

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕКСТУРУ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГИДРОКСИАПАТИТА

Ю. С. БОРИСОВ, А. Л. БОРИСОВА, доктора техн. наук, А. Ю. ТУНИК, канд. техн. наук,
М. В. КАРПЕЦ, канд. физ.-мат. наук,
С. Г. ВОЙНАРОВИЧ, А. Н. КИСЛИЦА, Е. К. КУЗЬМИЧ-ЯНЧУК, инженеры
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Покрyтия из гидроксипатита (ГА) наносили на подложку из титанового сплава способом микроплазменного напыления (МПН). Для изучения связи между параметрами МПН (сила тока, расход плазмообразующего газа, дистанция напыления и расход порошка) и характеристиками ГА покрытий (микроструктура, морфология, содержание кристаллической и аморфной фаз, текстура) применялся метод факторного эксперимента с дробными репликами. Рассчитано также влияние толщины покрытия и последующей термообработки напыленного слоя на фазовый состав и текстуру покрытий. Результаты демонстрируют наличие особенностей процесса формирования покрытий в условиях процесса МПН.

Ключевые слова: микроплазменное напыление, гидроксипатит, параметры режима, свойства покрытий, текстура, исследование, регрессионный анализ

Покрyтия из гидроксипатита (ГА) на металлических имплантатах обеспечивают тройной положительный эффект: увеличение скорости формирования костной ткани; способность образовывать связи с костью (остеоинтеграция) и снижение загрязнения продуктами коррозии металла. Плазменные покрытия, занимающие важное место среди предлагаемых решений, имеют ряд недостатков, которые связаны с высокой температурой плазменной струи и несоответствием коэффициентов термического расширения металла и гидроксипатитовой керамики. Кроме того, интенсивный нагрев частиц ГА в плазменной струе и их мгновенное охлаждение на подложке делает возможным, с одной стороны, формирование аморфной фазы (АФ) в структуре покрытия, с другой стороны, перечень ГА в плазменной струе создает возможность его разложения с образованием оксигидроксипатита и оксипатита (ОА), образования кальцийдефицитного гидроксипатита и фазовый переход ГА в трикальцийфосфат (ТКФ), тетракальцийфосфат или даже в токсичный СаО [1–3]. Эти фазы менее стойки к резорбции, чем стехиометрический ГА, что приводит к изменениям в процессе остеоинтеграции. В то же время известно, что ГА покрытия, содержащие АФ, имеют более высокие механические свойства по сравнению с полностью кристаллическими покрытиями. В связи с этим оптимальный фазовый состав и структура ГА покрытий, которые обеспечили бы сочетание биологической совмести-

мости и хороших механических свойств, являются предметом обсуждения. С одной стороны, требуется максимально возможная кристаллическость ГА, с другой — необходимо оставлять некоторое (до 15 %) количество АФ, благодаря растворению которой ускоряется фиксация имплантата и рост кости. Однако в обоих случаях необходимо обеспечить возможность контроля структуры и состава ГА покрытий путем регулирования параметров процесса нанесения. Некоторые работы в этой области посвящены расчету влияния различных параметров плазменного напыления на характеристики ГА покрытий, в частности, фазовый состав. Проанализировано также влияние таких параметров, как мощность плазмотрона и дистанция напыления [4–6], состав плазмообразующего газа, расход транспортирующего газа и положение точки внесения порошка [7]. Представляется правильным применять к такому анализу подход, при котором объектом анализа выбирается частица ГА, в процессе плавления которой в поперечном сечении выделяют три зоны: нерасплавленное ядро, расплав стехиометрического ГА и внешний слой с наибольшим уровнем нагрева, содержащий дегидроксилированный ГА и продукты его разложения [2, 4, 8]. Структура и свойства сформированных покрытий зависят от соотношения размеров этих зон, которые в свою очередь зависят от условий нагрева движущейся частицы и условий охлаждения при нанесении на основу. Нагрев частиц при плазменном напылении происходит в условиях нестационарной теплопроводности. Динамика нагрева и распределение температурных полей внутри частицы зависит от критериев Био и Фурье. Важную роль в данном случае



