

**УДК 666.213**

**О.В. САВВОВА**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП», Харків,  
**Г.М. ШАДРИНА**, асп., НТУ «ХП», Харків

### **ОСОБЛИВОСТІ ПІДГОТОВКИ ПОВЕРХНІ МЕТАЛУ ПРИ ОТРИМАННІ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ ПО ТИТАНУ ДЛЯ КІСТКОВОГО ЕНДОПРОТЕЗУВАННЯ**

В статті досліджено особливості та встановлено ефективний спосіб підготовки поверхні титанових сплавів типу OT4-1 і VT5 при отриманні на них якісного біосумісного покриття з заданим комплексом медико-біологічних, хімічних, механічних та технологічних властивостей.

В статье исследованы особенности и установлен эффективный способ подготовки поверхности титановых сплавов типа OT4-1 и VT5 при получении на них биосовместимого покрытия с заданным комплексом медико-биологических, химических, механических и технологических свойств.

The article studies characteristics and establishes an effective way to prepare the surface of titanium alloys types OT4-1 and VT5 to continue to receive on them biocompatible coating with a predetermined set of medical-biological, chemical, mechanical and technological properties.

**Вступ.** Використання титану та його сплавів у ортопедії та травматології відомо давно і обумовлено достатньо високою біосумісністю сплавів даного металу. Біологічна сумісність титанових сплавів пов'язана зі здатністю їх утворювати на своїй поверхні тонкий, міцний, абсолютно біоінертний оксидний шар, який обмежує вихід вільних іонів металу в навколишні тканини, чим запобігає алергічним і запальним реакціям імплантату на організму [1]. Технологічність використання титану в кістковому ендопротезуванні пов'язана з відповідністю його властивостей до властивостей, які пред'являються до матеріалів імплантатів: легкість, стійкість до корозії, низький модуль пружності та щільність, а також висока питома міцність [2, 3]. Однак, незважаючи на суттєві переваги використання титану та його сплавів, існує проблема довготривалого використання титанових імплантатів, які піддаються циклічним навантаженням. Проблема нездатності титану утворювати хімічні зв'язки з живою кісткою намагаються вирішувати різними способами: застосуванням пористих металевих імплантатів; композиційних матеріалів з використанням металу, полімерів, скла, кераміки та ін. та біосумісних покриттів [4].

На сьогоднішній день при одержанні кісткових імплантатів найбільш перспективними є біосумісні керамічні та склокристалічні покриття по титану на основі фосфатів кальцію з визначеним співвідношенням  $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$  [5]. Поряд з забезпеченням біоактивності важливою умовою отримання якісного імплантанту є наявність міцного шару зчеплення, що забезпечується наявністю адгезії склопокриття до титану. Міцність зчеплення з металом багато в чому залежить не лише від складу скла, але і від підготовки поверхні металу [6, 7].

Особливості протікання процесів формування склокристалічного покриття по титану відрізняються від тих, які перебігають при емалюванні сталі. Обумовлено це високою хімічною активністю титану та схильністю його до газопоглинання. Підготовка поверхні титану і його сплавів перед нанесенням склопокриттів полягає перш за все у видаленні з поверхні шару, забрудненого елементами впровадження (киснем, воднем, азотом) та реалізується різними способами [6]. За даними Литвинової Е.І. змочування емалевим розплавом залежить від обробки поверхні і воно є незадовільним при знежиренні бензином, задовільним при обробці у содовому розчині та високим при механічній і піскоструменевій обробці [8].

Метою даної роботи є дослідження особливостей підготовки поверхні титанових сплавів при отриманні на них апатитових склокристалічних покриттів для кісткового ендопротезування.

**Методика експерименту.** Для досягнення вказаної мети було обрано наступні способи обробки поверхні перед нанесенням склопокриттів на титанові сплави ОТ4-1 та ВТ5 [6, 8, 9].

Таблиця 1 . Методи підготовки поверхні титанових сплавів

№ способу	Метод підготовки поверхні	1-ша стадія травлення			2-га стадія промивка
		Склад розчину	Температура ванни, °С	Час витримки у розчині	
1	травлення	180 мл/л НСІ ( $\rho=1,19$ ); 50 г/л NaF	20	3 – 5хв.	
2		20% HNO <sub>3</sub>	20	48 годин	
3	механічна обробка + травлення або знежирення	1-ша стадія механічна обробка	2-га стадія		3-тя стадія
			попереднє знежирення в ацетоні, 5 хв. + наступне травлення в розчині		промивка
			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ( $\rho=1,3$ г/см <sup>3</sup> )	40 ± 5	
4		30 – 50 г/л Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60-80	30 хв.	промивка
5	механічна обробка	піскоструменева обробка електрокорундом тиск повітря 2 ат.			

Міцність зчеплення на удар та на згин для дослідних склокристалічних покриттів по титановим сплавам оцінюють в балах за площею відколу покриття від підкладини за відомими українськими та європейськими стандартами для емалевих покриттів по сталі (табл.2) [10 –12].

