботи установки в напрямку підвищення її ефективності.

У цій роботі в результаті числового моделювання та експериментальних досліджень визначено оптимальні значення глибини завантаження і грануляції ГАП-кераміки. Фізично

обґрунтовано існування цих значень на основі досліджень швидкості частинок твердої фази.

### ЛІТЕРАТУРА:

1. Lio D. Fabrication of hydroxyapatite ceramic with controlled porosity // J. Mater. Sci.: Mater. Med. – 1997. – № 8. – P. 227–232.
2. *Астахов Е.А.* Научно-технические основы управления свойствами детонационных покрытий: Дис. д.т.н. – Киев: ИЭС им. Е.О. Патона, 2005. – 386 с.
3. *Харламов Ю.А., Будацьянц Н.А.* Детонационно-газовые процессы в промышленности. – Луганск: Изд-во ВУГУ, 1998. – 223 с.
4. Современные достижения в области техники и применения газотермических и вакуумных покрытий. – Киев: ИЭС им. Е.О. Патона, 1991. – 130 с.
5. *Шориоров М.Х., Харламов Ю.А.* Физико-Химические основы детонационно-газового напыления покрытий. – М.: Наука, 1978. – 224 с.
6. *Щетинков Е.С.* Физика горения газов. – М.: Наука, 1965. – 739 с.
7. Новые методы нанесения покрытий напылением: Сборник статей. – Ворошиловград: ВМИ, 1976. – 123 с.
8. *Войцеховский Б.В., Митрофанов В.В., Топчиян М.Е.* Структура фронта детонации в газах. – Новосибирск: Изд-во АН СССР, 1963. – 168 с.
9. *Миллер С.А.* Ацетилен, его свойства, получение и применение. – Т. 1. – Л.: Химия, 1969. – 679 с.
10. *Гладиллин А.М.* Усиление детонационной волны в двухфазной среде зоной вторичной химической реакции: Автореф. дисс. к.т.н. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. – 13 с.

ГРАБАР Иван Григорович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри автомобілів і механіки технічних систем, проректор з наукової роботи Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- міцність конструкцій;
- нелінійні явища та моделі;
- синергетика;
- нові технології.

**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 напilenня;
- плазма газового розряду.

**ЗАХАРОВ** Валентин Костянтинович – науковий співробітник кафедри автомобілів і механіки технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- нові технології;
- міцність конструкцій;
- застосування математичних методів обробки інформації в діагностиці технічного стану механізмів.

**КРИШЕВСЬКИЙ** Микола Борисович – науковий співробітник кафедри автомобілів і механіки технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- нові технології;
- міцність конструкцій;
- застосування математичних методів обробки інформації в діагностиці технічного стану механізмів.

**КРАВЧЕНКО** Вадим Петрович – фахівець кафедри фізики Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- нові технології;
- міцність конструкцій;
- застосування математичних методів обробки інформації в діагностиці технічного стану механізмів.

Подано 30.11.2006