играет коэффициент теплопереноса от газа к поверхности частицы, связанный с теплопроводностью газа. Повышение последней приводит к увеличению температурного градиента внутри частицы и быстрому перегреву ее поверхности. Это явление может наблюдаться при использовании в качестве плазмообразующего газа смесей аргона, водорода или гелия, которые широко применяются при нанесении ГА покрытий. Отрицательный эффект, проявляющийся при увеличении количества водорода в смеси, был экспериментально доказан в работе [7].

Расчетно-теоретический анализ формирования аморфной структуры в условиях газотермического напыления позволил установить основные факторы, влияющие на этот процесс [9]. Прежде всего это толщина, температура и теплофизические характеристики как охлажденного сплета, так и подложки, на которую он наносился, а также свойства газовой струи, выраженные в термическом влиянии на систему «сплет-основа».

Еще одной характеристикой ГА, определяющей его биологическую активность и механические свойства, является текстура структуры. Известно, что ионы Ca^{2+} значительно легче перемещаются вдоль оси c , чем по нормали к ней. Это связано с высокой вероятностью образования дефектов в колоннах Ca^{2+} [10]. Возможность появления текстуры в ГА покрытии вдоль оси c была зафиксирована в условиях напыления высокочастотной плазмой [11, 12].

Задачей данной работы было исследование влияния различных параметров микроплазменного напыления (МПН) на характеристики покрытий из ГА, а также определение эффективности влияния на свойства покрытий такого средства управления фазовым составом, как термическая обработка нанесенного покрытия.

Экспериментальные данные были получены с помощью метода планирования эксперимента. Было рассмотрено влияние различных параметров как на фазовый состав покрытия, так и на возможность получения в нем текстуры.

Методика эксперимента. В качестве напыляемого материала использовали порошок ГА фракцией 50...80 мкм, имеющий осколочную форму с большим различием размеров по осям частиц. Фракция характеризуется текучестью в пределах 120...124 с/50 г, насышной плотностью 1,07 г/см³ и плотностью частиц 2,995 г/см³. Фазовый состав порошка представляет собой полностью кристаллический $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, СаР-1,67.

Дифрактометрию исходных порошков и покрытий осуществляли с использованием дифрактометра «ДРОН-УМ1» в монохроматическом CuK_α -излучении пошаговым сканированием (35 кВ, 35 мА, время экспозиции в точке 7 с, шаг 0,05°). В качестве монохроматора использовали

графитовый монокристалл, установленный на дифрагированном пучке. Во время съемки образец вращался вокруг нормали к поверхности покрытия. Обычный метод определения фазового состава и кристалличности ГА покрытий, заключающийся в анализе рентгеновских дифракционных пиков, которые расположены в диапазоне углов $2\theta = 25...40^\circ$ [4, 13], не подходит для текстурированных покрытий. В этом случае значительное количество рентгеновских дифракционных пиков может располагаться также на углах $2\theta = 37...65^\circ$, поэтому данные дифрактометрических измерений (предполагая наличие текстуры в большинстве покрытий) были обработаны с использованием программ «PowderCell 2.4» для обеспечения полнопрофильного анализа рентгеновского спектра смеси поликристаллических фазовых компонентов. Текстуру рассматривали с использованием модели Марча-Долласа, а профили дифракционных максимумов аппроксимировали функцией псевдоФойгхта. Количество АФ определяли с помощью комплекса программ «GSAS». Морфологию и химический состав микроплазменных покрытий из ГА исследовали путем нанесения тонкого слоя углерода на их поверхность с помощью вакуумного метода. Исследования проводили на микроскопе «Самебах» SX-50 фирмы «Самеса». Влияние толщины ГА покрытия на фазовый состав и текстуру оценивали с помощью анализа покрытий различной толщины и послойного рентгеновского контроля (шаг 50 мкм).

