



УДК 519.713; 519.711.3; 621.793.7

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ПРИ ПЛАЗМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ ПОРИСТОПОРОШКОВЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВЫХ ПОКРЫТИЙ

А. В. Лясникова, И. Н. Антонов, В. Н. Лясников

Саратовский государственный технический университет  
E-mail: lyasnikovaav@mail.ru



Предлагается физическая модель процесса образования наноструктур при плазменном напылении гидроксиапатитовых покрытий. Описана термодинамика нагревания частицы за время ее нахождения в плазменном факеле. Проведена оценка тепловых процессов на подложке и формирования тепловых полей в системе частица-подложка при плазменном напылении. Сделано предположение, что образование аморфных покрытий, состоящих из субмикронных частиц, происходит из-за деформации сдвига при контакте наносимого материала с подложкой, а наноразмерные кристаллы появляются вследствие очень быстрого охлаждения (закалки) этих субмикронных образований.

**Ключевые слова:** газодинамическая плазма, плазменное напыление, формирование покрытия, гидроксиапатит, наноструктуры, термодинамическая модель, температурное поле.

### Model of the Processes Nanostructure Formation during Plasma Spraying Hydroxyapatite Porous-Powder Coatings

A. V. Lyasnikova, I. N. Antonov, V. N. Lyasnikov

We offer a physical model of the process nanostructure formation during plasma spraying hydroxyapatite coatings and described the thermodynamics of heating particle in the plasma torch. We analyzed thermal processes on the base and the formation of thermal fields in the system particle-base by plasma spraying. Possibly that the formation of amorphous coatings, consisting of submicron particles, happened because shear through by contact with the material and base and nanosized crystals appear as a result of very fast cooling (quenching) of the submicron structures.

**Key words:** gasdynamic plasma, plasma spraying, formation of coatings, hydroxyapatite, nanostructures, thermodynamic model, temperature field.

В настоящее время в различных областях техники, в том числе медицинской, широко применяются разного рода покрытия. Они могут быть диэлектрическими, проводящими, эмиссионными, антиэмиссионными, биосовместимыми, биоактивными и т.д. Гидроксиапатит и аналогичные ему биоактивные порошковые материалы активно применяются в современной стоматологии и травматологии для замещения костных дефектов как самостоятельно, так и в виде покрытий на поверхности металлических эндопротезов.

Требования, предъявляемые к покрытиям, определяются их назначением и областью применения, а также конструкцией изделия. Особое место в последнее время уде-

ляется получению покрытий состоящих из субмикронных и наноразмерных единиц.

Известен ряд методов получения покрытий, реализованных в серийных промышленных установках [1–3]. Остановимся на одном из них – электроплазменном [2].

Газодинамическая плазма представляет собой сложный физический (термодинамический, электродинамический и газодинамический) объект, поскольку она состоит из быстро движущихся нейтральных и заряженных частиц и широкого спектра электромагнитного излучения (в диапазоне от радио- до рентгеновского), испускаемого частицами плазмы при их индивидуальном или коллективном движении.

Характерные частоты излучения плазмы определяются угловыми скоростями поворота частиц при движении по криволинейным траекториям.

В разреженной и горячей плазме в де-возбуждении доминируют излучательные процессы, так что почти каждый акт столкновительного возбуждения сопровождается высвечиванием, а в плотной и холодной плазме в де-возбуждении преобладают столкновительные процессы, приводящие к установлению локального термодинамического равновесия (ЛТР) плазмы, в котором населённости уровней  $N_n$  близки к больцмановским  $N_b$ .

Для нас практический интерес представляет влияние характеристических параметров газодинамической (плотной и холодной) плазмы на внесенные в нее твердые напыляемые частицы металлов и неметаллов и построения термодинамической и квазиклассической (феноменологической) модели всего технологического цикла.

Особенностью технологического процесса плазменного напыления является то, что в плазме происходит не только тепловое



плавление вносимых частиц, но и их физико-химическая активация под действием УФ- и ИК-излучений, электрического поля плазмы, кинетической энергии газовой струи и теплового удара (скорость подъема температуры порядка  $10^2-10^3$  град/с), а сам процесс протекает в неравновесных гетерофазных условиях.

