






С.Г. Войнарович¹ , Д.Л. Алонцева² , А.Р. Хожанов^{2*} ,
А.Л. Красавин² , А.Н. Кислица¹ , С.Н. Калюжный¹ 

¹Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, Украина, г. Киев

²Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, Казахстан, г. Усть-Каменогорск

*e-mail: alexsktl@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ПОТЕРИ НАПЫЛЯЕМОЙ ZR ПРОВОЛОКИ И ПОРИСТОСТЬ ПОКРЫТИЯ

В статье представлены новые результаты исследования причин потерь материала в процессе микроплазменного напыления (МПН) и обоснован выбор оптимальных параметров для эффективного напыления циркониевых проволочных покрытий на стальные подложки и получения покрытий с желаемой пористостью до 20,3 % на титановом сплаве. Оптимальные параметры напыления обеспечивают максимальный коэффициент использования материала (КИМ) – до 95%, и минимальные потери материала при напылении покрытий на детали малых размеров: 47% при напылении на подложку со средним диаметром площади поперечного сечения 2 мм и менее 1% при напылении на подложку со средним диаметром 8 мм. Исследования проводились с применением многофакторного эксперимента с дробными репликами 2^{4-1} с варьированием таких параметров напыления, как сила тока, дистанция напыления, расход плазмообразующего газа и скорость подачи проволоки. Для изучения распределения материала покрытия в пятне напыления проводили макросъемку фигур металлизации и анализировали их с построением аппроксимирующих кривых. Методами сканирующей электронной микроскопии определяли размеры пор и пористость циркониевых покрытий при разных параметрах микроплазменного напыления на титановый сплав. Методами регрессионного анализа экспериментальных результатов были получены уравнения, позволяющие оценить степень влияния параметров микроплазменного напыления на величину КИМ и пористость покрытий и установлено, что наибольшее влияние оказывают сила тока и расход плазмообразующего газа. Обоснован выбор оптимальных параметров МПН циркониевого покрытия с пористостью, подходящей для покрытий медицинских имплантатов.

Ключевые слова: микроплазменное напыление (МПН), циркониевые покрытия, коэффициент использования материала (КИМ), пористость, фигура металлизации, имплантаты.

S.G. Voinarovych¹, D.L. Alontseva², A.R. Khozhanov^{2*},
A.L. Krasavin², A.N. Kyslytsia¹, S.N. Kalyuzhny¹

¹E.O. Paton Institute of Electric Welding of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine, Kiev

²D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, Kazakhstan, Ust-Kamenogorsk

*e-mail: alexsktl@mail.ru

Effect of microplasma spraying parameters on the loss of sprayed Zr wire and coating porosity

The article presents new results of studying the causes of material loss during microplasma spraying (MPS) and substantiates the choice of optimal parameters for efficient spraying of zirconium wire coatings on steel substrates and obtaining coatings with the desired porosity up to 20.3% on a titanium alloy. Optimum spraying parameters provide the maximum material utilization coefficient (MUC) – up to 95%, and the minimum material losses when spraying coatings on small parts: 47% when spraying onto a substrate with an average cross-sectional area of 2 mm and less than 1% when spraying onto a substrate with an average diameter of 8 mm. The studies were carried out using a multifactorial experiment with fractional replicas 2^{4-1} with varying such spraying parameters as current strength, spraying distance, plasma-forming gas flow rate, and wire flow rate. To study the distribution of the coating material in the spray spot, macro photography of the metallization figures was carried out and analyzed with the construction of approximating curves. Scanning electron microscopy was used to determine the pore size and porosity of zirconium coatings at different parameters of microplasma spraying on a titanium alloy. Using the methods of regression analysis of the experimental results, equations were obtained that make it possible to assess the degree of influence of the parameters of microplasma spraying on the value of the MUC and the porosity of the coatings, and it

was found that the greatest influence is exerted by the current strength and the plasma-forming gas flow rate. The choice of the optimal MPS parameters of a zirconium coating with a porosity suitable for medical implant coatings has been substantiated.

Key words: microplasma spraying (MPS), zirconium coatings, material utilization coefficient (MUC), porosity, metallization figure, implants.

С.Г. Войнарович¹, Д.А. Алонцева², А.Р. Хожанов^{2*},
А.А. Красавин², А.Н. Кислица¹, С.Н. Калюжный¹

¹Украина ұлттық ғылым академиясының Е.О. Патон электр дәнекерлеу институты, Украина, Киев қ.

²Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Қазақстан, Өскемен қ.

*e-mail: alexsktl@mail.ru

Микроплазмалық тозаңдату параметрлерінің тозаңдалған Zr сымы мен қаптау кеуектерінің жоғалуына әсері

Мақалада микроплазмалық тозаңдату (МПТ) кезінде материалды жоғалту себептерін зерттеудің жаңа нәтижелері келтірілген және болат төсеніштерге цирконий сыммен қаптауды тиімді тозаңдату үшін және титан қорытпасында 20,3% дейін қажетті кеуектілігі бар қаптаманы алу үшін оңтайлы параметрлерді таңдау негізделеді. Тоzaңдатудың оңтайлы параметрлері материалды пайдаланудың максималды коэффициентін (МПК) – 95%-ға дейін және шағын көлемдегі бөлшектерге қаптамаларды тозаңдату кезінде материалдың ең аз шығынын қамтамасыз етеді: көлденең қиманың орташа ауданы 2 мм кезінде 47%-ға тең және орташа диаметрі 8 мм төсемдерге тозаңдату кезінде 1%-дан кем болады. Зерттеулер тозаңдату параметрлері, ток күші, тозаңдату қашықтығы, плазма түзетін газдың шығыны және сымның берілу жылдамдығы сияқты 2⁴⁻¹ бөлшек репликалары бар көп факторлы экспериментті қолдана отырып жүргізілді. Тоzaңдату нүктесіндегі қаптау материалының таралуын зерттеу үшін фигуралардың металдандыру макро түсірілімі жүргізілді және оларды жуықталған қисықтарды құрастырумен талданды. Сканерлейтін электронды микроскопия әдісімен цирконий қаптамаларының кеуек мөлшері мен титан қорытпасына микроплазмалық тозаңдатудың әртүрлі параметрлері бар кеуектілік анықталды. Эксперименттік нәтижелерді регрессиялық талдау әдістерімен микроплазмалық тозаңдату параметрлерінің МПК шамасына және қаптамалардың кеуектілігіне әсер ету дәрежесін бағалауға мүмкіндік беретін теңдеулер алынды, сонымен қатар ток күші мен плазма түзетін газдың шығыны ең үлкен әсер ететіндігі анықталды. Медициналық имплантаттарды жабуға жарамды кеуектілігі бар цирконий қаптамасының МПТ оңтайлы параметрлерін таңдау дәлелденді.

Түйін сөздер: микроплазмалық тозаңдату (МПТ), цирконий қаптамасы, материалды пайдалану коэффициенті (МПК), кеуектілік, металдандыру фигурасы, имплантаттар.

Введение

В настоящее время термическое плазменное напыление широко применяется в металлообрабатывающей промышленности как для напыления защитных покрытий, так и для восстановления изношенных деталей, но для медицины – это новая технология, возможности которой еще исследуются [1-4]. В настоящее время одним из наиболее распространенных биоинертных металлических материалов, применяемых для изготовления биосовместимых покрытий для ортопедических и дентальных имплантатов, является титан и его сплавы [5-7]. В последнее время ведутся активные исследования возможности использования циркония и его сплавов в качестве материала для покрытий медицинских имплантатов, так как циркониевые сплавы по сравнению со сплавами титана обладают лучшей биосовместимостью, они менее подверже-

ны коррозии и реже вызывают реакции отторжения у пациентов [8-10]. Как титан, так и цирконий являются тугоплавкими материалами, одним из методов получения покрытий из тугоплавких материалов является термическое плазменное напыление, которое обеспечивает расплавление напыляемого материала в плазменной струе. Однако, воздействие на поверхность имплантата плазменной струи может привести к его объемному перегреву и привести к деформации имплантата либо к структурным изменениям в самом материале имплантата.