Для нанесения ГА покрытий использовали систему МПН MPS-004 с плазмотроном MP-03 [14, 15].

Планирование эксперимента и регрессионный анализ процесса МПН покрытий из ГА. Нанесение покрытий с помощью процесса газотермического напыления подпадает под категорию многофакторных. Количество факторов, которые влияют на свойства покрытия, достигает 60 и более. Поэтому в настоящее время наиболее приемлемым путем анализа многочисленных взаимовлияний между параметрами газотермического напыления и свойствами покрытий является использование статистических методов планирования эксперимента. План эксперимента по МПН был разработан с целью оценки влияния различных параметров процесса на ключевые характеристики ГА покрытий (кристалличность, содержание β -ТКФ и СаО, текстура и т. д.). Использовали метод факторного эксперимента с дробными репликами (2^{4-1}). В качестве варьируемых параметров выбирали силу тока I (А), расход плазмообразующего газа $V_{\text{пл}}$ (л/мин), дистанцию напыления h (мм) и расход порошка G_n (г/мин). Условия проведения эксперимента по МПН представлены в табл. 1.

Результаты рентгенофазового анализа состава, коэффициента текстуры, параметров решетки (a ,

с) и объема элементарной ячейки V приведены в табл. 2.

Следует обратить внимание на изменения параметров решетки в покрытиях по сравнению с начальным порошком. Параметр a уменьшается с 0,9418 до 0,9386...0,9403, параметр c увеличивается с 0,6881 до 0,6883...0,6888; объем элементарной ячейки решетки уменьшается с 0,5286 до 0,5252...0,5273. Эти результаты соответствуют данным, полученным при напылении ГА покрытий методом HVOF [2], и свидетельствуют об отсутствии в покрытии ОА, образование которого характеризуется значительным уменьшением параметра a .

Были определены линейные регрессионные модели для всех характеристик покрытий (ГА, β -ТКФ, АФ и t). Для вычисления этих характеристик получены следующие уравнения регрессии:

$$ГА = 97,75 + 0,15I + 0,5V_{n,r} - 0,063h - 3,75G_{n,r}$$

$$\beta\text{-ТКФ} = 1,62 + 0,025I - 1,25V_{n,r} + 0,016h + 0,94G_{n,r}$$

$$АФ = 0,625 - 0,18I + 0,75V_{n,r} + 0,047h + 2,81G_{n,r}$$

$$t = 0,73 - 0,022I + 0,232V_{n,r} + 0,026h + 0,34G_{n,r}$$

Сравнение расчетных и экспериментальных результатов, полученных на образце № 9, имеет следующий вид (соответственно числитель — эксперимент, знаменатель — расчет): ГА, % — 90/94; β -ТКФ, % — 6/3,4; АФ, % — 4/2,6; t — 0,74/0,76.

Результаты и обсуждение. Анализ топографии поверхности и микроструктуры покрытий позволяет разделить их на три группы в соответствии с их характеристиками и условиями напыления. В случае морфологии поверхности покрытия — это поверхность, состоящая из практически полностью расплавленных и деформированных частиц (опыты № 3, 4, 9); поверхность с наличием затвердевших сферических частиц на подложке из расплавленных и деформированных частиц — опыты № 1, 2, 5, 6, 8; поверхность, состоящая из конгломератов затвердевших сферических частиц — опыт № 7. Микроструктура и морфология покрытий, относящихся к этим группам, представлены на рис. 1.

Первая и вторая группы содержат одинаковые количества ГА (соответственно 92...96 и 93...98%). Содержания β -ТКФ и особенно АФ отличны. Основное отличие наблюдается в коэффициенте текстуры (первая группа 0,48...0,61; вторая — в основном 1).