Ограничимся влиянием теплового (инфракрасного) поля на объект обработки (напыляемого материала) и попытаемся установить термодинамические закономерности, протекающие в цепочке: холодная частица – частица в плазменном факеле – частица на напыляемой подложке.

Наиболее точно взаимодействие электромагнитного поля с веществом следует рассматривать как взаимодействие двух квантовых систем: фотонов, образующих поле, и элементарных частиц вещества. Поведение и тех и других описывается квантовыми законами. Однако во многих важных для практики случаях в целях упрощения анализа вместо квантованного электромагнитного поля вводят в рассмотрение поле, описываемое обычными законами классической теории. В такой приближенной постановке задачи речь уже будет идти о взаимодействии системы, описываемой классическими законами (электромагнитное поле), с квантовой системой, представляющей вещество. Подобный метод анализа называется полуклассическим.

Нас будет интересовать взаимодействие частицы твердого вещества с диаметром порядка 40–90 мкм с тепловым излучением плазмы при температуре 6000–7000 К. Время этого взаимодействия составляет менее  $10^{-1}-10^{-2}$  с. Практически это взаимодействие происходит в режиме термоудара, и строгая интерпретация этого взаимодействия должна основываться на решении задачи неравновесной термодинамики для нестационарных и быстрых процессов. Ограничимся здесь термодинамической моделью взаимодействия частиц с температурным полем газовой плазмы в равновесно-стационарных условиях для того, чтобы сделать оценочные выводы о механизмах процессов, протекающих при нанесении покрытий и появлении наноструктурных объектов в эксперименте.

Запишем основное уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial \bar{r}} = \frac{\lambda}{c\rho} d\omega(\text{grad}T) + \frac{q_v}{c\rho} \quad (1)$$

или

$$\frac{\partial T}{\partial \bar{r}} = \frac{\lambda}{c\rho} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{q_v}{c\rho},$$

где  $T$  – температурное поле в веществе;  $c$  – удельная теплоёмкость вещества;  $\rho$  – удельная плотность вещества;  $q_v$  – плотность энергии внутреннего источника.

Это уравнение позволяет решить задачу о распределении температурного поля  $T$  в порошке гидроксиапатита, находящемся в газовой плазме аргона.

Пусть частица представляет собой шар (полый) с радиусами  $r_1, r_2$ . Материал, из которого изготовлен шар, имеет коэффициент теплопроводности  $\lambda$ . Температура на внутренней стенке шара  $T_{C_1}$ , на внешней  $T_{C_2}$  (рис. 1).

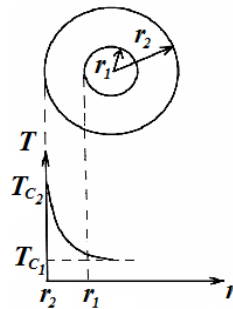


Рис. 1. Модель частицы для расчета температурного поля:  $r_1, T_{C_1}$  – радиус и температура внутренней стенки сферы;  $r_2, T_{C_2}$  – радиус и температура внешней стенки сферы

Проведём расчёт температурных полей в шаре, считая, что внутренние источники  $q_v = 0$  и  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ . Тогда уравнение теплопроводности Лапласа (1) в сферической системе координат будет иметь вид

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 T}{\partial \psi^2} = 0.$$

В нашем случае  $T$  не зависит от  $\theta$  и  $\psi$ , отсюда:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = 0.$$

Зададим граничные условия 1-го рода: при  $r = r_1$   $T = T_{C_1}$ , при  $r = r_2$   $T = T_{C_2}$ .



Определим распределение температуры по толщине сферической стенки частицы. Представим уравнение (1) в виде

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dT}{dr} \right) = 0 \left( = \frac{1}{r^2} \left[ 2r \frac{dT}{dr} + r^2 \frac{d^2T}{dr^2} \right] = \right) = \frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr}. \quad (2)$$

После двойного интегрирования уравнения (2) получим:

$$T(r) = T_{C_1} + (T_{C_2} - T_{C_1}) \left( \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \right) \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r} \right). \quad (3)$$

Температура  $T(r)$  частицы изменяется от поверхности к центру по гиперболической зависимости (см. рис. 1).