Таким образом, выбор режимов термического плазменного напыления покрытий из биосовместимых материалов на медицинские имплантаты требует научного обоснования, чтобы придать поверхности имплантата требуемые свойства (повысить биосовместимость), в то же время избежать перегрева и эффективно расходовать дорогостоящие материалы покрытий.

Одним из важных свойств поверхности ортопедических и дентальных имплантатов, которые можно модифицировать, является пористость поверхностных слоев имплантата. Ряд исследований влияния среднего размера пор, объемной пористости, толщины и других параметров биосовместимых покрытий из различных материалов на остеоинтеграцию имплантатов показали, что использование толстых (от 50 мкм до 700 мкм) пористых покрытий позволяет обеспечить надежную фиксацию имплантата в тканях за счет увеличения площади контакта с костными тканями [3, 6, 11-13]. Такие покрытия имеют структуру, подобную костной, что позволяет проникать костной ткани в поры имплантата.

В настоящее время исследователи расходятся во мнениях относительно оптимального размера пор для имплантата и собственно величины пористости (%). Тумилович М.В. и др. [11] предоставили некоторые данные исследований на лабораторных животных для определения силы адгезии цилиндрических имплантатов с пористым покрытием из титанового порошка к прилегающим костным тканям. Было показано, что через 2-3 месяца прочность на сдвиг достигает максимума 26-27 МПа в диапазоне размеров пор от 100 мкм до 300 мкм, в то время как при больших размерах пор прочность адгезии кости к имплантату снижается. Калита В.И. и др. [3] предоставили экспериментальные данные по остеоинтеграции у животных (собак) внутрикостных имплантатов с покрытиями из титана и гидроксиапатита, из которых следует, что размер открытых пор от 300 мкм до 500 мкм является оптимальным для эффективной интеграции костной ткани. Лю В. и др. [6] рекомендуют обеспечивать наличие пор разного размера (в диапазоне от менее 20 мкм до более 100 мкм), при этом поры должны быть соединены между собой. Матасси Ф. и др. [12] указали, что размер пор 100-200 мкм в титановых образцах является лучшим для стимуляции клеточной адгезии и повышения антибактериальных свойств по сравнению с более крупными порами 355-500 мкм или с полностью плотными образцами. Диапазоны желаемой пористости поверхностных слоев имплантата (покрытия) указываются авторами [11-13] в диапазоне от 15% до 35%.

На сегодняшний день одним из перспективных методов термического плазменного напыления биосовместимых покрытий на имплан-

таты малых размеров, таких, например, как детали локтевых суставов, зубные имплантаты, является микроплазменное напыление (МПН). МПН позволяет наносить покрытия, как из порошковых, так и проволочных материалов на подложки из разнообразных материалов. Благодаря малому диаметру пятна напыления, составляющему от 3 мм до 5 мм, потери напыляемого материала при МПН существенно меньше, чем при традиционном (conventional) термическом напылении. Из-за малой мощности микроплазмотрона термическое влияние процесса МПН на подложку является минимальным, что позволяет получать покрытия на тонкостенных и малоразмерных деталях без их деформации и перегрева [1]. В то же время МПН позволяет получать на металлических эндопротезах пористые покрытия из тугоплавких и биосовместимых металлов (титан, цирконий, тантал) и сплавов на их основе [14-16], что также позволяет повысить биосовместимость и вторичную фиксацию имплантата за счет прорастания костной ткани в поры его покрытия. Авторы данного исследования имеют опыт успешного МПН биосовместимых покрытий из титана и гидроксиапатита на ортопедические имплантаты из титанового сплава [14, 15], а сейчас изучают возможности роботизированного МПН покрытий из циркониевой проволоки на поверхности имплантатов [16].

Одним из основных показателей эффективности процесса термического плазменного напыления покрытий является коэффициент использования материала (КИМ). Данный коэффициент представляет собой отношение массы напыленного покрытия к массе поданного в плазменную струю распыляемого материала. Таким образом, КИМ характеризует эффективность процесса напыления. Потери материала в процессе плазменного газотермического напыления возникают за счет разбрызгивания, испарения и отскока от подложки напыляемого материала. В случае нанесения покрытий на детали малых размеров, когда размер пятна напыления превышает размер напыляемой поверхности, появляются также потери напыляемого материала, связанные с геометрическим фактором.

Целью данного исследования было установить закономерности влияния на КИМ основных параметров МПН циркониевого проволочного сплава, а также проанализировать зависимости потерь напыляемого материала от

размеров покрываемого изделия (подложки) и обосновать выбор оптимального режима напыления пористого покрытия. Ожидаемым результатом является повышение эффективности МПН циркониевых покрытий медицинского назначения, с возможностью управления КИМ, варьируя технологическими параметрами напыления.

Оборудование, материалы и методы эксперимента

МПН Zr-проволочного сплава на стальную подложку проводили с использованием установки микроплазменного напыления МПН-004 (Институт Электросварки им. Е.О. Патон, НАН Украина). Для МПН была использована проволока диаметром (0,3) мм из циркониевого сплава марки КТЦ-110. Элементный состав данного сплава в вес.% согласно ТУ У 27.4-25012091.007:2010 приведен в таблице 1. В качестве подложки использовались пластины из углеродистой стали Ст3 (таблица 2) размером 30×30 мм и толщиной 1,3 мм.

Также проводили МПН циркониевой проволоки на подложки из медицинского титанового сплава стандартного состава марки Grade 5 ELI (ASTM B348-13) [17]. Образцы медицинского Ti-сплава Grade 5 ELI толщиной 3 мм наре-

зались из прутков диаметрами 50 мм и 30 мм на станке с числовым программным управлением (ЧПУ) CTX 510 ecoline (DMG MORI AG, Германия). Размеры образцов были выбраны для обеспечения достаточной толщины подложки по сравнению с покрытием, чтобы избежать перегрева подложки во время напыления покрытий.

Для химической активации поверхности [18] образцов перед напылением их подвергали абразивно-струйной обработке с последующей очисткой. Обработка поверхности образцов проводилась на абразивно-струйной машине Contracor ECO (Comprag Group GmbH, Германия) с использованием электрокорунда марки 25AF-30 при давлении сжатого воздуха 0,6 МПа, дополнительную информацию можно найти в нашей предыдущей статье [19].

Скорость линейного перемещения микроплазмотрона вдоль подложки была выбрана равной 2,3 м/мин. Эта скорость была выбрана экспериментально для обеспечения плазменного напыления покрытия равномерной толщины. Эксперименты показали, что такая скорость линейного перемещения микроплазмотрона не приводит к возмущениям в потоке плазменной струи из-за сопротивления воздуха и, следовательно, обеспечивает стабильность процесса распыления во всех режимах.

Таблица 1 – Элементный состав циркониевого сплава КТЦ-110, вес. %

Стандарт	Zr+Hf	Be	Nb	Hf	Ni	Cr	Ti	Al	O	Pb
ТУ У 27.4 - 25012091.007:2010	99,5	0,003	0,9–1,1	0,01	0,02	0,02	0,007	0,008	0,10	0,005

Таблица 2 – Элементный состав углеродистой стали Ст3, вес. %

Стандарт	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	As	N	S	P
ГОСТ 380-2005	97	0,14-0,22	0,15-0,3	0,40-0,65	<0,3	<0,3	<0,3	<0,08	<0,008	<0,05	<0,04

Интервалы и уровни варьирования параметров процесса МПН приведены в таблице 3. В качестве варьируемых параметров были выбраны: сила тока (I, А), дистанция напыления (H, мм), расход плазмообразующего газа ($G_{пл}$, л/час) и скорость подачи проволоки ($V_{пр}$, м/мин). Исследования проводились с применением метода математического планирования (многофакторный эксперимент с дробными репликами 2^{4-1}). Вклад каждого фактора

(параметра) предполагался равным, а также предполагалось, что факторы не влияют друг на друга. Максимальные и минимальные значения параметров, при которых процесс технически осуществим были выбраны экспериментально, исходя из предыдущих исследований [14, 15, 19]. Интерпретация экспериментальных результатов проводилась методами регрессионного анализа с расчетом коэффициента детерминации модели.