Рентгенограммы покрытий, полученных на режимах № 2-4, показывают наличие текстуры (пики в диапазоне углов $2\theta = 37...65^\circ$, рис. 2.) Это означает, что существует отличие в охлаждении

Таблица 1. Режимы микроплазменного напыления

№ опыта	I , А	$V_{n,r}$, л/мин	h , мм	$G_{n,r}$, г/мин
1	45	2	160	1,2
2	45	2	80	0,4
3	45	1	160	0,4
4	45	1	80	1,2
5	35	2	160	0,4
6	35	2	80	1,2
7	35	1	160	1,2
8	35	1	80	0,4
9	40	1,5	120	0,8

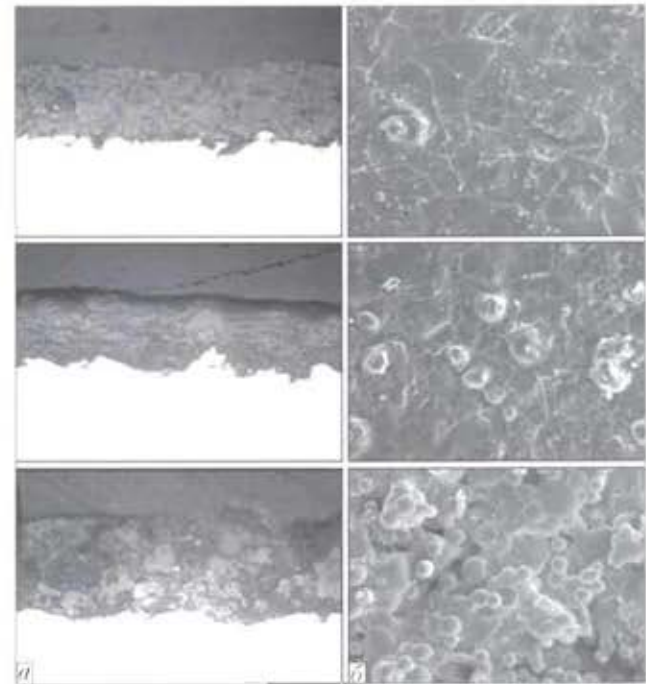


Рис. 1. Микроструктура (а, $\times 200$) и морфология (б, $\times 400$) ГА покрытий, относящихся к разным группам: сверху вниз — образцы № 4, 2, 7

Таблица 2. Характеристики микроплазменных ГА покрытий

№ образца по матрице	Фазовый состав*, мас. %			Коэффициент текстуры t	Параметры элементарной ячейки		
	ГА	β -ТКФ	АФ		a , нм	c , нм	V , нм ³
Порошок	100	0	0	1	0,9418	0,6881	0,5286
1	92	3	5	1	0,9403	0,6887	0,5273
2	98	2	0	0,53	0,9400	0,6876	0,5262
3	93	5	2	0,48	0,9386	0,6885	0,5252
4	96	4	0	0,61	0,9393	0,6884	0,5259
5	93	3	4	1	0,9400	0,6888	0,5271
6	94	3	3	1	0,9400	0,6881	0,5265
7	88	5	7	1	0,9394	0,6886	0,5262
8	98	2	0	0,69	0,9395	0,6883	0,5262
9	90	6	4	0,74	0,9395	0,6886	0,5263

* Содержание СаО во всех образцах отсутствовало.



напыленных слоев между этими двумя группами. Благодаря замедлению процесса кристаллизации, уменьшение скорости охлаждения способствует формированию текстуры. Очевидно, что основной причиной появления последней в микроплазменных ГА покрытиях является относительно низкая кинетическая энергия напыляемых частиц (в условиях МПН скорость частиц составляет 50...60 м/с) и получение из ГА частиц сплетов большой толщины. Это согласуется с результатами, полученными при высокочастотном плазменном напылении ГА покрытий, когда скорость частиц также была незначительна и в результате получены слои с ориентацией ГА структуры по оси c [11, 12].