Количество теплоты, передаваемое через сферическую поверхность в единицу времени:

$$Q = -\lambda \frac{dT}{dr} F = -\lambda \frac{dT}{dr} 4\pi r^2 = 4\pi\lambda (T_{C_1} - T_{C_2}) \frac{r_2 r_1}{r_2 - r_1}. \quad (4)$$

В решаемой задаче внутренний источник  $q_V = 0$ . Однако в ряде случаев внутри объекта исследования могут протекать процессы, в результате которых будет выделяться или поглощаться теплота, в частности, химические или физико-химические реакции (в гидроксипатите возможно взрывное испарение кристаллогидратной воды).

Проведем оценку теплопроводности  $\lambda$  по формуле

$$\lambda = \frac{|q|}{|\text{grad } T|}, \quad (5)$$

$\lambda$  не зависит от  $\text{grad } T$ , а зависит от агрегатного состояния вещества, его атомно-молекулярного строения, температуры, давления и т.д.

Для твёрдых веществ  $\lambda = \lambda_3 + \lambda_{\text{реш}}$ , где  $\lambda_3$  – электронная и  $\lambda_{\text{реш}}$  – решеточная теплопроводности.

Если  $\lambda_3 \ll \lambda_{\text{реш}}$ , то это диэлектрик, тогда  $\lambda \approx c\bar{V}\bar{l}$ , ( $\lambda \approx \lambda_{\text{реш}}$ ), где  $c$  – теплоёмкость диэлектрика;  $\bar{V}$  – средняя скорость фононов;  $\bar{l}$  – средняя длина свободного пробега фононов.

Температурная зависимость  $\lambda(T)$  определяется от  $T \Rightarrow c(T)$  и  $\bar{e}(T)$ . Если  $\lambda_3 \gg \lambda_{\text{реш}}$  ( $\lambda \approx \lambda_3$ ), то это металл и теплопроводность:

$$\frac{\lambda}{\sigma} \approx \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 T,$$

где  $e$  – заряд;  $k$  – постоянная Больцмана;  $\sigma$  – электрическая проводимость.

$$\text{Исследуем } \left| \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right| \approx \text{const} \left[ \frac{1}{\text{grad } T} \right];$$

$$\text{для металлов: } \left| \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right| = \left| \frac{\pi^2 \sigma}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 \right| = \text{const};$$

для диэлектриков:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} = \frac{\partial c(T)}{\partial T} \bar{e}(T) \bar{V} + \frac{\partial \bar{e}(T)}{\partial T} c(T) \bar{V}. \quad (6)$$

Как видно, для диэлектриков изменение теплопроводности от температуры имеет сложное соотношение. Здесь необходимо знать температурную зависимость теплоемкости и изменения заряда. Однако при феноменологической оценке и учете незначительных геометрических размеров напыляемых частиц, можно пренебречь этими температурными зависимостями и провести среднюю численную оценку количества теплоты, приобретенной частицей и ее температуры за время нахождения в плазме.

Проведем теперь оценку тепловых процессов на подложке и формирования тепловых полей в системе частица-подложка при плазменном напылении.

Рассмотрим стадии формирования пленочного покрытия. Пусть частица, нагретая плазмой, при соприкосновении с подложкой передает ей свою энергию с образованием на ней сплэта. Если предположить, что основная часть энергии частицы передается подложке, то

$$Q = \alpha_1 F (t_r - t_n),$$

где  $\alpha_1$  – коэффициент теплоотдачи;  $F$  – условная расчетная поверхность теплообмена;  $t_r$  – средняя температура частицы;  $t_n$  – температура подложки.

Распределение температуры частицы от поверхности к центру нами рассчитано. Из этих расчетов возьмем усредненное значение  $t_n$  для случаев, когда частица расплавлена или частица расплавлена по поверхности.



Средняя скорость капли материала при свободном парении:

$$\omega_k = 0,5\sqrt{2gh},$$

где  $h$  – высота падения.

В зависимости от продолжительности полета капли возможны три ее состояния: жидкое, кристаллическое и твердое.