Таблица 3 – Интервалы и уровни варьирования параметров процесса МПН

Уровни варьирования	Параметры МПН			
	Сила тока I, А	Расход плазмообразующего газ $G_{пл}$, л/мин	Дистанция напыления H, мм	Скорость подачи проволоки $V_{пр}$, м/мин
Верхний уровень +	26	4,0	80	4,80
Нижний уровень -	16	2,6	40	2,90
Основной уровень 0	21	3,3	60	3,85
Интервалы варьирования	5	0,7	20	0,95

Исследование микроструктуры и оценку толщины циркониевых покрытий на титановых образцах проводили методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JSM-6390LV (JEOL, Япония). СЭМ-изображения поперечных сечений и поверхностей покрытий были получены с ускоряющим напряжением пучка 20 кВ в режиме низкого вакуума с помощью детектора обратно рассеянных электронов (BSD). Для оценки пористости покрытий СЭМ-изображения их микроструктур обрабатывали с использованием программного обеспечения для обработки изображений ATLAS.ti (ATLAS.ti Scientific, Software Development GmbH) и ImageJ (Национальные институты здравоохранения и Лаборатория оптических и вычислительных приборов LOCI, Университет г. Висконсин, США). Измерения проводились на полированном поперечном сечении покрытий в соответствии со стандартом ASTM E2109-01 (2014) [20].

Для измерения КИМ использовали описанную ниже методику.

Перед напылением масса образца без покрытия определялась на аналитических весах ВЛР-200 (ГОСМЕТР, Россия) с точностью до 15^{-5} г. Затем в течение 10 секунд с помощью неподвижного микроплазмотрона МПН-004 проводили напыление покрытия с параметрами МПН, указанными в таблице 4. Сочетание параметров напыления для каждого из 8-ми режимов (таблица 3) выбиралось согласно матрице математического планирования эксперимента. Массу покрытия ($m_{покр}$) рассчитывали, как разницу масс образца после и до напыления покрытия. Массу проволоки определяли перед каждым экспериментом, взвешивая кусок проволоки, поданный механизмом подачи проволоки за 10 секунд.

Коэффициент использования материала определяли по формуле:

$$\text{КИМ} = \frac{m_{покр}}{m_{пр}} \times 100\%, \quad (1)$$

где $m_{покр}$ – масса покрытия; $m_{пр}$ – масса поданной проволоки.

Для анализа расчетных потерь материала, связанных с геометрическим фактором, то есть потерь, возникающих по причине несоответствия размеров напыляемой детали и пятна напыления, был проведен эксперимент по методике, описанной ниже.

Покрытия напылялись неподвижным плазмотроном на стационарные подложки в течение 10 секунд, согласно матрице планирования эксперимента, по 8 различным сочетаниям варьируемых параметров (режимам напыления). Затем для анализа распределения массы материала покрытия в пятне напыления проволоки проводили измерение ширины пятна металлизации по большей оси L и определяли максимальную высоту h напыленной фигуры (рисунок 1).

Для каждого режима получали не менее 5 фигур металлизации, применяли стандартную статистическую обработку результатов измерений, рассчитывали среднее значение экспериментально измеренных L и h для дальнейшего анализа.

На рисунке 2 схематично поясняется, как возникают потери материала, связанные с геометрическим фактором, а также показываются площади фигур металлизации: общая ($S_{потери+покрытие}$) и ограниченная размером детали ($S_{покрытие}$), на которую напыляют покрытие.

При помощи цифрового фотоаппарата Olympus C-460ZOOM (Olympus, Япония) проводили макросъемку профилей фигуры металлизации. Обработывая полученные изображения, определяли координаты не менее 20 точек линии, образующей профиль. По этим координатам с помощью ПО MathCad строилась

фигура металлизации и определялась описывающая ее функция нормального распределения Гаусса, по которой определялась площадь фигур металлизации:

$$y = y_0 \times e^{-kx^2}. \quad (2)$$

По данным о размерах фигур металлизации можно определить такой параметр, как угол раскрытия плазменной струи:

$$\beta = 0.5 \times \arctg\left(\frac{L}{2H}\right), \quad (3)$$

где L – ширина пятна напыления, H – дистанция напыления.

Расчетные потери материала, связанные с геометрическим фактором, определялись по формуле:

$$\Pi(\%) = \left(1 - \frac{S_{\text{покрытие}}}{S_{\text{потери+покрытие}}}\right). \quad (4)$$

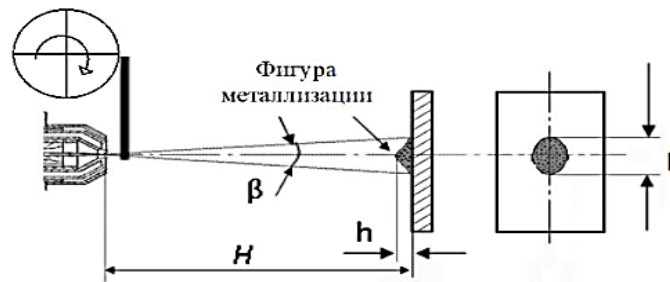


Рисунок 1 – Схема исследования фигуры металлизации, где L – ширина пятна; H – дистанция напыления; β – угол раскрытия микроплазменной струи

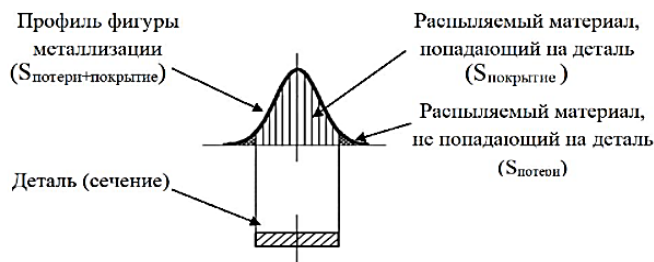


Рисунок 2 – Схема, поясняющая потери материала, связанные с геометрическим фактором

Известно, что разная толщина (волнистость) покрытия образуется в результате наложения единичных валиков фигуры металлизации рисунок 3, относительно напыляемой поверхности в процессе линейного перемещения пятна напыления, а равномерность покрытия зависит от шага напыления τ [21].

Линейная скорость $V_{\text{л}}$ передвижения пятна напыления рассчитывается из следующего уравнения:

$$V_{\text{л}} = \frac{G_p \times \text{КИМ}}{\delta \times \delta_{\text{пок}} \times \rho \times \sqrt{\pi}}, \quad (5)$$

где G_p – расход проволоки; КИМ – коэффициент использования напыляемого материала;

δ – толщина единичной полосы (высота фигуры металлизации); $\delta_{\text{пок}}$ – плотность слоя покрытия (плотность напыляемого материала); ρ – радиус рассеивания, при этом $\rho = L/4$, где L – ширина напыляемой горки, то есть пятна металлизации.

В случае газотермического напыления наилучшая равномерность покрытия достигается при условии (6) [21]:

$$\tau \leq 1.4\rho, \quad (6)$$

где ρ – радиус рассеивания напыляемого материала.

