

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по образовательной программе **8D05301 – «Техническая физика»**

ДОГАДКИН ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

ФИЗИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КАЛЬЦИЙ- ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Диссертационное исследование представляет собой комплексную экспериментальную и теоретическую работу в области физики конденсированного состояния, физики поверхности и материаловедения биомедицинских имплантатов. Работа выполнена в рамках специальности «Техническая физика» и посвящена установлению физических закономерностей формирования структуры и функциональных свойств кальций-фосфатных покрытий на титане в процессе плазменно-электролитического оксидирования. Центральное место занимает исследование взаимосвязей «параметры ПЭО-обработки – эволюция микроструктуры – фазовый состав – физико-механические свойства» на подложках из сплава Ti-6Al-4V, изготовленных методом селективного лазерного плавления.

Актуальность темы диссертационного исследования.

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания имплантатов нового поколения, сочетающих высокую механическую прочность и биоактивность. Титановые сплавы широко применяются в ортопедии и стоматологии, но их поверхность не обладает достаточной способностью к остеоинтеграции – сращиванию с костной тканью. Существует дефицит знаний о физических механизмах, определяющих формирование гидроксипатитоподобных фаз в процессе ПЭО, а также о влиянии приложенного напряжения на структуру, фазовый состав и трибомеханические свойства покрытий. Решение этих проблем необходимо для создания научной основы технологий получения биоактивных покрытий с заданными характеристиками для персонализированной медицины, что соответствует приоритетным направлениям развития науки Республики Казахстан в области биомедицинского материаловедения и аддитивных технологий.

Цель исследования.

Установить физические закономерности формирования структуры и функциональных свойств кальций-фосфатных покрытий на титане в процессе плазменно-электролитического оксидирования при различных приложенных

напряжениях, а также обосновать геометрические параметры пористых структур для согласования биомеханических свойств имплантатов со свойствами костной ткани.

Задачи исследования:

1. Определить закономерности формирования морфологии поверхности, пористости, толщины и структуры кальций-фосфатных покрытий на подложках из сплава Ti-6Al-4V, полученного методом селективного лазерного плавления, при различных приложенных напряжениях плазменно-электролитического оксидирования.

2. Выявить физико-химические механизмы структурно-фазовой эволюции формируемых покрытий и установить закономерности формирования гидроксиапатитоподобных фаз в зависимости от режимов плазменно-электролитического оксидирования.

3. Установить связи между параметрами плазменно-электролитического оксидирования, структурно-фазовыми характеристиками покрытий и их физико-механическими свойствами.

4. Обосновать критерии выбора оптимальных режимов плазменно-электролитического оксидирования для формирования функциональных покрытий с заданным комплексом свойств в зависимости от условий эксплуатации медицинских изделий.

5. Разработать объемную пористую структуру с целевыми функциональными свойствами и проверить методами компьютерного моделирования и экспериментального анализа её биомеханическое согласование с костной тканью.

Объект исследования.

Кальций-фосфатные покрытия, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования на подложках из сплава Ti-6Al-4V, изготовленных методом селективного лазерного плавления.

Предмет исследования.

Физические закономерности формирования структуры, фазового состава, элементного состава, механических и трибологических свойств кальций-фосфатных покрытий в зависимости от приложенного напряжения в процессе ПЭО.

Методы исследования.

Для нанесения покрытий использовалась установка для плазменно-электролитического оксидирования с импульсным источником питания. Морфология поверхности и поперечных сечений исследовалась методом растровой электронной микроскопии с системой энергодисперсионного микроанализа. Фазовый состав покрытий определялся методом рентгеноструктурного анализа с использованием Cu-K α -излучения. Для идентификации функциональных групп в покрытиях применялась ИК-Фурье

