

Влияние соотношения газов C_2H_2/O_2 на структуру, механические свойства и адгезионную прочность биокomпозиционных покрытий HAp/Ti , полученных методом детонационного напыления

А.Б. Кеңесбеков¹ , А. Серікбайқызы*¹ , Д. Байжан¹ ,
А.К. Сейтханова² , А. Мұрал¹ 

¹ ВКТУ им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан

² ППУ им. Ә. Марғұлан, Павлодар, Казахстан

E-mail: kenesbekovaidar@gmail.com, *ainura.serikbaikyzy@gmail.com,
daryn.baizhan@mail.ru, ainur1179@mail.ru, aibolm02@gmail.com

Аннотация. В работе представлены результаты исследования биокomпозиционных покрытий на основе гидроксиапатита (HAp) и титана, полученных методом детонационного напыления с использованием установки CCDS-2000. Целью исследования являлось установление влияния соотношения газов C_2H_2/O_2 при детонационном напылении на структуру, фазовый состав, механические свойства и адгезионную прочность биокomпозиционных покрытий HAp/Ti . В качестве подложек использовался титановый сплав $Ti13Nb13Zr$, предварительно подвергнутый воздушно-абразивной обработке для повышения адгезии покрытия.

Проведены комплексные исследования покрытий методами рентгенофазового анализа (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионного анализа (EDS), наноиндентирования и скретч-тестирования. Установлено, что изменение режимов детонационного напыления оказывает существенное влияние на толщину, равномерность распределения фаз и механические характеристики покрытий. Наиболее плотная и однородная структура формировалась при оптимизированных режимах напыления, что обеспечивало повышение нанотвёрдости, когезионной прочности и адгезионной стойкости покрытий.

Результаты элементного картирования подтвердили формирование градиентной структуры покрытий Ti/HAp с постепенным переходом от металлических слоев к кальций-фосфатным фазам. Рентгенофазовый анализ показал наличие преимущественно фаз CaO и TiO_2 с сохранением компонентов гидроксиапатита после процесса напыления. Максимальные значения адгезионной прочности и

Поступила 16.07.2026. После доработки 14.08.2026. Принята к печати 15.08. 2026. Доступно онлайн 30.09.2026.

*автор для корреспонденции

стабильности покрытия были получены для образцов, сформированных при оптимальном соотношении газов C_2H_2/O_2 .

Полученные результаты свидетельствуют о высокой перспективности детонационного напыления для создания биосовместимых функционально-градиентных покрытий, предназначенных для медицинских имплантатов и задач биоинженерии костной ткани.

Ключевые слова: детонационное напыление, гидроксиапатит, биокomпозиционные покрытия HAp/Ti , соотношение газов C_2H_2/O_2 , микроструктура, механические свойства, адгезионная прочность.

Введение

Гидроксиапатит (HAp) является одним из наиболее перспективных биоактивных материалов, применяемых для формирования покрытий медицинских имплантатов благодаря высокой биосовместимости, биоактивности и способности стимулировать процессы остеоинтеграции [1-6]. Однако низкая механическая прочность гидроксиапатита ограничивает его самостоятельное использование в качестве конструкционного материала, что обуславливает необходимость создания композиционных покрытий на металлических подложках [2].

Титан и его сплавы широко используются в биомедицинской отрасли благодаря высокой коррозионной стойкости, механической прочности и хорошей биосовместимости [3]. Комбинирование гидроксиапатита с титаном позволяет получить покрытия, сочетающие биоактивные свойства кальций-фосфатных соединений и высокие механические характеристики металлической основы [2,3].

Одним из эффективных способов формирования таких покрытий является детонационное напыление, обеспечивающее высокую скорость частиц, низкую пористость и прочное сцепление покрытия с подложкой [4]. В процессе детонационного напыления возможно получение плотных многослойных структур с контролируемой толщиной и градиентным распределением компонентов покрытия [4].

Дополнительное введение TiO_2 способствует повышению биосовместимости, коррозионной стойкости и механической стабильности покрытий. Кроме того, оксид титана способен улучшать адгезию клеток и формирование костной ткани на поверхности имплантатов [2,5].

Целью настоящей работы является исследование влияния соотношения газов C_2H_2/O_2 при детонационном напылении на микроструктуру, фазовый состав, механические свойства и адгезионную прочность биокomпозиционных покрытий HAp/Ti , нанесенных на сплав $Ti13Nb13Zr$.

Результаты измерения твердости и модуля упругости покрытий (рисунок 4), полученных методом детонационного напыления, согласуются с литературными данными для композиционных покрытий на основе гидроксиапатита и титана [2,4]. Установлено, что изменение параметров газовой смеси оказывает существенное влияние на механические характеристики покрытий вследствие изменения плотности структуры, степени расплавления частиц и особенностей формирования межфазных границ [2,4].

В ходе работы дополнительно были проведены испытания покрытий на адгезионную прочность с целью оценки качества сцепления покрытия с подложкой [2-4]. Полученные результаты показали, что увеличение соотношения C_2H_2/O_2 способствует формированию более плотной структуры покрытия и улучшению межфазного взаимодействия между покрытием и подложкой, что положительно влияет на адгезионную прочность.

Анализ микроструктуры показал формирование многослойной ламеллярной структуры, характерной для газотермических методов нанесения покрытий [2,4]. Результаты элементного картирования подтвердили равномерное распределение основных элементов покрытия и сохранение кальций-фосфатной и титановой фаз после процесса детонационного напыления [2,4].

На рентгенограммах наблюдаются интенсивные пики, соответствующие фазам CaO и TiO_2 , что согласуется с ранее опубликованными результатами исследований гидроксиапатит-титановых покрытий [2,4,5]. Формирование оксидных фаз связано с высокотемпературным воздействием детонационного процесса и частичной трансформацией гидроксиапатита в процессе напыления [4,5].

Методология

В качестве подложек использовали образцы из титанового сплава Ti13Nb13Zr размером $4 \times 4 \times 3$ мм. Перед нанесением покрытий все образцы подвергались предварительной механической обработке, включающей шлифование поверхности до достижения требуемых параметров шероховатости. Дополнительно перед процессом напыления подложки проходили воздушно-абразивную обработку электрокорундом с размером частиц 100–200 мкм при давлении сжатого воздуха 0,4–0,5 МПа, что обеспечивало повышение адгезии формируемого покрытия к поверхности основы.

Для формирования покрытий использовали установку детонационного напыления CCDS-2000 с системой компьютерного управления технологическим процессом. Детонационная пушка установки оснащена стволом длиной 450 мм и внутренним диаметром 26 мм. В качестве горючего газа применялся ацетилен (C_2H_2), а в роли окислителя использовался кислород. Газообразный азот применяли как для продувки системы перед каждым циклом выстрела, так и в качестве транспортирующего газа при подаче порошкового материала через порошковый питатель.

Схема установки CCDS-2000 представлена на рисунке 1. Внутренний канал ствола детонационной пушки 1 заполняется газовой смесью посредством газораспределительной системы 2, функционирование которой контролируется компьютерной системой управления. На начальном этапе в ствол подается газ-носитель, в качестве которого могут использоваться воздух, азот либо аргон. После этого в канал вводится строго дозированная порция горючей смеси, вследствие чего внутри ствола формируется стратифицированная газовая среда, состоящая из заряда взрывчатой смеси 3 и слоя газа-носителя 4. Подача порошкового материала осуществляется через специальное отверстие при помощи автоматизированного устройства подачи порошка 5 с использованием потока газа-носителя. В результате в объеме ствола формируется порошковое облако 6. Радиальная схема подачи порошка в канал ствола способствует улучшению свойств формируемых покрытий и позволяет снизить потери порошкового материала по сравнению с традиционной осевой подачей. Дистанция напыления определяется как расстояние от дульного среза ствола 1 до поверхности подложки 7.