Высокая степень кристалличности и низкое содержание β -ТКФ в микроплазменных ГА покрытиях является результатом особенностей тепловых процессов, протекающих в данных условиях. Уменьшение теплопроводности плазмообразующего газа в связи с применением чистого аргона вместо смесей $Ar + N_2$, $Ar + He$ обеспечивает уменьшение температурного градиента в частицах ГА в период их нагрева в плазме. Это позволяет уменьшить перегрев верхнего слоя частиц и подавить процесс потери $[OH^-]$ и разложения ГА.

Анализ уравнений регрессии позволил оценить влияние каждого параметра и определить их роль в формировании комплекса характеристик ГА покрытий. Влияние оценивали как результат активности параметра в условиях двух различных процессов: нагрева и ускорения частиц во время их полета в струе плазмы; деформации и охлаждения частиц на поверхности подложки. Наиболее активным параметром является дистанция напыления h , возрастание которой ведет, с одной стороны, к увеличению времени пребывания частиц в плазменной струе и развитию процесса разложения ГА (ГА уменьшается, β -ТКФ увеличивается), а с другой — к понижению температуры подложки и увеличению скорости охлаждения частиц (АФ и коэффициент текстуры увеличиваются).

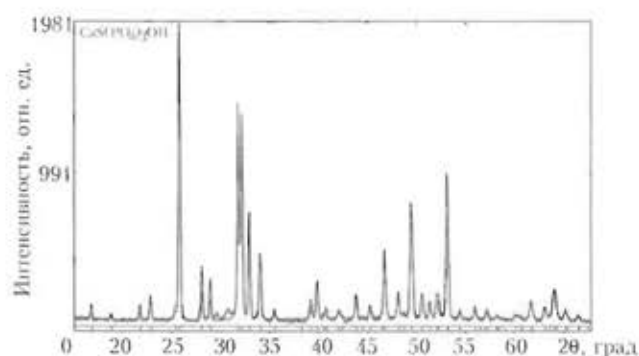


Рис. 2. Рентгенограмма текстурированного микроплазменного покрытия (опыт № 2, ГА/ β -ТКФ/АФ 98/2/0, $t = 0,53$)

Повышение силы тока I приводит к более интенсивному нагреву и расплавлению частиц, что ведет к частичному разложению ГА (β -ТКФ увеличивается). Однако затем горячие частицы и тепло от плазменной струи увеличивают температуру подложки, уменьшая тем самым скорость охлаждения частиц, и как результат содержание АФ и коэффициент текстуры уменьшаются и ГА увеличивается (вероятно, в результате кристаллизации АФ [4]).

Расход плазмообразующего газа влияет на температуру и скорость плазменной струи. Поэтому увеличение его расхода ведет к уменьшению температуры плазменной струи и частиц, сокращению времени нагрева частиц и подавлению процесса разложения ГА (ГА увеличивается, β -ТКФ уменьшается). Однако по этой причине температура подложки уменьшается, что способствует аморфизации структуры покрытия (АФ и коэффициент текстуры увеличиваются).

Расход порошка оказывает комплексное влияние на процесс МПН. В условиях последнего плотность порошка в газовом потоке выше, чем при традиционном плазменном напылении, так как диаметр плазменной струи составляет 2...3 мм, размер пятна напыления 3...6 мм. Это означает, что загрузка пятна напыления частицами ГА составляет 4...10 г/(мин·см²), тогда как для традиционного плазменного напыления — 2...3 г/(мин·см²). Объемная концентрация частиц ГА в микроплазменной струе в этих условиях достигает ($10^3 \dots 10^4$) см³/см³, что может спровоцировать возможность многочисленных столкновений между частицами и, снизив скорость продвижения, увеличить время их нахождения в струе. Это обуславливает схожесть влияния этого параметра с влиянием дистанции напыления (ГА уменьшается, β -ТКФ, АФ и коэффициент текстуры увеличиваются), однако этот факт требует дальнейшего исследования. В целом необходимо отметить, что нагрев частицы при МПН происходит в условиях снижения температурного градиента в частицах ГА. Это позволяет уменьшить перегрев верхнего слоя частиц и подавить процесс потери $[OH^-]$ и разложения ГА, что обеспечивает получение ГА покрытий с высокой степенью кристалличности. Медленное охлаждение частиц при охлаждении на подложке способствует формированию текстуры в нанесенных ГА покрытиях.