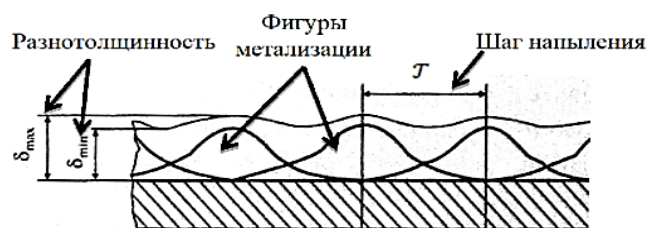


Рисунок 3 – Схема напыления, обеспечивающая получение покрытия с однородной толщиной

Результаты и обсуждение

Результаты измерения и расчетов параметров фигур металлизации, также как результаты измерений и расчетов КИМ в зависимости от параметров напыления представлены в таблице 4.

Результаты измерения пористости циркониевых покрытий на титановых образцах, в

зависимости от сочетания параметров напыления в режимах, указанных в Таблице 4, представлены на рисунке 4.

На рисунке 5 представлены СЭМ-изображения поперечных сечений и поверхностей покрытий с минимальной и максимальной пористостью, соответственно, полученные в режиме № 4 (Рисунок 5 а,б) и в режиме № 8 (Рисунок 5 в,г)

Таблица 4 – Значения КИМ и параметров фигуры металлизации в зависимости от параметров МПН Zr-проволоки.

№ Ре- жима	Параметры напыления					КИМ, (%)		Параметры фигуры металлизации		
	Сила тока I, А	Расход газов		Дистан- ция напы- ления H, мм	Скорость подачи проволоки V _{пр} , м/мин	Экспе- римен- тальный	Расчет- ный	Высо- та, h, мм	Ширина L, мм	Угол раскрытия струи β, градусы
		Плазмо- образую- щий G _{пл} , л/мин	Защит- ный G _з , л/мин							
1	26	4,0	10	80	4,8	85	85	1.25	11.3	4.01
2	26	4,0	10	40	2,9	91	89	2.10	8.5	6.07
3	26	2,6	10	80	2,9	91	91	1.60	9.5	3.44
4	26	2,6	10	40	4,8	91	92	5.23	7.2	5.15
5	16	4,0	10	80	2,9	88	88	1.27	10.0	3.55
6	16	4,0	10	40	4,8	90	89	4.41	7.8	5.61
7	16	2,6	10	80	4,8	94	92	2.67	10.0	3.55
8	16	2,6	10	40	2,9	95	95	2.58	8.6	6.18

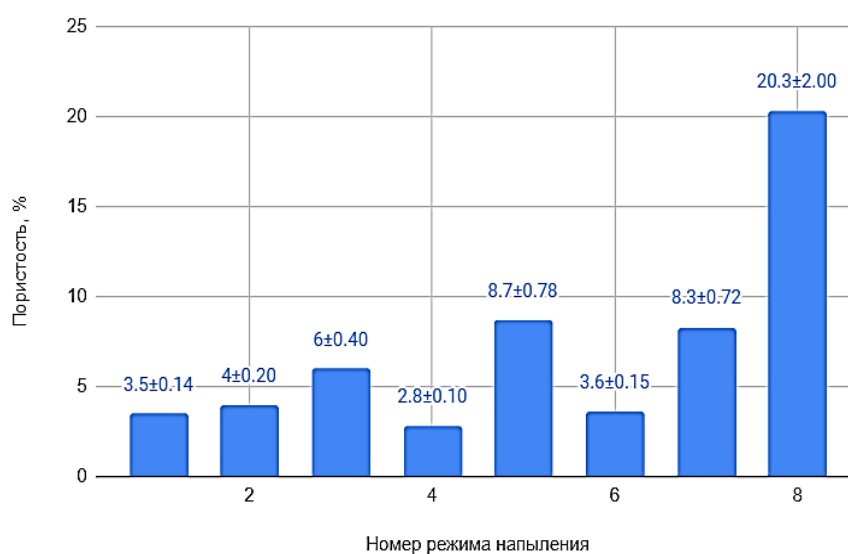


Рисунок 4 – Зависимость пористости покрытий от комбинации параметров МПН в пробегах 1-8 (Таблица 4)

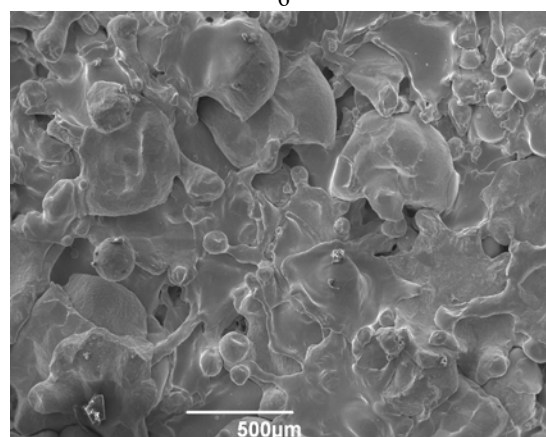
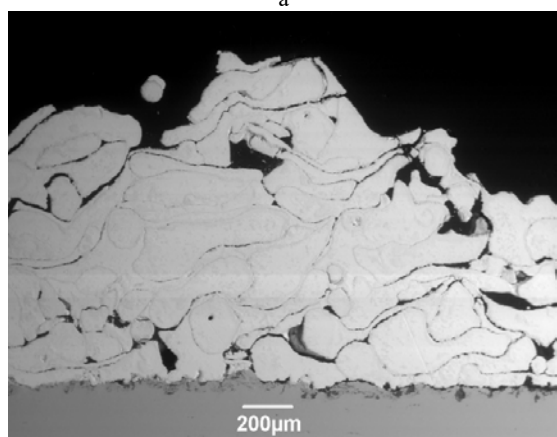
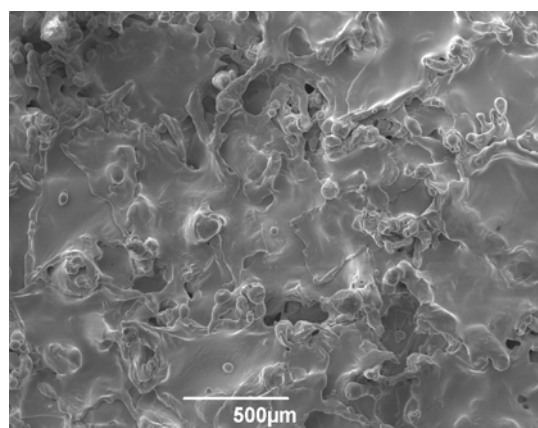
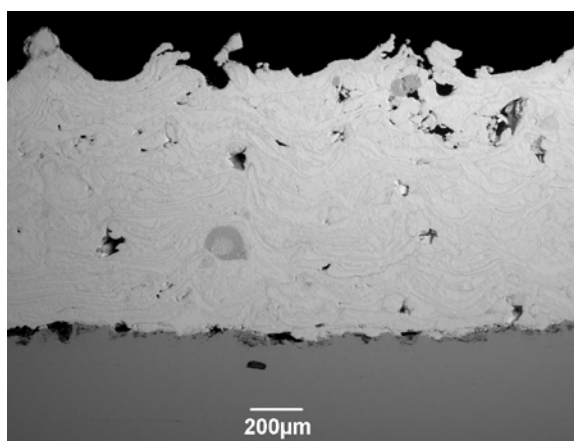


Рисунок 5 – СЭМ-изображения микроструктуры покрытий, напыленных в режиме №4: а- поперечное сечение (подложка внизу на снимке); б- поверхность покрытия и в режиме № 8: в- поперечное сечение (подложка внизу на снимке), г- поверхность покрытия

Для каждого режима (Таблица 4) были получены изображения фигур металлизации, как показано на рисунке 6 для пробеге №4.

Все экспериментальные данные были проанализированы согласно описанным выше методикам.