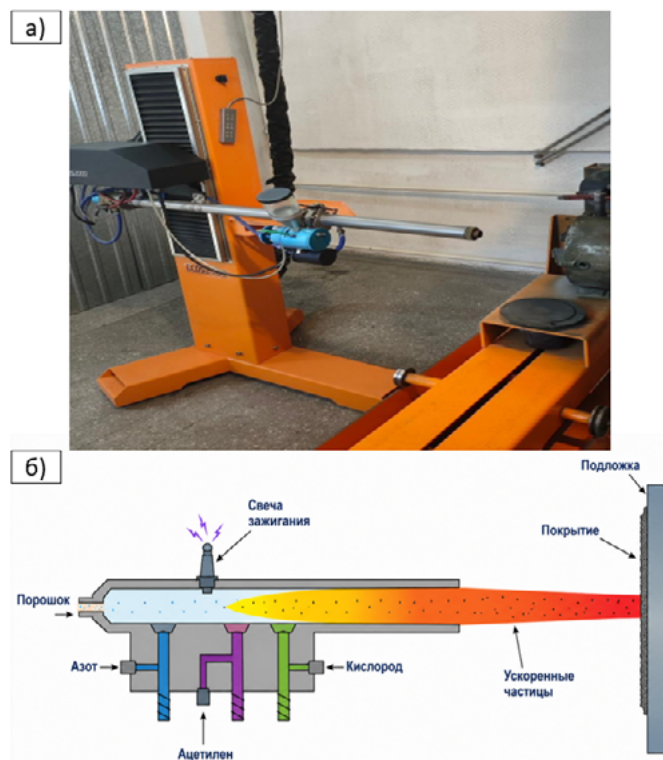


Рисунок 1. Схема и вид установки детонационного напыления CCDS2000:
а) общий вид экспериментальной установки; б) принципиальная схема работы детонационной горелки и направления струи частиц

Рентгенофазовый анализ.

Одним из наиболее распространённых методов исследования структуры металлических материалов и покрытий является рентгеноструктурный анализ (РСА). Для изучения фазового и структурного состава покрытий использовали рентгеновский дифрактометр X'PertPRO производства компании «PANalytical» (Нидерланды) с применением CuK α -излучения.

Съёмка дифрактограмм выполнялась при следующих режимах работы: напряжение рентгеновской трубки составляло 40 кВ, сила тока – 30 мА, время экспозиции – 1 с, шаг сканирования – 0,02°, а диапазон исследуемых углов 2 θ находился в пределах от 20° до 90°. Расшифровка полученных дифрактограмм проводилась с использованием программного обеспечения HighScore и базы данных PDF-4. Количественный фазовый анализ осуществлялся при помощи специализированной программы PowderCell.

Сканирующая электронная микроскопия и ЭДС-анализ.

Исследование микроструктуры поперечных сечений покрытий, а также анализ поверхности после проведения трибологических и адгезионных испытаний выполнялись методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Для исследований использовали микроскоп Vega4 (Tescan, Чехия), оснащённый системой энергодисперсионного микроанализа Xplore 30 («Oxford Instruments», Великобритания).

Энергодисперсионный анализ выполнялся линейным методом на поперечном сечении.

Наноиндентирование.

Измерения микротвёрдости, модуля упругости и характеристик ползучести покрытий проводились методом инструментального наноиндентирования на установке Fischerscope HM2000, предназначенной для высокоточных механических испытаний материалов. В процессе испытаний к поверхности образца прикладывалась нагрузка $F = 150,000$ мН с длительностью нагружения 15 с. После достижения максимальной нагрузки осуществлялась выдержка в течение 5 с при постоянной нагрузке для оценки ползучести материала, характеризующей изменение глубины отпечатка во времени под действием неизменной силы.

Определение модуля упругости проводилось по участку разгрузки кривой «нагрузка–перемещение», что позволяло оценить сопротивление материала упругой деформации и его жёсткость. Испытания выполнялись в диапазоне нагрузок от 0,1 до 500 мН при скорости перемещения индентора 2 мкм/с. Разрешающая способность системы по перемещению составляла 0,1 нм, а погрешность измерения микротвёрдости не превышала 2 % от полученного значения. В качестве индентора использовалась алмазная пирамида Виккерса тетраэдрической формы с углом между противоположными гранями 136°. Определение механических параметров проводилось в соответствии со стандартом DIN EN ISO 14577-3.

Скретч-тестирование (метод измерительного царапания).

Испытания адгезионной прочности покрытий выполнялись методом скретч-тестирования на приборе Anton Paar RST 300 (S/N: 1000197707) в режиме линейного прогрессивного царапания. В ходе эксперимента нагрузка, прикладываемая к индентору Rockwell (алмазный конус с радиусом вершины 200 мкм, серийный номер BE-211), линейно увеличивалась от 0,5 до 50 Н на протяжении траектории длиной 3 мм при скорости перемещения 6 мм/мин.

Скорость увеличения нагрузки составляла 99 Н/мин, что соответствует 1 Н/с. Контактная нагрузка была установлена на уровне 0,5 Н. Скорость нагружения составляла 1 Н/с, скорость отвода индентора – 5 Н/с, скорость приближения – 4 %/с, а сканирующая нагрузка – 0,5 Н. Параметры предварительного сканирования и обратного прохода составляли 6 мм/мин. Чувствительность канала акустической эмиссии устанавливалась на 5 уровень.

Во время испытаний осуществлялся непрерывный контроль акустико-эмиссионного сигнала, а также визуальное наблюдение за формированием следа царапания. На основании полученных данных определялись критические нагрузки L_{c1} – L_{c3} , соответствующие началу разрушения покрытия, возникновению частичного отслаивания и полному разрушению или отрыву покрытия от подложки.

Материалы и состав порошков.

Для получения покрытий был выбран порошок гидроксиапатита (НА), поставляемый компанией Medicoat (Швейцария). Порошок гидроксиапатита имеет средний размер частиц около 37,5 мкм и характеризуется преимущественно сферической морфологией частиц. Сферическая форма частиц способствует их

равномерному распределению и плотной упаковке на поверхности подложки в процессе напыления, что важно для формирования прочного и однородного покрытия.

В качестве второй армирующей фазы для гидроксиапатита использовался сферический титановый порошок (CL42Ti) (Concept Laser, Lichtenfels, Германия) с диаметром частиц в диапазоне 15-45 мкм.

Результаты и обсуждение

Для формирования покрытий применялась компьютеризированная детонационная установка CCDS-2000, оборудованная двумя автоматизированными дозирующими устройствами для подачи порошков гидроксиапатита и титана (рисунок 1). Использование автоматической системы управления позволяло поддерживать стабильность технологических параметров процесса напыления, что имеет особое значение при получении градиентных покрытий с контролируемой структурой и требуемыми эксплуатационными характеристиками.

В процессе детонационного напыления в камеру сгорания подавалась газовая смесь, состоящая из ацетилена (C_2H_2) в качестве топлива, и кислорода (O_2) в качестве окислителя. Воспламенение газовой смеси осуществлялось посредством электрического искрового разряда, что приводило к образованию детонационной волны. Под воздействием данной волны частицы порошкового материала разгонялись до сверхзвуковых скоростей и с высокой кинетической энергией осаждались на поверхность подложки. Это способствовало формированию плотных покрытий с низким уровнем пористости и высокой степенью сцепления с основой. Одновременно температура подложки в процессе обработки оставалась сравнительно невысокой, благодаря чему исключалось возникновение термических деформаций и структурных изменений материала основы, что особенно важно при нанесении покрытий на изделия с высокими требованиями к точности размеров и стабильности структуры.