Влияние толщины напыленного слоя на фазовый состав и текстуру микроплазменных ГА покрытий. Проведены дифрактометрические исследования покрытий из ГА различной толщины (от 80 до 360 мкм), полученные при следующих параметрах процесса: $I = 45$ А, $U = 28$ В, $V_{пл.г} = 2$ л/мин, $G_{п.г} = 1,2$ г/мин, $h = 100$ мм, а также послойный дифрактометрический анализ покры-

Таблица 3. Характеристика фазового состава и параметры решетки ГА покрытий после термообработки

№ образца	Температура, °С	Фазовый состав, мас. %			Коэффициент текстуры t	Параметры элементарной ячейки		
		ГА	β -ТКФ	АФ		a , нм	c , нм	V , нм ³
Порошок	—	99	0	0	1	0,9941	0,6875	0,5275
1	20	44	21	35	0,77	0,93803	0,6896	0,5254
1	600	89	7	4	0,77	0,9404	0,6893	0,5280
1	700	86	9	5	0,82	0,9404	0,6893	0,5280
2	20	95	5	0	0,45	0,9375	0,6899	0,5251
2	600	95	5	0	0,44	0,9393	0,6902	0,5274
2	700	95	5	0	0,45	0,9392	0,6901	0,5273
3	20	74	11	15	1	0,9379	0,6896	0,5254
3	600	96	4	0	0,92	0,9402	0,6898	0,5281
3	700	96	4	0	0,93	0,9404	0,6902	0,5286

тия толщиной 360 мкм с последующей сошлифовкой слоев. Анализ результатов дифрактометрии позволяет сделать вывод, что фазовый состав напыленных покрытий и их текстура зависят от толщины напыленного слоя. Так, в покрытиях толщиной до 100 мкм текстура либо отсутствует, либо незначительная ($t \sim 0,9$), содержание АФ составляет 7...9 мас. %. При толщине покрытия более 100 мкм коэффициент текстуры уменьшается до 0,7, а содержание АФ — до 4...5 мас. %. В покрытии толщиной 360 мкм степень текстуры также возрастает ($t = 0,34$), а количество АФ уменьшается до 2 мас. %. Отмеченная тенденция влияния толщины покрытия на текстуру и количество АФ отчетливо проявляется при послойном анализе покрытия. Так, увеличение толщины с 50 до 360 мкм демонстрирует стабильное возрастание степени текстуры с уменьшением коэффициента текстуры с 0,72 до 0,34 (рис. 3).

Характерно, что эта зависимость сохраняется с увеличением толщины до 200 мкм. В дальнейшем степень текстуры, количество АФ и фазовый состав остаются на том же уровне.

Влияние термической обработки на фазовый состав микроплазменных ГА покрытий. Изучено влияние изотермического отжига на процесс превращения β -ТКФ в ГА и кристаллизацию АФ. Отжиг проводили в атмосфере аргона при температуре 600 и 700 °С в течение двух часов. С одной стороны, эти температуры принадлежат области стабильного существования фазы ГА; с другой — они захватывают температуру начала кристаллизации аморфных составляющих ГА (~ 630 °С).

Для исследования были выбраны микроплазменные покрытия из ГА трех составов: 1 — с высоким количеством АФ (примерно 35 мас. %) и β -ТКФ (примерно 21 мас. %); 2 — без АФ и с небольшим количеством β -ТКФ (примерно 5 мас. %) и 3 — промежуточный вариант — 18 мас. % β -ТКФ и 15 мас. % АФ.