спектроскопия. Механические свойства (микротвердость, модуль упругости) оценивались методом инструментального индентирования и с использованием электромеханической испытательной машины. Трибологические испытания проводились по схеме «шар-на-диске» с контртелом из Al_2O_3 . Дополнительно были проведены конечно-элементное моделирование, суррогатное моделирование на основе искусственных нейронных сетей и байесовский анализ для оценки структурной целостности имплантатов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Изменение напряжения плазменно-электролитического оксидирования позволяет управлять фазовым составом и свойствами покрытия: рост напряжения приводит к увеличению толщины покрытия от 1 до 35-37 мкм и последовательной трансформации фазового состава от анатаза к рутилу и гидроксиапатиту. Формирование гетерофазной анатазно-рутильной структуры при 250 В обеспечивает минимизацию модуля упругости и снижение скорости износа до $2,765 \times 10^{-4}$ мм³/Н·м, тогда как режим 300 В характеризуется преобладанием биоактивной гидроксиапатитной фазы.

2. Процесс плазменно-электролитического оксидирования приводит к увеличению содержания β -фазы титана в приповерхностных слоях подложки, что способствует снижению эффективного модуля упругости композита «покрытие-подложка» со 110 до 25-35 ГПа и повышению его пластичности.

3. Применение октетной геометрии ячейки размером 2 мм с толщиной прутка 250 мкм (пористость 80,5 %, размер пор 750 мкм) обеспечивает согласование эффективного модуля упругости полученной структуры с механическими характеристиками трабекулярной кости (1–22,3 ГПа), что подтверждено результатами конечно-элементного моделирования и эмпирического анализа.

Основные результаты исследования:

1. Проведено систематическое исследование ПЭО-покрытий, сформированных при 200, 250 и 300 В. Экспериментально доказано, что при 200 В формируется тонкое покрытие (~1 мкм) с бороздчатой морфологией. При 250 В толщина возрастает до 3–3,5 мкм с равномерной пористостью. При 300 В наблюдается экспоненциальный рост толщины до 35-37 мкм, однако появляются трещины и отслоения.

2. Обнаружено, что наилучшая износостойкость достигается при 250 В (скорость износа $2,765 \times 10^{-4}$ мм³/Н·м). При 300 В, несмотря на максимальную толщину, высокая пористость и растрескивание приводят к ухудшению износостойкости. Коэффициент трения при этом увеличивается с 0,50 (200 В) до 0,60 (300 В).

3. Доказано, что при 300 В формируется кристаллический гидроксиапатит с соотношением Ca/P = 1,96, близким к стехиометрическому (1,67). Подтверждено наличие карбонатных групп, что указывает на

формирование карбонат-замещенного гидроксиапатита, имеющего большее сходство с костной тканью.

4. Впервые показано, что в процессе ПЭО при 250 В происходит локальное увеличение содержания β -фазы титана в приповерхностном слое вследствие нагрева выше температуры $\alpha \rightarrow \beta$ перехода и последующей закалки. Это приводит к снижению модуля упругости с 110 ГПа (исходный сплав) до 80-90 ГПа (при 250 В) и до 25-35 ГПа (при 300 В), что уменьшает эффект экранирования напряжений.

5. Оптимизированные геометрические параметры октетной ячейки (размер ячейки 2 мм, толщина прутка 250 мкм) позволили получить пористый каркас, механические свойства которого согласованы со свойствами трабекулярной костной ткани.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые установлены физические закономерности формирования кальций-фосфатных покрытий методом ПЭО на подложках из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом селективного лазерного плавления, что позволило выявить роль приложенного напряжения в эволюции структуры и фазового состава покрытий.

2. Впервые проведен комплексный анализ взаимосвязи между параметрами ПЭО-обработки, структурно-фазовым состоянием покрытий и их трибомеханическими характеристиками. Показано, что оптимальное сочетание механических и трибологических свойств достигается при напряжении 250 В.

3. Впервые показано, что в процессе ПЭО на подложках Ti-6Al-4V, полученных методом СЛП, происходит локальное повышение содержания β -фазы титана, что оказывает существенное влияние на модуль упругости формируемых покрытий и их износостойкость.

4. Выявлены физические механизмы формирования гидроксиапатитной фазы в ПЭО-покрытиях при напряжении 300 В, включающие плазмохимические реакции в зоне разряда с участием ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} и OH^- из электролита.