Установлено, что максимальное значение КИМ равное 95% достигается в режиме №8, таблица 4.

В результате математической обработки полученных экспериментальных данных, приведенных в таблице 4, была рассчитана регрессионная зависимость для КИМ:

$$\text{КИМ}_{Zr} = 111.67 - 0.19I - 0.06G_{\text{пл}} - 0.06H - 0.73V_{\text{пр}}. \quad (7)$$

Так как коэффициенты в уравнении 7 получены на основе экспериментальных данных для выбранных основных параметров МПН, то размерности коэффициентов в данном уравне-

нии подбирались так, чтобы КИМ был безразмерной величиной и мог быть выражен в %.

Результаты построения экспериментальных профилей фигур металлизации для различных режимов напыления и расчетных кривых Гаусса к ним показаны на рисунке 7.

Было рассчитано, что угол раскрытия микроплазменной струи – β находился в диапазоне от $3,44^\circ$ до $6,18^\circ$ (Таблица 4).

В результате эксперимента также было установлено, что при данных условиях напыления высота фигуры металлизации находится в диапазоне от 1,25 мм до 5,23 мм, а радиус рассеивания ρ в диапазоне от 1,8 мм до 2,8 мм. Учитывая установленные для микроплазменного напыления значения ρ , максимальный шаг напыления τ из условия равномерности толщины покрытия (уравнение 6) должен находиться в диапазоне от 2,5 мм до 3,9 мм при линейной скорости передвижения плазматрона 2,3 м/мин.



Рисунок 6 – Фигура металлизации, полученная при МПН циркониевой проволоки в пробеге №4 (Таблица 4)

Результаты расчетов потерь распыляемого материала в зависимости от размера напыляемого образца (потери, связанные с геометрическим фактором) для каждого пробеге представлены на рисунке 8.

Из анализа результатов, представленных на рисунке 8, следует, что связанные с геометрическим фактором расчетные потери напыляе-

мого циркониевого сплава КТЦ-110 находятся в диапазоне от 47% до 65 % при среднем диаметре напыляемого участка 2 мм. Минимальные расчетные потери, связанные с геометрическим фактором, достигаются в режиме №4 (Таблица 4) и составляют 47%, при МПН участка диаметром 2 мм, и меньше 1% при напылении на участок диаметром 8 мм.

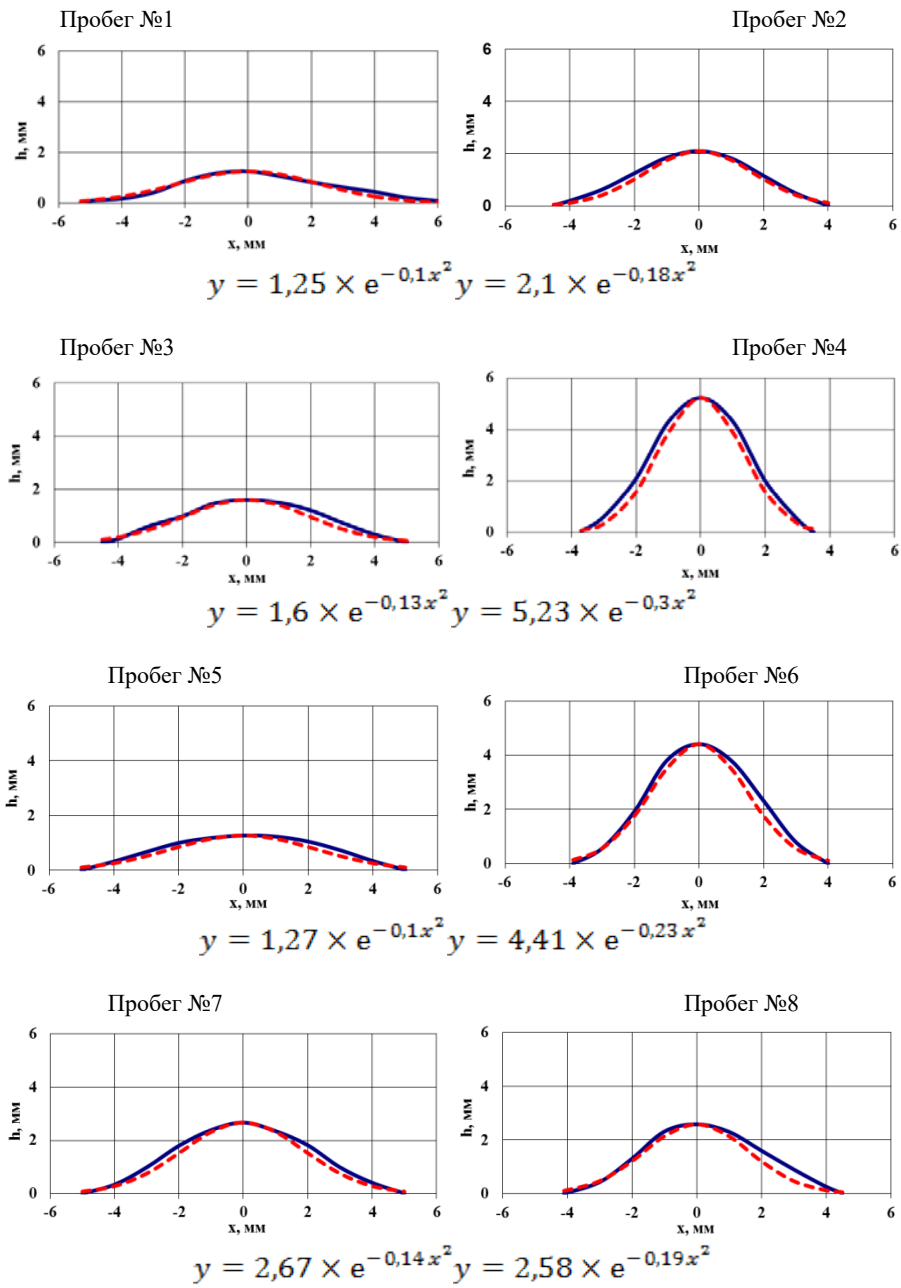


Рисунок 7 – Профили поперечных сечений фигур металлизации:
--- экспериментальный профиль фигуры металлизации;
— график нормального Гауссова распределения

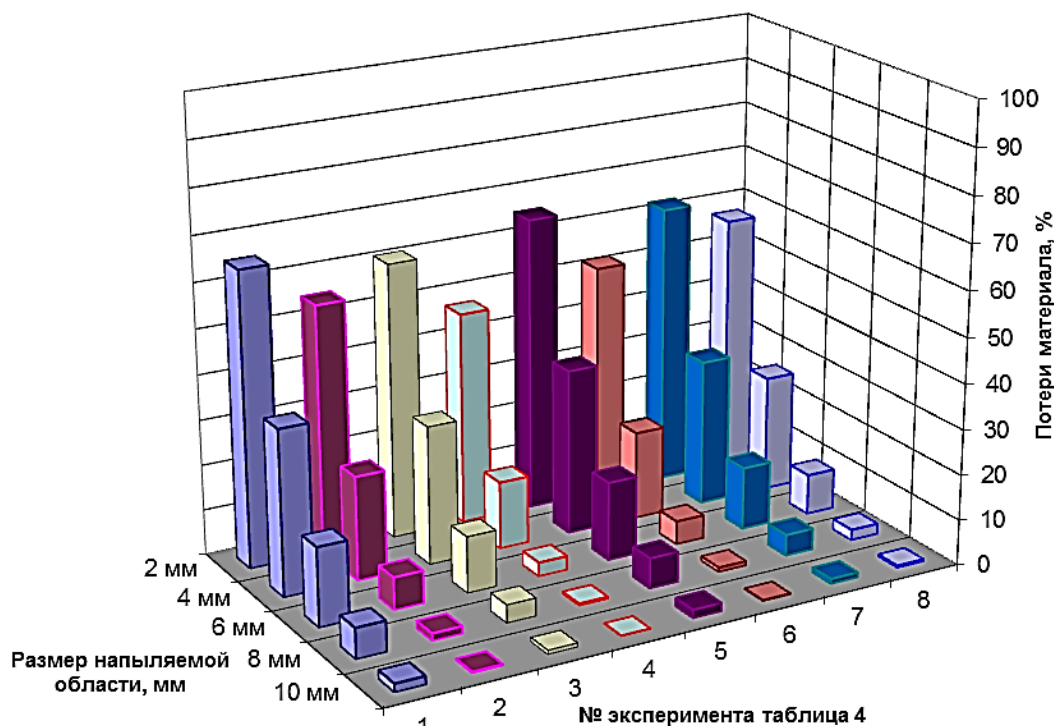


Рисунок 8 – Зависимость расчетных потерь напыляемого материала (%) от размера напыляемого образца и параметров напыления (режимов)