Время полета капли представим в виде

$$\tau_p = \frac{C_p \cdot m_k}{\alpha \cdot S_k} \ln \left( \frac{T_k - T_0}{T_{пл} - T_0} \right), \quad (7)$$

где  $C_p$  – удельная теплоемкость расплава материала;  $m_k$  – масса капли;  $S_k = 0,785d_k^2$  – площадь поверхности капли;  $T_k, T_{пл}$  – температура капли в начале полета и температура плавления металла соответственно;  $T_0$  – температура окружающей среды (средняя);  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи.

Коэффициент теплоотдачи определяется по формуле

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_b}{d_k},$$

где  $Nu$  – число Нуссельта;  $\lambda_b = 22 \cdot 10^{-3}$  – коэффициент теплопроводности (газа воздуха);  $d_k$  – диаметр капли.

Теперь, если  $\tau \leq \tau_p$ , то конечную температуру определим как

$$T_{кон} = T_0 + (T_k - T_0) \exp \left( - \frac{\alpha \cdot S_k}{C_p \cdot m_k} \tau \right). \quad (8)$$

Время полета капли, в течение которого происходит ее кристаллизация, будет:

$$\tau_{кр} = \frac{m_k \cdot C_{кр}}{\alpha \cdot S_k (T_{пл} - T_0)}, \quad (9)$$

где  $C_{кр}$  – удельная теплота кристаллизации.

Если  $\tau_p < \tau \leq (\tau_p + \tau_{кр})$ , то конечная температура капли будет определена как:

$$T_{кон} = T_{пл}. \quad (10)$$

Если  $\tau > (\tau_p + \tau_{кр})$ , то конечная температура капли в твердом состоянии определяется как:

$$T_{кон} = T_0 + (T_{пл} - T_0) \exp \left( - \frac{\alpha \cdot S_k}{C_k \cdot m_k} (\tau - (\tau_p + \tau_{кр})) \right), \quad (11)$$

где  $C_k$  – удельная теплоемкость металла.

Количество тепла, отдаваемое каплей твердой поверхности, на которую она падает, вычисляется как:

$$W = V_k \cdot \rho_k \cdot C_k (T_{кон} - T_{пов}),$$

где  $T_{пов}$  – температура поверхности подложки.

Расчеты температурных полей при взаимодействии частицы с подложкой позволяют оценить формирования структуры сплэта на подложке. В момент касания частица отдает свою тепловую энергию подложке, подплавляет ее, предопределяя основу качественного сцепления (рис. 2). Как показано на температурной диаграмме, мы получаем градиент поля в различных направлениях, в том числе и в плоскости подложки, что создает механические напряжения при формировании покрытия и как следствие канальную структуру при его застывании.

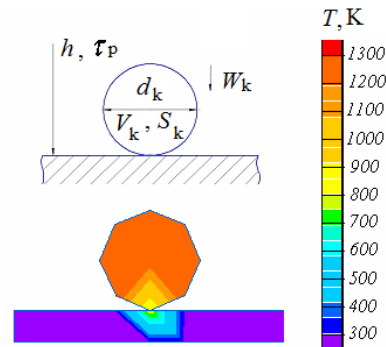


Рис. 2. Расчет температурных полей при взаимодействии частицы с подложкой:  $\lambda_{подл} = 18,85$  Вт/(мК);  $\lambda_ч = 0,1$  Вт/(мК);  $T_{пов} = 300$  К;  $T_{пов.ч} = 1300$  К

При нанесении газоплазменной струей на титановую подложку порошка гидроксиапатита (дисперсность порошка 40÷90 мкм) наблюдается образование покрытия с различной морфологией с чередованием в ней наночастиц, концентрация которых меняется от характеристик процесса нанесения этого покрытия (рис. 3).

Здесь появление субмикронных и наноразмерных структурных образований на поверхности покрытия также определяется начальными процессами взаимодействия наносимой частицы и основы.

Процесс деформации капли (частицы) на твердой подложке изучался в работе [3], где рассматриваются сценарии, протекающие на границе между частицей и подложкой в зависимости от соотношения между температурой  $T_c$ , установившейся в контакте, и температурами  $T_{pm}$  и  $T_{bm}$  плавления материалов частицы и основы.