Напыление $HAp+TiO_2$ покрытий проводилось с использованием ствола детонационной пушки с геометрическими параметрами $26 \times 450 \times 20 \times 150$ мм. Дистанция напыления составляла 100 мм. Подача порошкового материала осуществлялась дозированно, при этом количество порошка на один выстрел составляло 2 мкм. В рамках исследования были рассмотрены различные режимы напыления, отличающиеся соотношением кислорода и ацетилена (O/C), параметры которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Режимы с различным соотношением кислорода и ацетилена

Образец	Соотношение газов C_2H_2/O_2	Заполнение ствола	Количество выстрелов	Расстояние напыления, мм
DS_1	2.6	77%	10	100
DS_2	3			
DS_3	3.3			
DS_4	3.7			

Выбор различных соотношений O/C обусловлен необходимостью исследования влияния энергетических характеристик детонационного процесса на микроструктуру, фазовый состав и адгезию покрытия из гидроксиапатита.

На рисунке 2 представлены микроструктуры поперечных сечений покрытий, полученных при различных режимах детонационного напыления гидроксиапатита. Видно, что все покрытия имеют плотную, многослойную структуру с выраженной зональностью, характерной для процессов детонационного напыления. Толщина покрытий варьируется от 86 до 220 мкм в зависимости от соотношения компонентов газовой смеси (O/C) и степени заполнения ствола. При режимах с большим соотношением (DS_3 и DS_4) формируются более толстые и равномерные слои (128–220 мкм), тогда как при уменьшении соотношения газов (DS_1 и DS_2) наблюдается частичное уплотнение и снижение толщины покрытия до 85–120 мкм за счёт интенсивного плавления и рекристаллизации частиц. Межфазная граница между покрытием и под-

ложкой чёткая, без признаков дефектов, что указывает на хорошую адгезию и прочное сцепление. В целом, увеличение параметра O/C приводит к уменьшению пористости и толщины покрытия при одновременном улучшении его плотности и микроструктурной однородности. Из данных электронно-микроскопических исследований видно, что с увеличением C_2H_2/O_2 наблюдается рост пористости покрытия DS_2 и снижение когезионной прочности покрытий с образованием трещин покрытие DS_3 . Это может быть связано с керамическим составом покрытий. Следует отметить, что увеличение соотношения C_2H_2/O_2 приводит не только к высокой степени плавления порошков, но и к увеличению динамического воздействия продуктов детонации на напыляемые частицы.

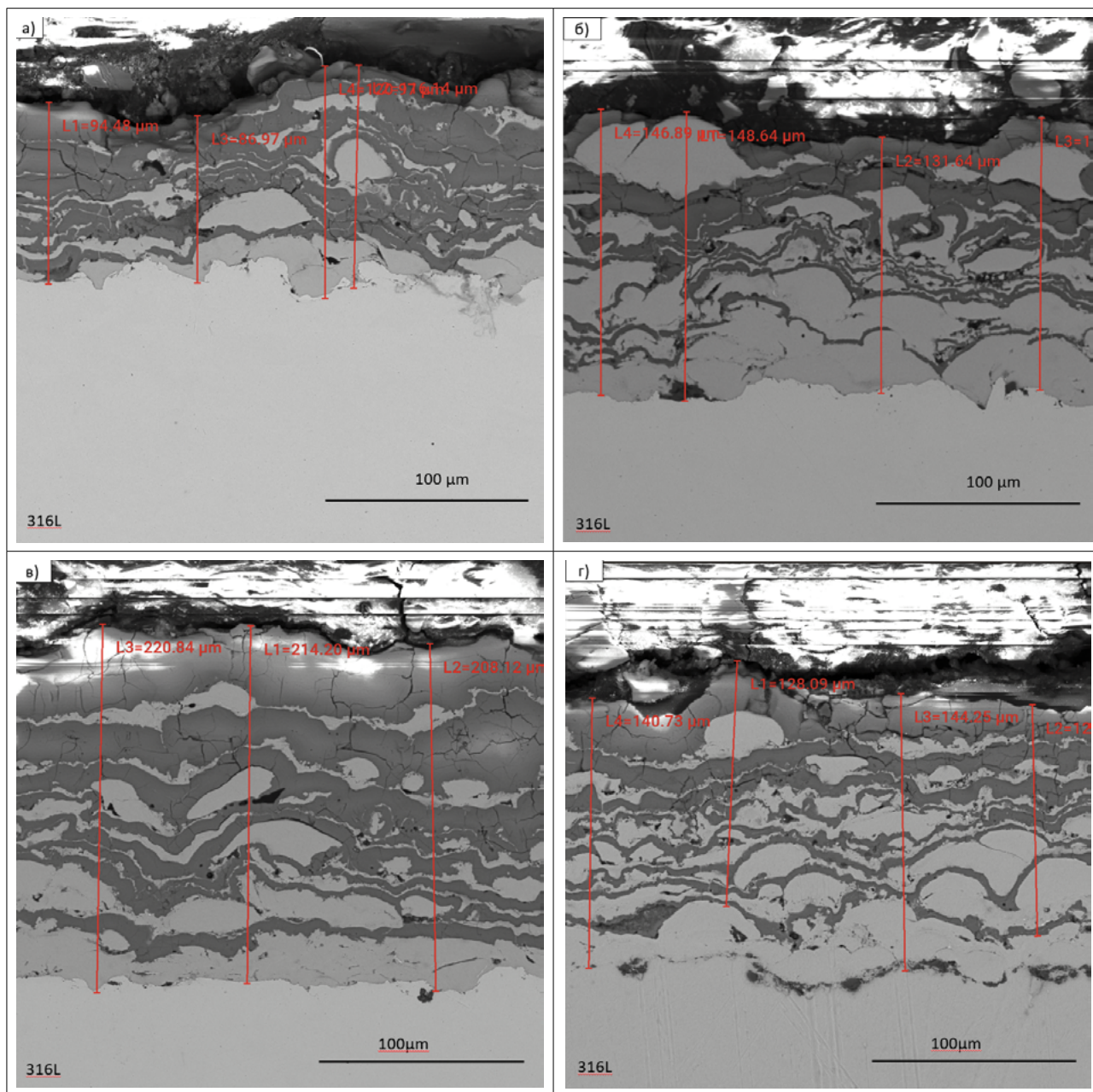


Рисунок 2. Микроструктуры поперечного сечения покрытия (а) DS_1 , (б) DS_2 , (в) DS_3 , (г) DS_4

На рисунке 3 представлены результаты линейного энергодисперсионного анализа (EDS) поперечных сечений покрытий, полученных методом детонационного напыления при различных соотношениях газовой смеси C_2H_2/O_2 : (а) $DS_1 - 2,6$; (б) $DS_2 - 3,0$; (в) $DS_3 - 3,3$. Анализ выполнен вдоль выбранной линии сканирования, проходящей через толщину покрытия, что позволило оценить распределение основных

химических элементов и особенности формирования градиентной структуры. В образце DS_1 наблюдается равномерное распределение кальция и фосфора, характерное для гидроксиапатита, при чётком разделении покрытия и подложки титана. Для DS_2 отмечается более неоднородное распределение элементов и локальные зоны с повышенным содержанием кальция и фосфора, что связано с изменением параметров газовой смеси. В образце DS_3 формируется плотная структура покрытия с выраженным градиентом кислорода и кальция указывающим на образование сложной оксидно-гидроксиапатитной фазы.