Коэффициент текстуры ГА составил 0,77, 0,445 и 1 соответственно для покрытий 1–3. Анализ результатов, представленных в табл. 3, показал, что вследствие изотермического отжига содержание АФ и β -ТКФ уменьшилось в образцах № 1 и 3, количество ГА фазы соответственно возросло. АФ в образце № 3 (15 мас. % общего состава) полностью трансформировалась в кристаллический ГА, а количество β -ТКФ уменьшилось до 4 мас. % (более чем в 2,5 раза). Этот процесс сопровождается формированием текстуры ($t = 0,92$). В образце № 1 с высоким содержанием АФ (35 мас. %) процесс кристаллизации не был завершен (остаточное содержание АФ около 5 мас. %), количество β -ТКФ фазы уменьшилось в 2,3...3 раза.

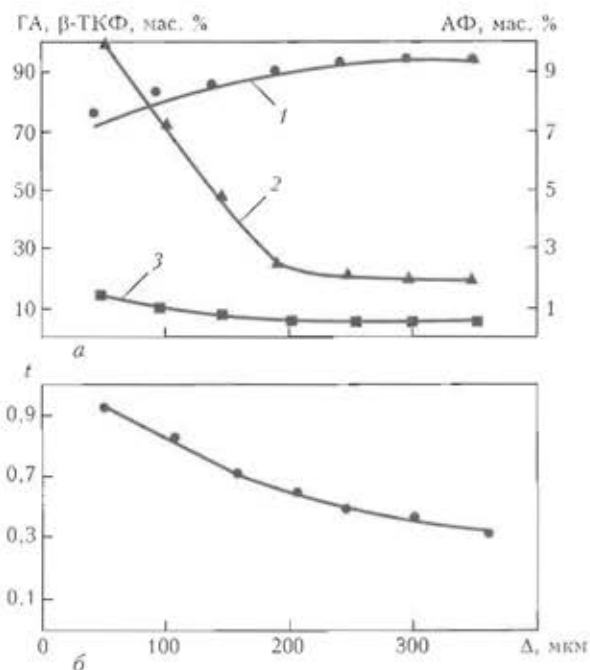


Рис. 3. Изменение фазового состава (а) и текстуры (б) по толщине Δ ГА покрытия: 1 — ГА; 2 — АФ; 3 — β -ТКФ



В процессе термической обработки в образце № 2 с большой степенью текстуры ($t = 0,45$), незначительным количеством β -ТКФ (примерно 5 мас. %) и не содержащем АФ изменения не обнаружены. Параметры решетки и объем элементарной ячейки после отжига увеличиваются, поэтому степень текстуры сохраняется в текстурированных покрытиях при превращении β -ТКФ в ГА. Если начальное покрытие не текстурировано, то отжиг сопровождается формированием текстуры и преобразованием β -ТКФ в ГА.

В заключение можно отметить, что корреляционные соотношения между параметрами уравнения регрессии позволяют найти пути для контроля структуры и фазового состава ГА в условиях МПН путем

увеличения силы тока и дистанции напыления, что ведет к возрастанию кристаллической фазы ГА и к уменьшению степени аморфизации;

увеличения силы тока, дистанции напыления, расхода плазмообразующего газа и порошка, что способствует появлению текстуры;

увеличения расхода плазмообразующего газа, уменьшения дистанции напыления и расхода порошка, что способствует снижению в покрытиях содержания β -ТКФ.

Исследование влияния толщины покрытий на их фазовый состав и текстуру позволило установить, что количество АФ и β -ТКФ увеличивается при уменьшении толщины ГА покрытия ниже 200 мкм. При этом коэффициент текстуры оказывается более чувствителен к толщине покрытия и постоянно возрастает по направлению от поверхности покрытия к подложке, особенно интенсивно при толщине менее 200 мкм.

Термическая обработка ГА покрытий при 600...700 °С приводит к частичному превращению β -ТКФ и АФ в ГА, при этом коэффициент текстуры не изменяется (остается таким же, как и в напыленном покрытии). В то же время, если в исходном покрытии текстура не сформировалась, то она образуется при термической обработке.