Сравнение экспериментальных и расчетных результатов, полученных при использовании уравнения регрессии (7), показывает их хорошее совпадение (Таблица 4), что свидетельствует об адекватности использованной модели. Полученное уравнение регрессии (7) позволяет оценить влияние каждого параметра МПН на величину КИМ. Коэффициент детерминации для уравнения регрессии (7) составил 0,98. Столь малая погрешность модели позволяет сделать вывод о том, что влияние параметров напыления на КИМ описывается линейной моделью с хорошим приближением, а также подтверждает правильный выбор модельных факторов, т.е. параметров плазменного напыления. В целом, выбор параметров термического плазменного напыления для получения покрытий с заданными свойствами является многокритериальной задачей, активно исследуемой в последнее время [22, 23]. Таким образом, обоснование выбора параметров МПН, выполненное в данном исследовании, важно для развития технологий эффективного термического плазменного напыления покрытий с контролируемой микроструктурой и свойствами путем моделирования параметров процесса напыления и находится в согласии с результатами выбора

модельных параметров [22] для традиционного термического плазменного напыления.

Результаты исследования показали, что наибольшее влияние на КИМ оказывают такие параметры МПН, как сила тока и расход плазмообразующего газа. Данные параметры являются основными для обеспечения напыления циркониевой проволоки, а именно плавления и диспергирования циркониевого сплава с приданием кинетической энергии движения расплавленным частицам. В выбранном диапазоне значений (Таблица 3), увеличение силы тока приводит к возрастанию температуры плазменной струи, следовательно, к интенсивному плавлению подаваемого проволочного материала, а также к перегреву диспергированных частиц. При контакте с подложкой перегретых частиц, за счет меньшей вязкости расплава, будут возникать потери, связанные с разбрызгиванием. Кроме того, в диапазоне температур от 400°С до 2400°С цирконий активно взаимодействует с кислородом, а значит, возможно возрастание потерь за счет окисления.

Расход плазмообразующего газа оказывает наибольшее влияние на КИМ. Это обусловлено тем, что с увеличением расхода плазмообразующего газа происходит увеличение скорости

истечения плазменной струи и, как результат, повышение скорости диспергированных частиц. В результате могут появиться дополнительные потери на разбрызгивание при соударении наиболее перегретых частиц с подложкой.

В случае увеличения скорости подачи проволочного материала, увеличивается объем диспергированных частиц в плазменной струе, что приводит к охлаждению струи. Таким образом, тепловой энергии струи становится недостаточно для поддержания диспергированных частиц в жидком состоянии, частицы начинают затвердевать, и наблюдается рост потерь напыляемого материала из-за отскока затвердевших частиц при ударе о поверхность подложки.

В исследуемых диапазонах параметров МПН (Таблица 4) циркониевого сплава КТЦ-110, максимальное значение КИМ = 95%, получено в режиме №8. Режим № 8 характеризуется сочетанием минимальных значений параметров напыления. В данном режиме обеспечивается процесс плавления расплавленной проволоки с минимальной скоростью подачи. За счет минимальной дистанции напыления уменьшается вероятность потерь за счет окисления. В свою очередь, малый расход газа в режиме № 8 позволяет сформироваться капле большего объема, что в сочетании с меньшим ускорением диспергированных частиц способствует уменьшению степени потерь на разбрызгивание при малой дистанции напыления (40 мм).

Полученные расчетные результаты для значений угла раскрытия плазменной струи (Таблица 4) гораздо ниже значений, приводимых в литературе для турбулентных плазменных струй при традиционном термическом плазменном напылении [24]. По-видимому, это объясняется конструктивными особенностями микроплазмотрона, а именно использованием обдува защитным газом (аргон), что оказывает обжимающий эффект на плазменную струю при МПН.

Результаты исследования фигур металлизации и аппроксимации их профилей Гауссовскими кривыми были применены для разработки технологии роботизированного микроплазменного напыления покрытий медицинского назначения в ВКТУ им. Д. Серикбаева (г. Усть-Каменогорск, Казахстан), в которой микроплазмотрон МПН-004 устанавливается на руку промышленного робота-манипулятора Kawasaki RS010L (Kawasaki Heavy Industries, Япония).

Траектория движения робота автоматически генерируется вдоль полученной средствами САПР (CAD) 3D модели напыляемой подложки [25]. Алгоритм планирования траектории основывается на выборе стартового сегмента траектории как геодезической линии на поверхности. Для автоматической генерации программы робота-манипулятора Kawasaki был принят ряд допущений и ограничений, касающихся модели и технологических параметров процесса нанесения покрытия. В том числе предполагалось, что плазменная струя может моделироваться потоком частиц, имеющим форму конуса. Предполагалось также, что распределение потока частиц через плоскость, перпендикулярную оси конуса напыления, радиально симметрично. Оба предположения были подтверждены экспериментально в данном исследовании для стационарного случая.

При движении микроплазмотрона вдоль напыляемой поверхности стартовый фрагмент траектории манипулятора выбирался таким образом, чтобы геодезическая кривизна следа траектории была равна нулю, а линейная скорость передвижения плазмотрона не превышала 2,3 м/мин, что при параметрах режима № 8 (Таблица 4) обеспечивает равномерность напыляемого покрытия с волнистостью менее 1% при шаге сдвига плазмотрона в 3 мм.

Как видно из рисунка 4, МПН циркониевой проволоки в режиме № 8 (Таблица 4) позволяет получить пористое (пористость $20,3 \pm 2,00\%$) покрытие, тогда как МПН в режиме № 4 приводит к формированию плотного покрытия (пористость $2,8 \pm 0,10\%$). На рисунке 5 представлены для сравнения СЭМ-изображения поперечных сечений и поверхностей покрытий, полученных в режиме № 4 (рис. 8 а,б) и в режиме № 8 (рис. 8 в,г). Таким образом, была показана возможность контролировать пористость циркониевых покрытий в достаточно широких пределах от $2,8 \pm 0,10\%$ до $20,3 \pm 2,00\%$ путем изменения параметров МПН. Средняя толщина покрытий варьировалась в пределах от 500 мкм до 1000 мкм и надежно контролировалась путем изменения числа проходов плазменной струи.

Регрессионный анализ представленной на рисунке 4 зависимости пористости (%) от режимов напыления (Таблица 4) позволил получить следующее уравнение (8):

$$\text{Пористость (Zr)} = 42,8 - 0,615I - 0,055Q - 0,013H - 2,766V_w. \quad (8)$$

Из (8) следует, что основными параметрами МПН, влияющими на пористость покрытий, являются сила тока и расход плазмообразующего газа, то есть те же параметры, что и для КИМ (7).