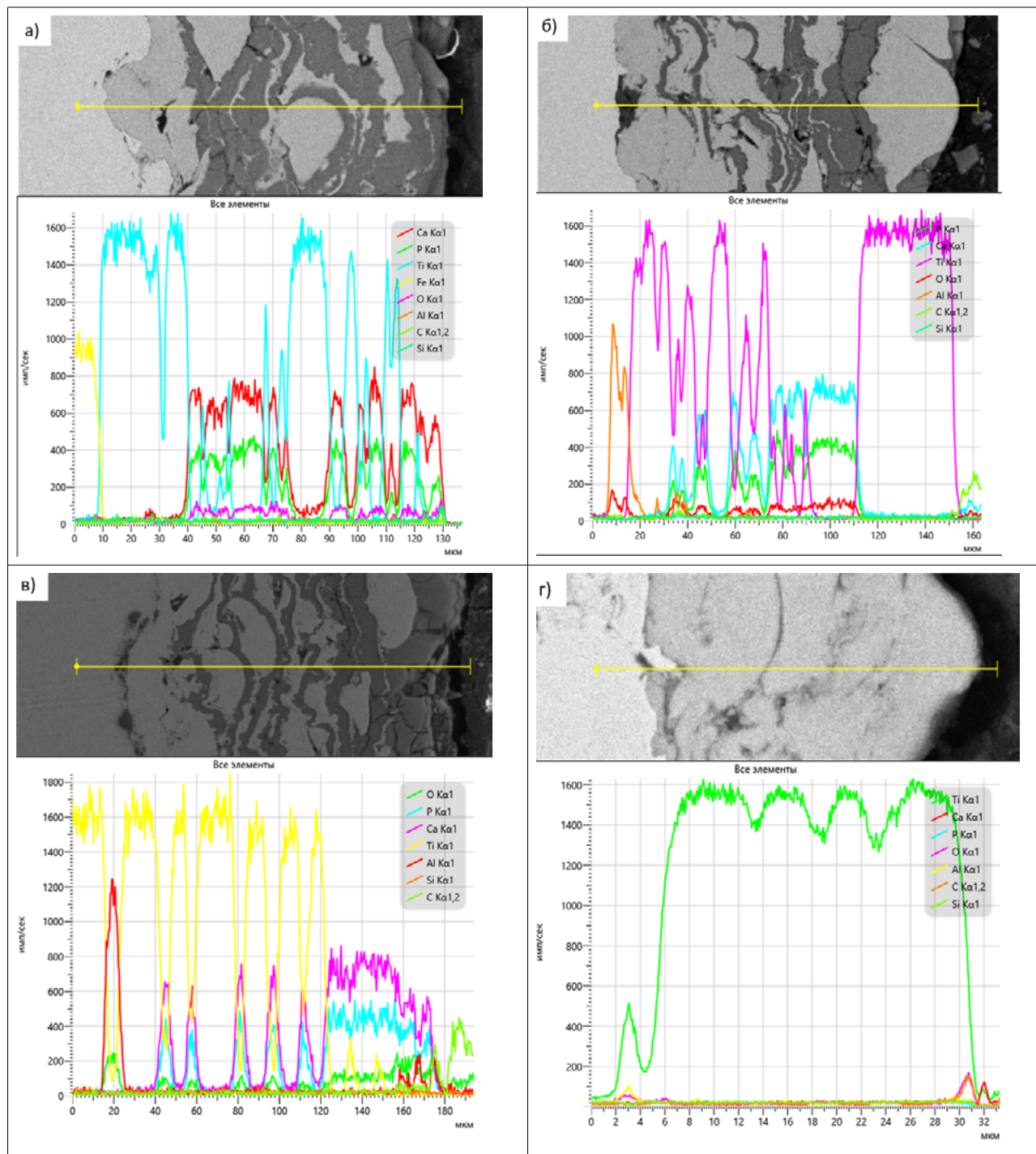


Рисунок 3. Поперечное сечение покрытий образцов детонационного напыления с результатом элементного картирования: (а) DS_1; (б) DS_2; (в) DS_3, (г) DS_4

Анализ микроструктуры показал формирование многослойных покрытий с характерной ламелляр-

ной структурой, типичной для газотермических методов нанесения.

Результаты измерения твёрдости и модуля упругости покрытий (рисунок 4), полученных методом детонационного напыления. Для образца DS_1 значение нанотвёрдости составляет 390 HV при модуле упругости около 9 ГПа; для DS_2 – 360 HV и 14 ГПа; для DS_3 – 610 HV и 8 ГПа; для DS_4 – 490 HV и 10 ГПа. С изменением параметров газовой смеси наблюдается изменение механических характеристик покрытий, связанное с особенностями формирования микроструктуры и плотности напылённого слоя.

Наибольшее значение нанотвёрдости зафиксировано для образца DS_3, что может быть обусловлено формированием более плотной структуры покрытия и снижением количества структурных дефектов. При этом для образца DS_2 наблюдается максимальный модуль упругости, свидетельствующий о более высокой жёсткости покрытия [7]. Для образцов DS_1 и DS_4 значения нанотвёрдости и модуля упругости имеют промежуточный характер, что связано с изменением условий формирования покрытия при различных соотношениях газов C_2H_2/O_2 .

Полученные результаты показывают, что параметры детонационного напыления оказывают существенное влияние на механические свойства покрытий. Оптимальное сочетание высокой нанотвёрдости и достаточного модуля упругости наблюдается у образцов DS_2 и DS_3, что свидетельствует о формировании более однородной и упрочнённой структуры покрытия при данных режимах напыления.

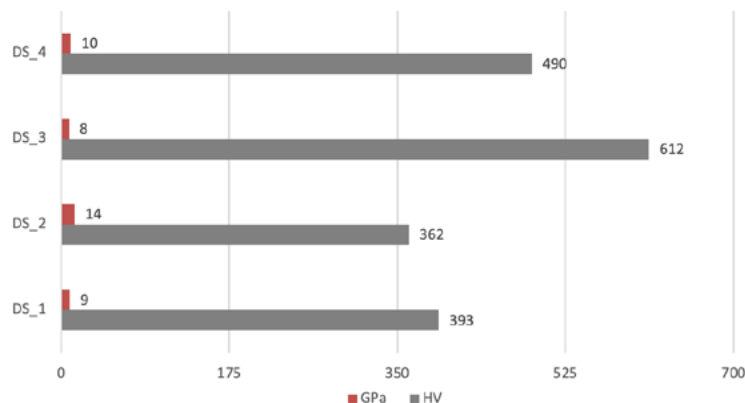


Рисунок 4. Нанотвёрдость (а) и модуль упругости (б) покрытий HAp/Ti , полученных методом детонационного напыления

Измерения шероховатости проводились с помощью контактного профилометра SSR300 (рисунок 5).