Coatings of hydroxyapatite (HA) were deposited on a substrate of a titanium alloy using the technology of microplasma spraying (MPS). The method of factorial experiment with fractional replicates was used to study the connection between MPS parameters (current, plasma gas consumption, spraying distance and powder flow rate) and characteristics of HA coatings (microstructure, morphology, content of the crystalline and amorphous phase, texture). The influence of coating thickness and subsequent heat treatment of the spray-deposited layer on the coating composition and texture was also calculated. The results demonstrate the presence of special features of the process of coating formation under the conditions of microplasma spraying.

1. *In vivo* evaluation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings having different crystallinity / W. Xue, Sh. Tao, X. Liu et al. // *Biomaterials*. — 2004. — 25. — P. 415–421.
2. Fernandez J., Guilemany J. M., Gaona M. High crystallinity degree hydroxyapatite coatings using HVOF spraying // *Thermal spray connects: explore its surfacing potential*, 2–4 May, 2005. — Basel: ASM International, 2005. — P. 1219–1224.
3. Khor K. A., Li H., Cheang P. Significance of melt-fraction in HVOF sprayed hydroxyapatite particles, splats and coatings // *Biomaterials*. — 2004. — 25. — P. 1177–1186.
4. Sun L., Berndt C. C., Gross K. A. Phase formation mechanisms in plasma sprayed hydroxyapatite coatings // *Thermal spray connects: explore its surfacing potential*, 2–4 May, 2005. — Basel: ASM International, 2005. — P. 563–568.
5. Oh K. T., Park Y. S. Plasma-sprayed coating of hydroxyapatite on super austenitic stainless steels // *Surf. Coat. Technol.* — 1998. — № 110. — P. 4–12.
6. Effects of spraying parameters on phase formation and distribution in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings / L. Sun, C. C. Berndt, R. S. Lima et al. // *Thermal spray surface engineering via applied research*, 8–11 May, 2000, Montreal, Canada: ASM International, 2000. — P. 803–811.
7. Dyshlovenko S., Pawlowski L., Roussel P. Experimental investigation of influence of plasma spraying operational parameters on properties of hydroxyapatite // *Thermal spray connects: explore its surfacing potential*, 2–4 May, 2005. — Basel: ASM International, 2005. — P. 726–731.
8. Pawlowski L. Thick laser coatings: A review // *Thermal Spray Technol.* — 1999. — 8. № 2. — P. 279–295.
9. Борисов Ю. С., Коржик В. Н. Аморфные газотермические покрытия. Теория и практика (Обзор) // *Автомат. сварка*. — 1995. — № 4. — С. 3–11.
10. Канаева Т. Неорганические фосфатные материалы. — Киев: Наук. думка, 1998. — 297 с.
11. Inagasaki M., Yokogawa Y., Kameyama T. Formation of highly oriented hydroxyapatite in hydroxyapatite/titanium composite coating by radiofrequency thermal plasma spraying // *J. Materials Sci.: J. Mater. Med.* — 2003. — № 4. — P. 919–922.
12. Bouyer E., Gitzhofer F., Boulos M. I. Induction plasma spraying of hydroxyapatite // *Thermal spray science & technology*, 11–15 Sept., 1995. — Houston: ASM International, 1995. — P. 339–344.
13. Microplasma spraying / K. Yushchenko, Yu. Borisov, Yu. Pereverzev et al. // *Thermal spray: meeting the challenges of the 21st century*, 25–29 May, 1998. — Nice, France: ASM International, 1998. — 2. — P. 1461–1467.
14. Исследование биокерамических покрытий, полученных методом микроплазменного напыления / Г. Вольке, Ю. С. Борисов, С. Г. Войнарович и др. // *Автомат. сварка*. — 2002. — № 9. — С. 6–8.
15. HVOF spraying of nanostructured hydroxyapatite for biomedical applications / R. S. Lima, K. A. Khor, H. Li et al. // *Mater. Sci. and Eng.* — A. — 2005. — 96. — P. 181–187.

Поступила в редакцию 24.10.2007