Обладая пористостью $20,3 \pm 2,00$ % (рис. 4), покрытие, полученное в режиме № 8 (рис. 5 в,г) характеризуется с размером пор в диапазоне от 20 мкм до 300 мкм (включая открытые поры на поверхности), то есть это покрытие с характеристиками пористости, рекомендованными для покрытий наносимых на поверхности имплантатов-эндопротезов [3, 6, 11-13].

Можно предположить, что именно эта комбинация параметров МПН (режим 8, таблица 4), а именно: сила тока 16 А, расход плазмообразующего газа 2,7 л/мин., дистанция напыления 40 мм, скорость подачи проволоки 2,9 м/мин является оптимальной для напыления циркониевых покрытий медицинского назначения, как с точки зрения пористости покрытий, так и с точки зрения эффективности процесса напыления.

Предположения о возможности контроля пористости согласуются с недавним исследованием Калиты В.И. и др. [26], которые сообщили о возможности формирования трех групп пористых структур в покрытиях для имплантатов из титановой проволоки, полученных с помощью технологии газотермического плазменного напыления, с размерами пор: 1) от 35 мкм до 150 мкм, 2) от 6 мкм до 30 мкм и 3) от 1 мкм до 6 мкм и об успешных результатах остеоинтеграции титановых коленных имплантатов с этими покрытиями у собак.

В дальнейших наших исследованиях планируется определить степень влияния параметров МПН на адгезионную прочность и биосовместимость циркониевых покрытий, чтобы можно было рекомендовать оптимальные режимы МПН биосовместимых циркониевых покрытий на медицинские имплантаты.

Выводы

1. В процессе исследования влияния технологических параметров, таких как сила тока (I , А), дистанция напыления (H , мм), расход плазмообразующего газа ($G_{пл}$, л/мин), скорость подачи проволоки ($V_{пр}$, м/мин) микроплазменного напыления циркониевой проволоки на величину КИМ была получена регрессионная зависимость, которая показывает влияние

каждого параметра МПН на величину КИМ. Определено, что наиболее весомое влияние на КИМ при МПН оказывают сила тока и расход плазмообразующего газа.

2. Установлена корреляция между пористостью циркониевых покрытий и параметрами МПН, а также возможность регулирования пористости микроплазменных покрытий из циркониевой проволоки в диапазоне от 2,8% до 20,3% путем изменения параметров МПН. Установлено, что основными параметрами, контролирующими пористость циркониевых покрытий, являются сила тока и расход плазменного газа.

3. Установлено, что при микроплазменном напылении Zr-проволоки максимальная степень полезного использования напыляемого материала составляет 95% и обеспечивается в режиме: сила тока 16 А, дистанция напыления 40 мм, расход плазмообразующего газа аргона 2,6 л/мин, расход защитного газа аргона 10 л/мин, скорость подачи проволоки 2,9 м/мин.

Этот режим является оптимальным с точки зрения эффективности использования материала и позволяет получить покрытия с пористостью $20,3 \pm 2,00$ % и с размером пор в диапазоне от 20 мкм до 300 мкм, то есть с характеристиками, подходящими для покрытий медицинских имплантатов.

3. Минимальные потери напыляемого материала, связанные с геометрическим фактором, достигаются при условии работы микроплазмотрона в режиме: сила тока 26 А, дистанция напыления 40 мм, расход плазмообразующего газа аргона 2,6 л/мин, расход защитного газа аргона 10 л/мин, скорость подачи проволоки 4,8 м/мин. Потери при данном режиме составляют 47% при напылении образцов шириной 2 мм, уменьшаясь до 1% при напылении образцов шириной 8 мм. Этот режим позволяет получить плотные покрытия с пористостью $2,8 \pm 0,10$ %.

4. С учетом экспериментально установленных для микроплазменного напыления в исследуемых 8 режимах значений радиуса распыления ρ в диапазоне от 1,8 мм до 2,8 мм, был рекомендован обеспечивающий равномерность толщины покрытия максимальный шаг напыления τ в диапазоне от 2,5 мм до 3,9 мм при линейной скорости передвижения плазмотрона 2,3 м/мин.

Результаты представляют интерес для широкого круга исследователей, разрабатывающих

технологии термического плазменного напыления биосовместимых покрытий.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образо-

вания и науки Республики Казахстан (грант № AP09561959) и гранта, профинансированного НАН Украины № 1.6.1.1.73.58 «Разработка состава и технологии микроплазменного напыления биосовместимых керметных покрытий с управляемой структурой» (регистрационный №0117U004951 от 13.07.17).

Литература

- 1 Cizek J., Matejcek J. Medicine Meets Thermal Spray Technology: A Review of Patents. // *J Therm Spray Tech.* – 2018. – Vol. 27(8). – P. 1251-1279.
- 2 Heimann R.B. Plasma-Sprayed Hydroxylapatite-Based Coatings: Chemical, Mechanical, Microstructural, and Biomedical Properties // *Journal of Thermal Spray Technology.* – 2016. – Vol. 25. – P. 827–850.
- 3 Kalita V.I., Mamaev A.I., Mamaeva V.A., Melanin D.A., Komlev D.I., Gnedovets A.G., Novochadov V.V., Komlev V.S., Radyuk A.A. Structure and shear strength of implants with plasma coatings // *Inorg Mater Appl Res.* – 2016. – Vol. 7(3). – P. 376–387.
- 4 Fotovvati B., Namdari N., Dehghanhadikolaei A. On Coating Techniques for Surface Protection: A Review // *J Manuf Mater Process.* – 2019. – Vol. 3(1). – P. 1-22.
- 5 Nicholson J.W. Titanium Alloys for Dental Implants: A Review // *Prosthesis* 2. – 2020. – P. 100–116.
- 6 Liu W., Liu S., Wang L. Surface Modification of Biomedical Titanium Alloy: Micromorphology, Microstructure Evolution and Biomedical Applications // *Coatings* 9. – 2019. – P. 249.
- 7 Apostu D., Lucaciu O., Lucaciu G.D.O., Crisan B., Crisan L., Baciut M., Onisor F., Baciut G., Câmpian R.S., Bran S. Systemic drugs that influence titanium implant osseointegration // *Drug Metab Rev.* – 2017. – Vol. 49. – P. 92–104.
- 8 Eliaz N. Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review // *Materials.* – 2019. – Vol. 12(3). – P. 407.
- 9 Hallab N.J., Jacobs J.J. Orthopedic Applications // *Biomaterials Science* / B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen editors. – San Diego: Academic Press, 2013. – P. 841-882.
- 10 Kunčická L., Kocich R., Lowe T.C. Advances in metals and alloys for joint replacement // *Prog Mater Sci.* – 2017. – Vol. 88. – P. 232–280.
- 11 Тумилович М.В., Савич В.В., Шелухина А.И. Влияние формы и размера частиц на остеоинтеграцию пористых имплантатов из порошка Титана // Доклады БГУИР. – 2016. – № 7(101). – С. 115 – 119.
- 12 Matassi F., Botti A., Sirleo L., Carulli C., Innocenti M. Porous metal for orthopedics implants // *Clin Cases Miner Bone Metab.* – 2013. – Vol. 10(2). – P. 111-115.
- 13 Civantos A., Dominguez C., Pino R.J., Setti G., Pavon J.J., Martinez-Campos E., Garcia F.J.G., Rodriguez J.A., Allain J.P., Torres Y. Designing bioactive porous titanium interfaces to balance mechanical properties and in vitro cells behavior towards increased osseointegration // *Surf Coat Technol.* – 2019. – Vol. 368. – P. 162–174.
- 14 Alontseva D., Ghassemieh E., Voinarovych S., Kyslytsia O., Polovetski, N. Prokhorenkova, Kadyroidina A.T. Manufacturing and characterization of robot assisted microplasma multilayer coating of Titanium implants // *Johnson Matthey Technol Rev.* – 2020. – Vol. 64(2). – P. 180–191.
- 15 Voinarovych S., Kyslytsia O., Kuzmych-Ianchuk Ie.K., Masiuchok O., Kaliuzhnyi S., Teodossiev D., Petkov V., Valov R., Alexiev Al., Dyakova V. Innovative coatings for implants and parts for osteosynthesis // *Series on Biomechanics.* – 2017. – Vol. 31(4). – P. 27-33.
- 16 Alontseva D. L., Khozhanov A. R., Voinarovich S., Kyslytsia O., Prokhorenkova N.V., Sadibekov A.B. Kalyuzhny S. Krasavin A.L. Robotic Microplasma Spraying and Characterization of Zirconium Coatings // 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). – IEEE, 2020. – P. 817 – 821.
- 17 ASTM F136-13(2013). Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401).
- 18 Tucker R.C. ASM Handbook, Volume 5A: Thermal Spray Technology. – ASM International, 2013.
- 19 Alontseva D.L., Abilev M.B., Zhilkashinova A.M., Voinarovych S.G., Kyslytsia O. N., Ghassemieh E., Russakova A., Łatka L. Optimization of hydroxyapatite synthesis and microplasma spraying of porous coatings onto titanium implants // *Adv. in Mater. Science.* – 2018. – Vol. 18(3). – P. 79-94.
- 20 ASTM E2109-01(2014). Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings.
- 21 Газотермическое напыление: учеб. пособие / под общей ред. Л.Х. Балдаева. – М.: Маркет ДС, 2007. – 344 с.
- 22 Szala M., Łatka L., Awtoniuk M, Winnicki M., Michalak M. Neural Modelling of APS Thermal Spray Process Parameters for Optimizing the Hardness, Porosity and Cavitation Erosion Resistance of Al₂O₃-13 wt% TiO₂ Coatings // *Processes.* – 2020. – Vol. 8. – P. 1544.
- 23 Łatka L, Pawłowski L, Winnicki M, Sokołowski P, Małachowska A, Kozerski S. Review of Functionally Graded Thermal Sprayed Coatings // *Applied Sciences.* – 2020. – Vol. 10(15). – P. 5153.
- 24 Гуляев И. П. Визуализация газодинамической структуры плазменных потоков напылительного плазматрона «ПНК-50» теневым методом / И. П. Гуляев, В. И. Кузьмин, М. П. Голубев, П. А. Тырышкин, А. В. Долматов // *Вестник Югорского государственного университета* 2018 г. Вып. 4 (51). – С. 61–68.