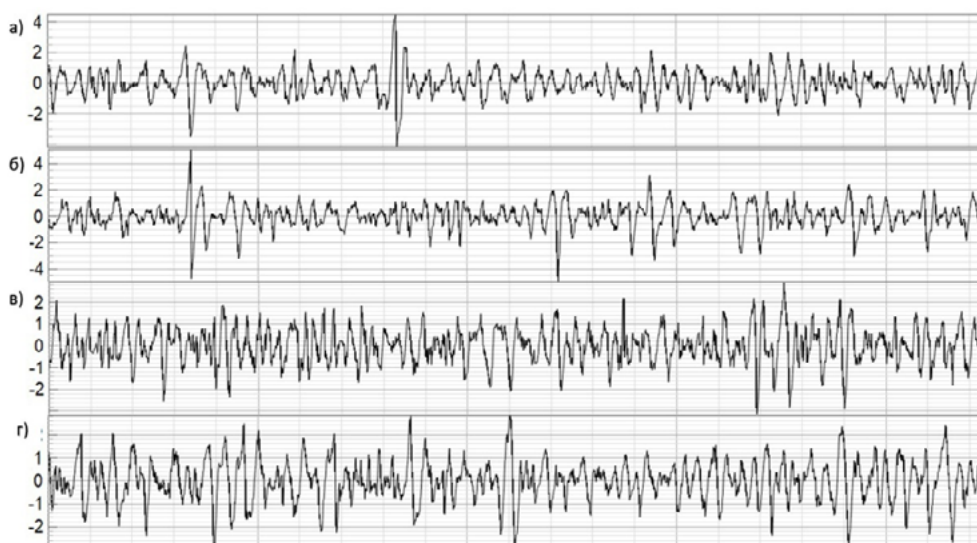


Рисунок 5. Профиль шероховатости покрытий: (а) DS_1, (б) DS_2, (в) DS_3, (г) DS_4.

В таблице 2 представлены средние результаты измерения шероховатости покрытий, полученных методом детонационного напыления.

Таблица 2. Результаты измерения шероховатости покрытий

№ образца	Ra, мкм	Rz, мкм	Rt, мкм
1	0.547	3.269	5.348
2	0.669	4.171	7.498
3	0.604	3.849	7.019
4	0.657	3.965	6.511

Полученные результаты показывают, что покрытия, сформированные методом детонационного напыления, характеризуются низкой шероховатостью поверхности ($Ra < 1$ мкм), что свидетельствует о высокой плотности покрытия и эффективном уплотнении частиц в процессе формирования слоя.

Небольшой диапазон изменения параметра Ra (от 0.547 до 0.669 мкм) указывает на стабильность технологического процесса и хорошую воспроизводимость характеристик покрытий. Наибольшее значение шероховатости зафиксировано для образца DS_2 ($Ra = 0.669$ мкм), что может быть связано с особенностями режима детонационного напыления, влияющими на степень расплавления и деформации частиц при осаждении.

В ходе работы дополнительно были проведены испытания покрытий на адгезионную прочность с целью оценки их сцепления с подложкой [8-10]. На б) 3.0; (в) 3.3; (г) 3.7. На графиках показаны зависимости силы отслоения (F_t) и относительной деформации (A_e) от длины перемещения индентора. Установлено, что при увеличении соотношения C_2H_2/O_2 сила отрыва покрытия возрастает, что указывает на улучшение адгезионных свойств и повышение прочности соединения покрытия с подложкой. Для образцов, полученных при низких соотношениях (2.6–3.0), характерно наличие локальных зон отслаивания и скачкообразных изменений F_t , свидетельствующих о менее прочной связи. В то время как при повышенных значениях (3.3–3.7) наблюдается более равномерное распределение напряжений и плавный рост силы отслоения, что указывает на формирование плотного переходного слоя и повышение когезионной прочности покрытия. Таким образом, увеличение содержания кислорода в газовой смеси способствует улучшению адгезии за счёт оптимизации структуры покрытия и укрепления межфазного взаимодействия с подложкой.

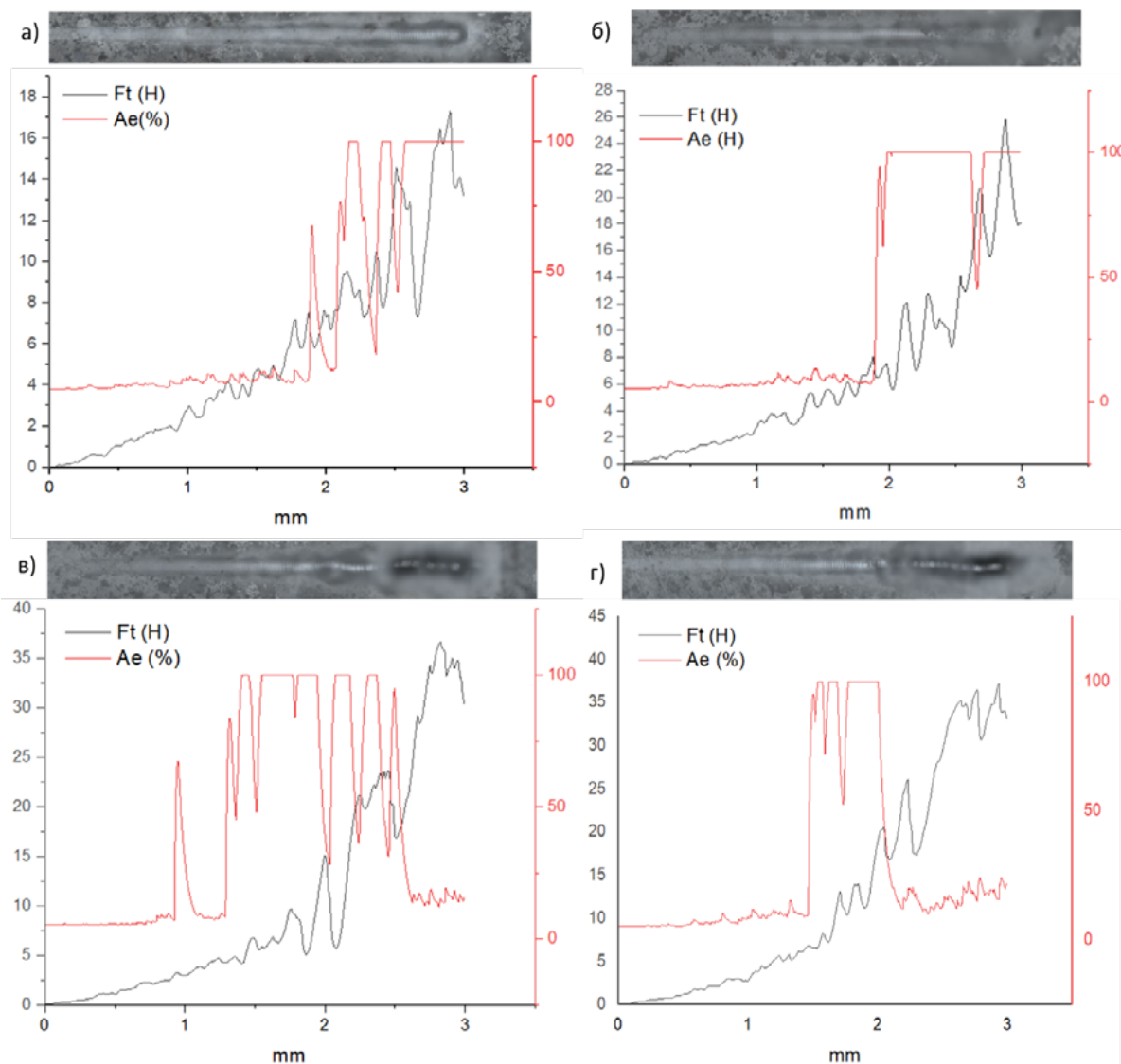


Рисунок 6. Оптические изображения следов адгезии покрытий, полученных при различных соотношениях C_2H_2/O_2 . Изображения (а) $C_2H_2/O_2 = 2.6$, (б) $C_2H_2/O_2 = 3.0$ и (в) $C_2H_2/O_2 = 3.3$ (г) $C_2H_2/O_2 = 3.7$

Для образца *а* первые признаки разрушения покрытия, соответствующие критической нагрузке $L_{c1} = 1,48$ Н, проявляются в виде локальных микротрещин и незначительных нарушений поверхности покрытия. При достижении $L_{c2} = 3,2$ Н наблюдается начало локального отслаивания покрытия, сопровождаемое увеличением сигнала акустической эмиссии. Значение $L_{c3} = 5,1$ Н соответствует развитию более выраженного разрушения покрытия и увеличению силы трения F_t . Полное разрушение покрытия и интенсивное отслаивание фиксируется при критической нагрузке $L_{c4} = 8,3$ Н. Полученные результаты свидетельствуют о сравнительно невысокой адгезионной прочности покрытия.