5. Оптимизированы геометрические параметры октетной ячейки пористых каркасов для согласования механических свойств структуры со свойствами трабекулярной костной ткани.

Практическая значимость.

Результаты работы имеют практическую значимость для разработки технологических режимов формирования биоактивных кальций-фосфатных покрытий на имплантатах из титановых сплавов, изготовленных методом селективного лазерного плавления.

Значимость результатов исследования заключается в возможности их использования для:

- создания персонализированных титановых имплантатов с улучшенными остеointегративными свойствами за счет формирования на их поверхности гидроксипатитсодержащих покрытий методом ПЭО;
- оптимизации режимов ПЭО для получения покрытий с заданными структурно-фазовыми характеристиками и требуемыми механическими свойствами в зависимости от клинического применения;
- разработки имплантатов с регулируемым модулем упругости (25–110 ГПа) за счет сочетания аддитивных технологий и ПЭО-модификации, что позволяет минимизировать эффект «экранирования напряжений»;
- применения в ортопедии, стоматологии и челюстно-лицевой хирургии для замещения костных дефектов различной этиологии.

Достоверность и обоснованность полученных результатов.

Достоверность результатов обеспечивается корректностью и системностью проведенных экспериментальных исследований, применением взаимодополняющих методов структурного и элементного анализа (РЭМ-ЭДС, XRD, ИК-Фурье), использованием современного аттестованного оборудования, а также воспроизводимостью полученных результатов и их согласованностью с данными, представленными в отечественной и зарубежной литературе.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам.

Экспериментальные результаты настоящей диссертации были получены в рамках программно-целевого финансирования «Разработка и реализация конкурентоспособных научно-обоснованных технологий для обеспечения устойчивого развития горно-металлургической отрасли Восточно-Казахстанской области» (BR24992854), программно-целевого финансирования «Разработка технологии изготовления образцов отечественных медицинских инструментов и изделий медицинского назначения» (BR24992786), а также научно-исследовательской работы, выполняемой в Центре физики НАО «Восточно-Казахстанский технический университет имени Д. Серикбаева», и соответствуют приоритетным направлениям развития науки Республики Казахстан в области биомедицинского материаловедения и аддитивных технологий.

Личный вклад докторанта в подготовке каждой публикации:

Sagidugumar A., Dogadkin D., Turlybekuly A., Kaliyev D. Calcium Phosphate Coatings Deposited on 3D-Printed Ti–6Al–4V Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation // Coatings. 2024.

Вклад докторанта: постановка и формулировка задач исследования, разработка методик получения покрытий методом ПЭО, проведение экспериментальных исследований структуры, фазового состава и свойств покрытий, анализ и обобщение полученных результатов, подготовка текста статьи.

Dogadkin D., Sagidugumar A., Kaliyev D., Dmitriev N., Kozhakhmetov Y. The Role of Signal Waveforms in Plasma Electrolytic Oxidation // Coatings. 2025.

Вклад докторанта: анализ литературных источников, проведение трибологических испытаний и анализа данных, интерпретация результатов, написание и редактирование текста статьи.

Beisekenov N., Azamatov B., Sadenova M., Dogadkin D., Kaliyev D. Data-Driven Design and Additive Manufacturing of Patient-Specific Lattice Titanium Scaffolds for Mandibular Bone Reconstruction // Journal of Functional Biomaterials. 2025.

Вклад докторанта: участие в проведении конечно-элементного моделирования, анализ данных численного моделирования, обсуждение результатов, подготовка графических материалов.

Dogadkin D., Azamatov B., Alapati S., Kaliyev D., Rudenko S., Sadenova M., Dmitriev N. Integrated Experimental and Computational Analysis of SLM-Fabricated Ti6Al4V Octet-Truss Scaffolds for Bone Tissue Engineering // Materials. 2026.

Вклад докторанта: постановка и формулировка задач исследования, разработка методик исследования, проведение экспериментальных исследований, фазового состава и механических свойств, анализ и обобщение полученных результатов, участие в проведении конечно-элементного моделирования, анализ данных численного моделирования, обсуждение результатов, подготовка графических материалов подготовка текста статьи.