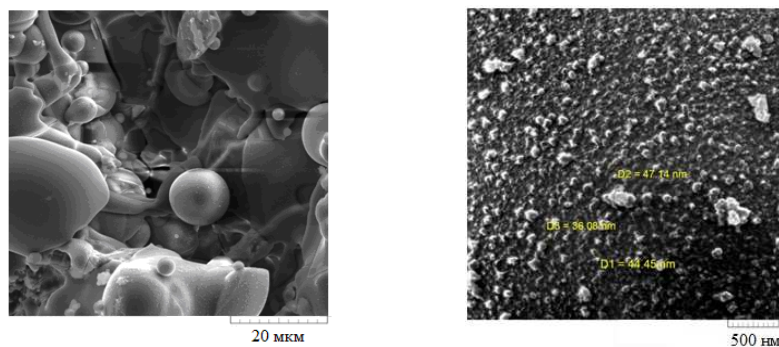


Рис. 3. Микрофотографии образцов с плазмонапыленным гидроксиапатитовым покрытием

Эти критерии укладываются в предложенную нами модель взаимодействия частицы с подложкой и распределением тепловых полей между ними. Однако они не дают исчерпывающего ответа на появление наноструктур в структуре нанесенного гидроксиапатитового покрытия.

Напомним, что процессы, протекающие в условиях газодинамического плазменного напыления при взаимодействии наносимой частицы с поверхностью, характеризуются высокими скоростями деформации (до  $10^5$  с<sup>-1</sup> и выше), соударения с подложкой (порядка 100 м/с), охлаждения (до  $10^7$  К/с и более) и аномально высокими плотностями тепловых потоков (до  $10^8$  Вт/м<sup>2</sup> и выше). Поэтому при затвердевании материал может находиться в метастабильном или аморфном состоянии. Аморфизация пленки покрытия происходит при образовании субмикронных частиц из-за возникающей деформации сдвига в частице при ее контакте с подложкой, с одной стороны, а их очень быстрое охлаждение (закалка) к образованию агрегированных наноразмерных кристаллов при поликристаллизации, с другой стороны.

Процессы, при которых в материалах появляются субмикронные и наночастицы, сопровождаются градиентными и высокоскоростными тепловыми и механическими воздействиями на них. Это происходит, например, при обработке металлов, сплавов и композитов методом интенсивной пластической деформации, при образовании из термопластичных полимеров ультрадисперсных порошков под действием высокого давления и деформации сдвига, в технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при быстром охлаждении сплавов (порядка  $10^4$  К/с) [4, 5].

Деформация сдвига может возникать при встрече напыляемой частицы с подложкой, и вероятность появления субмикронных и наночастиц, по-видимому, будет зависеть от угла атаки (направления струи) наносимых частиц. Влияние УЗ воздействия на подложку может моделировать (динамически изменять) этот угол атаки и приводить к появлению большего количества наночастиц и аморфных поликристаллических зон в покрытии, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, при плазменном напылении появление наночастиц в структуре покрытия возможно при изменении таких характеристических параметров, как температура, время нахождения частицы в плазме, геометрия (угол атаки) и механика (давление струи) напыления. Для более полного обоснования предложенной модели образования наноструктур при плазменном напылении биоактивных (гидроксиапатитовых) покрытий будет проведена серия теоретических и экспериментальных работ.

*Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (гос. контракт П2535 от 20.11.2009 г.).*

#### Список литературы

1. Кудинов В. В. Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977. 184 с.
2. Нераспыляемые плазмонапыленные газопоглотители. Свойства. Технология. Оборудование. Применение / Н. В. Бекренев, Д. Б. Быков, В. Н. Лясников, А. Н. Тихонов. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1996. 200 с.
3. Солоненко О. П., Алхимов А. П., Марусин В. В., Оришич А. М. Высокоэнергетические процессы обработки материалов / Новосибирск : Наука. Сиб. издат. фирма РАН, 2000. 425 с.
4. Чеховой А. Н. Нанотехнологии: новый этап в рациональном природопользовании // Интеграл. 2004. № 5 (19). С. 145–154.
5. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез : теория и практика / В. В. Барзыкин [и др.] / отв. ред. А. Е. Сычев. Черногловка: Территория, 2001. 432 с.