Для образца *б* критическая нагрузка $L_{c1} = 1,45$ Н соответствует появлению первых микродефектов на поверхности покрытия. При увеличении нагрузки до $L_{c2} = 2,66$ Н наблюдаются локальные участки разрушения и начало отслаивания покрытия. Значение $L_{c3} = 4,8$ Н характеризует развитие нестабильного разрушения покрытия с ростом силы трения F_t и скачками акустической эмиссии Ae . Полное нарушение целостности покрытия и его интенсивное отслаивание происходят при $L_{c4} = 6,97$ Н. По сравнению с образцом *а* данный образец характеризуется более ранним разрушением покрытия.

Для покрытия *в* значение критической нагрузки $L_{c1} = 1,51$ Н связано с появлением первых микротрещин и локальных повреждений покрытия. При достижении $L_{c2} = 2,27$ Н фиксируется начало частичного отслаивания покрытия от подложки. Критическая нагрузка $L_{c3} = 5,19$ Н соответствует развитию интенсивного разрушения покрытия, сопровождаемого увеличением сигнала акустической эмиссии. Полное разрушение покрытия наблюдается при $L_{c4} = 6,67$ Н. Несмотря на более высокое значение L_{c3} , разрушение покрытия после начала отслаивания происходит достаточно интенсивно.

Для образца *г* критическая нагрузка $L_{c1} = 1,55$ Н соответствует началу образования микротрещин в покрытии. При нагрузке $L_{c2} = 2,17$ Н появляются первые локальные зоны отслаивания покрытия. Значение $L_{c3} = 4,05$ Н характеризует развитие процессов разрушения и нарушение сплошности покрытия. Полное отслаивание покрытия и разрушение контактной зоны наблюдаются при критической нагрузке $L_{c4} = 7,75$ Н. Данный образец демонстрирует более стабильное поведение покрытия на начальных стадиях разрушения и сравнительно высокую стойкость к полному отрыву покрытия.

Наиболее высокую адгезионную прочность продемонстрировал образец *а*, для которого зафиксированы максимальные значения критических нагрузок $L_{c4} = 8,3$ Н, что свидетельствует о более прочном сцеплении покрытия с подложкой и формировании устойчивого переходного слоя. Образцы *в* и *г* также показали стабильное поведение при нагрузке и сравнительно высокую стойкость к разрушению. Для образца *б* наблюдалось более раннее развитие процессов отслаивания и разрушения, что указывает на менее устойчивую структуру покрытия.

Анализ кривых F_t (Н) и A_e (%) подтвердил, что повышение стабильности силы трения и уменьшение резких скачков акустической эмиссии связаны с формированием более плотной и однородной структуры покрытия. Таким образом, результаты исследования показывают, что оптимизация параметров детонационного напыления оказывает существенное влияние на адгезионные свойства, когезионную прочность и механическую устойчивость биокomпозиционных покрытий.

Для рентгенофазового анализа (XRD) исследование проводилось только для покрытия, полученного при режиме 4 ($C_2H_2/O_2 = 3,7$), поскольку данный образец продемонстрировал наилучшие физико-механические характеристики среди всех исследованных.

На рисунке 7 показана дифрактограмма покрытия на основе $HAp+TiO_2$, полученного методом детонационного напыления. На рентгенограмме наблюдаются интенсивные пики, соответствующие фазам CaO и TiO_2 , что подтверждает присутствие в составе покрытия оксидов кальция и титана. Также фиксируются слабые отражения, относящиеся к фазам SiO_2 и Fe_2O_3 , которые могут быть связаны с примесями подложки. Основные пики в области $2\theta \approx 25-35^\circ$ указывают на наличие кристаллической структуры, характерной для гидроксипатита с частичной декомпозицией до CaO . Таким образом, полученные результаты рентгенофазового анализа подтверждают формирование многофазной структуры покрытия, состоящей преимущественно из оксидов кальция и титана с незначительным содержанием посторонних фаз.

Спектры комбинационного рассеяния для градиентных покрытий Ti/HAp , полученных методом детонационного напыления при режимах № 1 и № 2, представлены на рисунке 7.

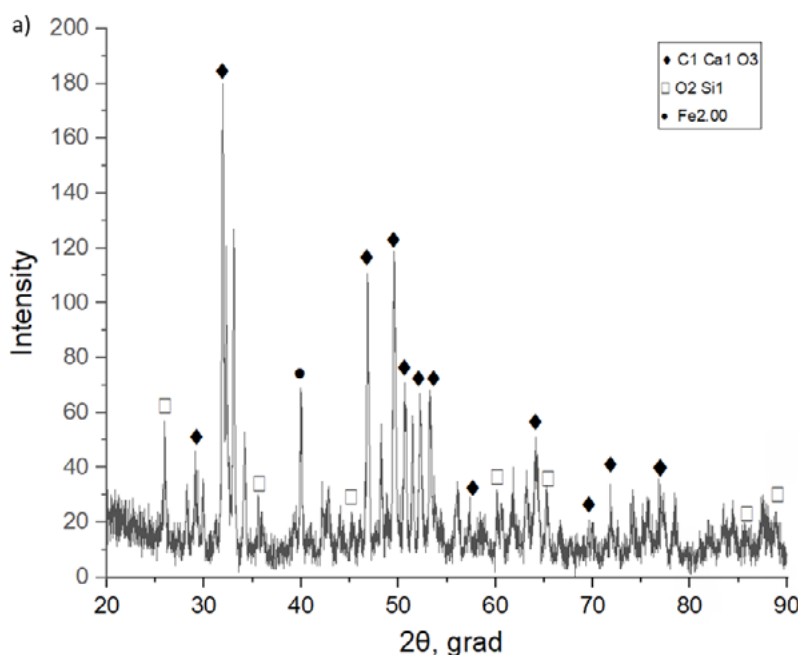


Рисунок 7. Дифрактограмма напыленных покрытий (а) $C_2H_2/O_2=3$, (б) $C_2H_2/O_2=3.7$

На представленных рентгенограммах наблюдаются характерные дифракционные пики, соответствующие фазам CaO , SiO_2 и Fe_2O_3 . Основная интенсивность отражений приходится на область $2\theta \approx 30-33^\circ$, что свидетельствует о преобладании кальцийсодержащих соединений в составе исследуемого материала. Наиболее интенсивные пики соответствуют фазе CaO , что указывает на её доминирующее содержание в образцах.

Пики фазы SiO_2 свидетельствуют о наличии кремнеземистой составляющей, которая может находиться как в кристаллическом, так и частично аморфизированном состоянии. Отражения фазы SiO_2 наблюдаются в областях около $25-27^\circ$, $35-37^\circ$, $44-45^\circ$, а также при высоких углах $2\theta \approx 85-88^\circ$.