Sagidugumar A.N., Dogadkin D.S., Azamatov B.N., Turlybekuly A., Rudenko S.O. Calcium phosphate coating formed on titanium scaffold by plasma electrolytic oxidation // Вестник Карагандинского университета. Серия Физика. 2022.

Вклад докторанта: проведение экспериментальной работы по синтезу покрытий, участие в анализе данных XRD и механических испытаний, обсуждение результатов, подготовка текста рукописи.

Sagidugumar A.N., Turlybekuly A., Dogadkin D., Pogrebnyak A.D., Kantay N., Sadibekov A. Phase transformations during the doping of zinc chloride and silver nitrate into calcium phosphates // Вестник Карагандинского университета. Серия Физика. 2022.

Вклад докторанта: участие в анализе фазовых превращений, интерпретация результатов, написание и редактирование текста статьи.

Публикации:

1. Sagidugumar A., Dogadkin D., Turlybekuly A., Kaliyev D. Calcium Phosphate Coatings Deposited on 3D-Printed Ti-6Al-4V Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation // Coatings. 2024. Vol. 14. № 6. P. 696. Q2 (Materials Science, Coatings & Films), IF: 2.8. DOI: 10.3390/coatings14060696

2. Dogadkin D., Sagidugumar A., Kaliyev D., Dmitriev N., Kozhakhmetov Y. The Role of Signal Waveforms in Plasma Electrolytic Oxidation // Coatings. 2025. Vol. 15. № 1. P. 36. Q2 (Materials Science, Coatings & Films), IF: 2.8. DOI: 10.3390/coatings15010036

3. Beisekenov N., Azamatov B., Sadenova M., Dogadkin D., Kaliyev D. Data-Driven Design and Additive Manufacturing of Patient-Specific Lattice Titanium Scaffolds for Mandibular Bone Reconstruction // Journal of Functional Biomaterials. 2025. Vol. 16. № 9. P. 350. Q1 (Engineering, Biomedical), IF: 4.8. DOI: 10.3390/jfb16090350

4. Dogadkin D., Azamatov B., Alapati S., Kaliyev D., Rudenko S., Sadenova M., Dmitriev N. Integrated Experimental and Computational Analysis of SLM-Fabricated Ti6Al4V Octet-Truss Scaffolds for Bone Tissue Engineering // Materials. 2026. Vol. 19. № 8. P. 1646. Q1 (Materials Science, General Materials Science), IF: 3.2. DOI: 10.3390/ma19081646

5. Sagidugumar A.N., Dogadkin D.S., Azamatov B.N., Turlybekuly A., Rudenko S.O. Calcium phosphate coating formed on titanium scaffold by plasma electrolytic oxidation // Вестник Карагандинского университета. Серия Физика. 2022. Т. 106. № 2. С. 32–36. DOI: 10.31489/2022Ph2/32-36 (Журнал входит в перечень КОКШВО РК).

6. Sagidugumar A.N., Turlybekuly A., Dogadkin D., Pogrebnyak A.D., Kantay N., Sadibekov A. Phase transformations during the doping of zinc chloride and silver nitrate into calcium phosphates // Вестник Карагандинского университета. Серия Физика. 2022. Т. 106. № 2. С. 18–23. DOI: 10.31489/2022Ph2/18-23 (Журнал входит в перечень КОКШВО РК).

7. Патент Республики Казахстан на полезную модель № 9325 «Трабекулярный кейдж для межтелового спондилодеза». Опубл. 05.07.2024.

Апробация работы:

Основные результаты диссертационного исследования были представлены и обсуждены на следующих научных мероприятиях:

- Международная научно-техническая конференция «Передовые технологии производства и исследования материалов: новые материалы и методы (AMM&R 2021)» (19 февраля 2021 года, Усть-Каменогорск, Казахстан).

- Международная конференция «25th Conference on Process Integration, Modelling, and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'22)» (5-8 сентября 2022 года, Бол, Хорватия).