25 Alontseva D. L., Ghassemieh E., Krasavin A. L., Shadrin G. K., Kussaiyn-Murat A. T., Kadyroldina A. T. Development of Control System for Robotic Surface Tracking // *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*. – 2020. – Vol. 9(2). – P. 280-286.

26 Kalita V.I., Malanin D.A., Mamaev A.I., Mamaeva V.A., Novochadov V.V., Komlev D.I., Komlev V.S., Radyuk A.A. 3D bioactive coatings with a new type of porous ridge/cavity structure // *Materialia*. – 2021. – V. 15.

References

- 1 J. Cizek and J. Matejicek, *J Therm Spray Tech*, 27(8), 1251-1279 (2018).
- 2 B. H. Robert, *Journal of Thermal Spray Technology*, 25, 827-850 (2016).
- 3 V.I. Kalita, A.I. Mamaev, V.A. Mamaeva, D.A. Melanin, D.I. Komlev, A.G. Gnedovets, V.V. Novochadov, V.S. Komlev and A.A. Radyuk, *Inorg Mater Appl Res*, 7(3), 376-387 (2016).
- 4 B. Fotovvati, N. Namdari and A. Dehghanghadikolaie, *J Manuf Mater Process*, 3(1), 1-22 (2019).
- 5 J.W. Nicholson, *Prosthesis*, 2, 100-116 (2020).
- 6 W. Liu, S. Liu and L. Wang, *Coatings*, 9, 249 (2019).
- 7 D. Apostu, O. Lucaciu, G.D.O. Lucaciu, B. Crisan, L. Crisan, M. Baciut, F. Onisor, G. Baciut, R.S. Câmpian and S. Bran, *Drug Metab. Rev.*, 49, 92-104 (2017).
- 8 N. Eliaz, *Materials*, 12 (3), 407 (2019).
- 9 N.J. Hallab and Jacobs J.J., *Orthopedic Applications*. [In] *Biomaterials Science*, B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen [ed.] (Academic Press, San Diego, 2013), 841-882 p.
- 10 L. Kunčická, R. Kocich R. and T.C. Lowe, *Prog Mater Sci*, 88, 232-280 (2017).
- 11 M.V. Tumilovich, V.V. Savich and A.I. Shelukhina, *Doklady BGUIR* 7(101), 115-119 (2016).
- 12 F. Matassi, A. Botti, L. Sirleo, C. Carulli and M. Innocenti, *Clin. Cases Miner. Bone Metab.*, 10(2), 111-115 (2013).
- 13 A. Civantos, C. Dominguez, R.J. Pino, G. Setti, J.J. Pavon, E. Martinez-Campos, F.J.G. Garcia, J.A. Rodriguez, J.P. Allain and Y. Torres, *Surf Coat Technol*, 368, 162-174 (2019).
- 14 D. Alontseva, E. Ghassemieh, S. Voinarovych, O. Kyslytsia, Polovetski, N. Prokhorenkova and A.T. Kadyroldina, *Johnson Matthey Technol Rev*, 64(2), 180-191 (2020).
- 15 S. Voinarovych, O. Kyslytsia, Ie.K. Kuznych-Ianchuk, O. Masiuchok, S. Kaliuzhnyi, D. Teodossiev, V. Petkov, R. Valov, Al. Alexiev and V. Dyakova, *Series on Biomechanics*, 31 (4), 27-33 (2017).
- 16 D.L. Alontseva, A.R. Khozhanov, S. Voinarovich, O. Kyslytsia, N.V. Prokhorenkova, A.B. Sadibekov, S. Kalyuzhny and A.L. Krasavin, *7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Tomsk, 14-26 September, 2020)*, 817 – 821 p.
- 17 ASTM F136-13(2013) Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- 18 R.C. Tucker, *ASM Handbook, Volume 5A: Thermal Spray Technology*, (ASM International, 2013).
- 19 D.L. Alontseva, M.B. Abilev, A.M. Zhilkashinova, S.G. Voinarovych, O. Kyslytsia, E. Ghassemieh, A. Russakova and L. Łatka, *Adv. in Mater. Science*, 18(3) (57), 79-94 (2018).
- 20 ASTM E2109-01(2014) Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- 21 L.Kh. Baldayeva, *Gazotermicheskoe napyleniye: uchebnoe posobiye (Izd-vo: Market DS, 2007)* 344 p. (in Russ)
- 22 M. Szala, L. Łatka, M. Awtoniuk, M. Winnicki and M. Michalak, *Processes*, 8, 1544 (2020).
- 23 L. Łatka, L. Pawłowski, M. Winnicki, P. Sokołowski, A. Małachowska and S. Kozerski, *Applied Sciences*, 10(15), 5153 (2020).
- 24 I.P. Gulyaev, *Vizualizaciya gazodinamicheskoi struktury plazmennyh potokov napyritel'nogo plazmatrona "PNK-50" tenevym metodom*, *Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta*, 4 (51), 61-68 (2018).
- 25 D. L. Alontseva, E. Ghassemieh, A.L. Krasavin, G.K. Shadrin, A.T. Kussaiyn-Murat and A.T. Kadyroldina, *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*, 9 (2), 280-286 (2020).
- 26 V.I. Kalita, D.A. Malanin, A.I. Mamaev, V.A. Mamaeva, V.V. Novochadov, D.I. Komlev, V.S. Komlev and A.A. Radyuk, *Materialia*, 15 (2021).