Незначительные пики, принадлежат оксиду железа Fe_2O_3 . Их сравнительно низкая интенсивность указывает на небольшое содержание железосодержащих соединений в структуре материала. Наличие данной фазы может быть связано с примесями исходного сырья.

Для первого образца характерна более высокая интенсивность и большая выраженность дифракционных максимумов, особенно в диапазоне $45-55^\circ$, что свидетельствует о более высокой степени кристалличности структуры. Кроме того, пики являются более узкими и четкими, что указывает на формирование хорошо упорядоченных кристаллических областей.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что исследуемые образцы состоят преимущественно из кальцийсодержащей фазы CaO с присутствием фаз SiO_2 и Fe_2O_3 .

Заключение

В работе исследованы биокomпозиционные покрытия на основе гидроксиапатита и диоксида титана, нанесённые на титановый сплав $Ti13Nb13Zr$ методом детонационного напыления с использованием установки CCDS-2000. Установлено, что изменение соотношения газов C_2H_2/O_2 оказывает существенное влияние на формирование структуры, распределение химических элементов, механические свойства и адгезионную прочность покрытий.

Микроструктурный анализ показал формирование плотных многослойных покрытий с характерной ламеллярной структурой и чёткой границей раздела между покрытием и подложкой. Результаты линейного EDS-анализа подтвердили наличие функционально-градиентной структуры с распределением титаносодержащих и кальций-фосфатных областей по толщине покрытия. Наиболее однородное распределение

элементов наблюдалось при соотношении $C_2H_2/O_2 = 3,3$.

Исследование механических свойств показало, что максимальная нанотвёрдость покрытия составляет 610 HV и достигается для образца DS_3, тогда как наибольшее значение модуля упругости (14 ГПа) характерно для образца DS_2. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии параметров детонационного напыления на процессы уплотнения покрытия и формирование его структуры.

Измерения шероховатости показали, что все покрытия характеризуются низкими значениями параметра Ra (0,547–0,669 мкм), что свидетельствует о высокой плотности сформированных слоёв и хорошем качестве поверхности. Анализ адгезионных свойств показал, что наиболее высокую стойкость к разрушению демонстрирует образец DS_1, для которого зафиксировано максимальное значение критической нагрузки $Lc_4 = 8,3$ Н.

Рентгенофазовый анализ установил формирование многофазной структуры покрытия, состоящей преимущественно из фаз CaO и TiO_2 с присутствием незначительного количества SiO_2 и Fe_2O_3 . Полученные результаты свидетельствуют о частичной трансформации гидроксипатита в процессе детонационного напыления при сохранении кальцийсодержащих соединений в структуре покрытия.

Таким образом, показано, что метод детонационного напыления обеспечивает получение биосовместимых покрытий с высокими механическими характеристиками и хорошей адгезией к подложке из сплава Ti13Nb13Zr. Наиболее сбалансированное сочетание структурных и эксплуатационных свойств наблюдается при соотношении газов C_2H_2/O_2 в диапазоне 3,3–3,7, что позволяет рассматривать данные режимы как перспективные для формирования покрытий медицинского назначения на имплантационных материалах.

Благодарности

Данное исследование профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR24992862).

Вклад авторов

А.Б. Кеңесбеков – концепция исследования, рецензирование и редактирование рукописи, утверждение окончательного варианта статьи для публикации

А. Серікбайқызы – анализ или интерпретация результатов работы, подготовка первоначального варианта рукописи

Д. Байжан – формальный анализ данных

А. Сейтханова – визуализация данных

А. Мұрал – проведение исследований

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует какой-либо конфликт интересов, связанный с публикацией данной статьи.

Заявление об использовании генеративного ИИ и технологий, использующих ИИ, в процессе подготовки рукописи

При подготовке рукописи авторами использовался ChatGPT (OpenAI) исключительно в качестве вспомогательного инструмента для языкового и стилистического редактирования отдельных фрагментов текста, включая улучшение грамматики, ясности изложения и читаемости. Искусственный интеллект не использовался для разработки концепции исследования, проведения экспериментов, получения и анализа экспериментальных данных, интерпретации результатов или формулирования научных выводов. Все научное содержание статьи, экспериментальные результаты и выводы являются результатом работы авторов. Все фрагменты текста, при редактировании которых применялся инструмент искусственного интеллекта, были дополнительно проверены и при необходимости скорректированы авторами. Авторы несут полную ответственность за содержание рукописи.

Список литературы

1. F.F. Rios – Pimentel, M.M. Mendez – Gonzalez, M. Garcia – Rocha, *A short review: hydroxyapatite coatings for metallic implants*, Heat Treatment and Surface Engineering 5(1), 2202002 (2023). <https://doi.org/10.1080/25787616.2023.2202002>
2. M.M.M. Abir, Y. Otsuka, K. Ohnuma, Y. Miyashita, *Effects of composition of hydroxyapatite/gray titania coating fabricated by suspension plasma spraying on mechanical and antibacterial properties*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 125, 104888 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104888>
3. J. Guillem – Marti, N. Cinca, M. Punset, I.G. Cano, F.J. Gil, S. Dosta, *Porous titanium – hydroxyapatite composite coating obtained by cold gas spray improves osteoblast cell response on titanium*, Surface and Coatings Technology (2020).
4. D. Baizhan, A.B. Kengesbekov et al., *Study of the Structural – Phase State of Hydroxyapatite Coatings Obtained by Detonation Spraying at Different O₂/C₂H₂ Ratios*, Crystals 13(11), 1564 (2023). <https://doi.org/10.3390/cryst13111564>
5. H. Kotake, J. Jia, S. Nakamura, T. Okajima, Y. Shigesato, *Tailoring the crystal structure of TiO₂ thin films from the anatase to rutile phase*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 33(4), 041505 (2015). <https://doi.org/10.1116/1.4921302>
6. L.F. Rodrigues Jr. et al., *Painting method for hydroxyapatite coating on titanium substrate*, Ceramics International 45(12), 14806 – 14815 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.211>
7. A.T. Guner, C. Meran, *A review on plasma sprayed titanium and hydroxyapatite coatings on polyetheretherketone implants*, International Journal of Surface Science and Engineering 13(4), 237 – 252 (2019). <https://doi.org/10.1504/IJSURFSE.2019.103923>
8. W.C. Oliver, G.M. Pharr, *An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments*, Journal of Materials Research 7(6), 1564 – 1580 (1992). <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
9. Q. Chen, G.A. Thouas, *Metallic Implant Biomaterials*, Materials Science and Engineering: R: Reports 87, 1 – 57 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
10. B. Zhang et al., *The Biomimetic Design and 3D Printing of Customized Mechanical Properties Porous Ti6Al4V Scaffold for Load-Bearing Bone Reconstruction*, Materials & Design 152, 30 – 39 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.065>

А.Б. Кеңесбеков¹, А. Серікбайқызы^{*1}, Д. Байжан¹, А.К. Сейтханова², А. Мұрал¹

¹Д.Серикбаев атындағы ШҚТУ КЕАҚ, Өскемен, Қазақстан

²Ә.Марғұлан атындағы ППУ КЕАҚ, Павлодар, Қазақстан

(E-mail: kenesbekovaidar@gmail.com, *ainura.serikbaikyzy@gmail.com, daryn.baizhan@mail.ru, ainur1179@mail.ru, aibolm02@gmail.com)

Детонациялық бүрку арқылы алынған HAp/Ti биокomпозиттік жабындардың құрылымына, механикалық қасиеттеріне және адгезия беріктігіне C₂H₂/O₂ газ қатынасының әсері

Аңдатпа. Бұл мақалада CCDS-2000 жүйесін пайдаланып детонациялық бүрку арқылы алынған гидроксиапатит (HAp) және титан негізіндегі биокomпозиттік жабындарды зерттеу нәтижелері ұсынылған. Бүрку процесінің параметрлерінің, атап айтқанда C₂H₂/O₂ газ қатынасының жабын микроқұрылымының, фазалық құрамының, механикалық және адгезиялық қасиеттерінің қалыптасуына әсері зерттелді. Жабын адгезиясын күшейту үшін ауа абразивтерімен алдын ала өңделген Ti13Nb13Zr титан қорытпасы негіз ретінде пайдаланылды.

Рентгендік дифракция (XRD), сканерлеуші электронды микроскопия (SEM), энергияны дисперсиялық рентгендік дифракция (EDS), наноинденция және сызат түсіру сынағы арқылы кешенді жабын зерттеулері

жүргізілді. Өртүрлі детонациялық бүрку жағдайлары жабын қалыңдығына, фазалық таралу біркелкілігіне және механикалық қасиеттеріне айтарлықтай әсер ететіні анықталды. Ең тығыз және біркелкі құрылым оңтайландырылған бүрку жағдайларында қалыптасты, бұл жабындардың наноқаттылығының, когезия беріктігінің және адгезиялық төзімділігінің артуын қамтамасыз етті.

Элементтік картаға түсіру Ti/HAp жабындарында градиенттік құрылымның пайда болуын растады, металл қабаттарынан кальций фосфаты фазаларына біртіндеп ауысады. Рентгендік дифракциялық талдау негізінен CaO және TiO₂ фазаларының бар екенін көрсетті, гидроксипатит компоненттері бүрку процесінен кейін сақталғаны анықталды. Оңтайлы C₂H₂/O₂ газ қатынасы кезінде пайда болған үлгілер үшін жабысқақ беріктік пен жабын тұрақтылығының ең жоғары мәндері алынды.

Бұл нәтижелер медициналық имплантаттар мен сүйек тіндерінің биоинженерия қолданбаларына арналған биоүйлесімді функционалды түрде бағаланған жабындарды жасау үшін детонациялық бүрудің жоғары әлеуетін көрсетеді.

Түйін сөздер: детонациялық бүрку, биокөмізгіш жабындар, гидроксипатит, Ti/HAp градиентті жабындар, адгезия беріктігі, жабынның микроқұрылымы.

A.B. Kengesbekov¹, A. Serikbaikyzy¹, D. Baizhan¹, A.K. Seitkhanova², A. Mural¹

¹*D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, Oskemen, Kazakhstan*

²*A. Margulan Pavlodar Pedagogical University, Pavlodar, Kazakhstan*

*(E-mail: kenesbekovaidar@gmail.com, *ainura.serikbaikyzy@gmail.com, daryn.baizhan@mail.ru, ainur1179@mail.ru, aibolm02@gmail.com)*

The influence of the C₂H₂/O₂ gas ratio on the structure, mechanical properties and adhesive strength of HAp/Ti biocomposite coatings obtained by detonation spraying

Abstract. This paper presents the results of a study of biocomposite coatings based on hydroxyapatite (HAp) and titanium, produced by detonation spraying using a CCDS-2000 system. The influence of spraying process parameters, in particular the C₂H₂/O₂ gas ratio, on the formation of the coating microstructure, phase composition, and mechanical and adhesive properties was investigated. Titanium alloy Ti13Nb13Zr, pre-treated with air abrasives to enhance coating adhesion, was used as a substrate.

Comprehensive coating studies were conducted using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray diffraction (EDS), nanoindentation, and scratch testing. It was found that varying detonation spraying conditions significantly affect the coating thickness, phase distribution uniformity, and mechanical properties. The densest and most uniform structure was formed under optimized spraying conditions, which ensured increased nanohardness, cohesive strength, and adhesive resistance of the coatings.

Elemental mapping confirmed the formation of a gradient structure in the Ti/HAp coatings, with a gradual transition from metallic layers to calcium phosphate phases. X-ray diffraction analysis revealed the presence of predominantly CaO and TiO₂ phases, with the hydroxyapatite components retained after the spraying process. The highest values of adhesive strength and coating stability were obtained for samples formed under the optimal C₂H₂/O₂ gas ratio.

These results demonstrate the high potential of detonation spraying for the creation of biocompatible functionally graded coatings intended for medical implants and bone tissue bioengineering applications.

Keywords: detonation spraying, biocomposite coatings, hydroxyapatite, Ti/HAp gradient coatings, adhesive strength, coating microstructure.

Сведения об авторах:

Кеңесбеков А.Б. – ведущий научный сотрудник научного центра «Защитные и функциональные покрытия» в ВКТУ им. Д. Серикбаева, ул. Жибек жолы, 11, 070012, Усть-Каменогорск, Казахстан.

Серікбайқызы А. – автор для корреспонденции, научный сотрудник научного центра «Защитные и функциональные покрытия» в ВКТУ им. Д. Серикбаева, ул. Есенберлина, 8/2, 70016, Усть-Каменогорск, Казахстан.

Д. Байжан – научный сотрудник в ВКТУ им. Д. Серикбаева, ул. Есенберлина, 13/5, 70000, Усть-Каменогорск, Казахстан.

Сейтханова А.К. - PhD, ассоциированный профессор, НАО «Павлодарский педагогический университет имени Ә. Марғұлан», Павлодар, 140008, Казахстан.

Мұрал А. – младший научный сотрудник в ВКТУ им. Д. Серикбаева, ул. Канипа Битибаева, 4, 70002, Усть-Каменогорск, Казахстан.

Кеңесбеков А.Б. – Д. Серикбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінің «Қорғаныс және функционалдық жабындар» ғылыми орталығының жетекші ғылыми қызметкері, Жібек жолы көшесі, 11, 070012, Өскемен қ., Қазақстан.

Серікбайқызы А. – хат-хабар авторы, Д. Серикбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінің «Қорғаныс және функционалдық жабындар» ғылыми орталығының ғылыми қызметкері, Есенберлин көшесі, 8/2, 070016, Өскемен қ., Қазақстан.

Байжан Д. – Д. Серикбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінің ғылыми қызметкері, Есенберлин көшесі, 13/5, 070000, Өскемен қ., Қазақстан.

Сейтханова А.К. – PhD, қауымдастырылған профессор, «Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті» КеАҚ, Павлодар қ., 140008, Қазақстан.

Мұрал А. – Д. Серикбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінің кіші ғылыми қызметкері, Қанипа Бітібаева көшесі, 4, 070002, Өскемен қ., Қазақстан.

A.B. Kengesbekov – Leading Researcher, Scientific Center “Protective and Functional Coatings”, D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, 11 Zhibek Zholy St., 070012, Oskemen, Kazakhstan.

A. Serikbaikyzy – the corresponding Author, Researcher, Scientific Center “Protective and Functional Coatings”, D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, 8/2 Yesenberlin St., 070016, Oskemen, Kazakhstan.

D. Baizhan – Researcher, D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, 13/5 Yesenberlin St., 070000, Oskemen, Kazakhstan.

A.K. Seitkhanova – PhD, Associate Professor, A. Margulan Pavlodar Pedagogical University, Pavlodar, 140008, Kazakhstan.

A. Mural – Junior Researcher, D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, 4 Kanipa Bitibayeva St., 070002, Oskemen, Kazakhstan.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).