Таблиця 2.– Класифікація міцності зчеплення емалі на удар та на згин

Оцінка міцності зчеплення, бал			Площа відколу покриття від сталі, %		
ДОСТ 24405 ДОСТ 10798	характеристика	EN 10209	ДОСТ 24405	EN 10209	ДОСТ 10798
1	відсутнє	5	80 – 90	до 90 – 100	80 – 90
2	погане	4	50 – 70	до 80	50 – 60
3	середнє	3	20 – 40	до 50	20 – 30
4	добре	2	10 – 20	до 20	10 – 20
5	відмінне	1	10	до 10 – 0	до 10

### Експериментальна частина

Для дослідження особливостей підготовки поверхні при отриманні склокристалічних покриттів по титану були обрані раніше одержані склокристалічні покриття по сталі АП-7 та АП-10, які характеризуються наявністю кристалічної фази фторапатиту та ТКЛР у межах  $128-130 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> та можуть бути використані у якості біосумісних покриттів по титану. Дані покриття були одержані на основі стекол системи  $R_2O - RO - R_2O_3 - P_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 - F$ , де  $R_2O - Na_2O, K_2O$ ;  $RO - CaO, ZnO$ ;  $R_2O_3 - B_2O_3, Al_2O_3$  з постійним вмістом  $\Sigma SiO_2 + R_2O + Al_2O_3 = 70$  мас. % та змінним вмістом CaO від 12 до 15 мас. %, ZnO 0 – 1 мас. %,  $B_2O_3$  5 – 8 мас. %,  $P_2O_5$  5 – 7 мас. %,  $TiO_2$  0 – 2 мас. %, F 1 – 2 мас.%. Варку модельних стекол здійснювали у корундових тиглях при температурі 1300 – 1350 °С протягом 2 годин. Одержані шлікери наносили поливом на зразки титанових сплавів типу ОТ4-1 та ВТ5, висушували при температурі 80 – 120 °С та випалювали в електричній печі при температурі 800 – 820 °С протягом 3 – 3,5 хвилин.

### Результати та їх обговорення

За результатами проведених досліджень було встановлено, що дослідні покриття по ОТ4-1 та ВТ5 характеризуються міцністю зчеплення в межах від 2 – 5 балів в залежності від методів обробки (табл. 3).

Так, при обробці поверхні титанових сплавів в 20 % розчині  $HNO_3$  (спосіб 2) спостерігалась найнижча міцність зчеплення дослідних склокристалічних покриттів з титановими сплавами (табл. 3), що пов'язано зі слабкою здатністю  $HNO_3$  до травлення поверхні титану.

Таблиця 3. Міцність зчеплення дослідних склокристалічних покриттів по титану за українськими стандартами

Метод підготовки поверхні	Характеристики зразку				Міцність зчеплення, бал	
	Марка сплаву титану	Товщина сплаву титану, мм	Марка покриття	Товщина покриття, мкм	На удар	На згин
1	ОТ4-1	0,5	АП-10	200	4	5
	ВТ5	0,5	АП-10	200	4	5
2	ОТ4-1	0,5	АП-10	200	2	2
	ВТ5	0,5	АП-10	200	2	2
3	ОТ4-1	0,5	АП-10	200	4	5
	ВТ5	0,5	АП-10	200	4	5
4	ОТ4-1	0,5	АП-10	200	3	4
	ВТ5	0,5	АП-10	200	3	4
5	ОТ4-1	0,5	АП-10	200	4	5
	ВТ5	0,5	АП-10	200	4	5
1	ОТ4-1	0,5	АП-7	200	4	5
	ВТ5	0,5	АП-7	200	4	5
2	ОТ4-1	0,5	АП-7	200	2	2
	ВТ5	0,5	АП-7	200	2	2
3	ОТ4-1	0,5	АП-7	200	4	5
	ВТ5	0,5	АП-7	200	4	5
4	ОТ4-1	0,5	АП-7	200	3	4
	ВТ5	0,5	АП-7	200	3	4
5	ОТ4-1	0,5	АП-7	200	4	5
	ВТ5	0,5	АП-7	200	4	5

Найвищою міцністю зчеплення на удар та на згин характеризуються дослідні склокристалічні покриття після хімічного травлення (спосіб 1), механічної обробки з наступним травленням або знежиренням (спосіб 3 та спосіб 4) та піскоструменевою обробки (спосіб 5), що пов'язано з високою кородуючою дією реагентів та утворенням ними розвиненої поверхні при обробці. Однак, недоліком способу 1 є висока токсичність фтористоводородної кислоти, яка утворюється в ході реакції, та має порівняно високі значення парціальних тисків парів при кімнатній температурі. Крім цього, при обробці таким способом на поверхні сплаву формується залишковий шар із фторидів титану нижчої валентності – ді- та трифторида титану, які важкорозчинні і можуть чинити негативний вплив на біоактивне покриття та живий організм в цілому [13].

При обробці очищеної поверхні титанових сплавів за допомогою фосфорної кислоти (спосіб 3) не тільки покращується адгезія покриття до металу, але й відбувається пасивація сплавів внаслідок утворення нерозчинних сполук, котрі протидіють проникненню кисню в метал [6].

Візуальний огляд зразків титанових сплавів з покриттям після ударного навантаження не виявив значного впливу наступного травлення (спосіб 3) або знежирення (спосіб 4), які потребують додаткових операцій після механічної обробки, в порівнянні з піскоструменевою обробкою (спосіб 5). Це свідчить про те, що рельєф поверхні, який утворюється дією електрокорунду, та природна плівка на титанових сплавах, достатні для створення сприятливих умов взаємодії склопокриття з металом та розвитку процесів зчеплення.

**Висновки.** Було досліджено особливості та способи підготовки поверхні титанових сплавів типу OT4-1 та VT5 при отриманні на них апатитового склокристалічного покриття для кісткового ендопротезування. Встановлено, що при одержанні якісного біосумісного покриття по титановим сплавам, найбільш перспективним та ефективним методом з точки зору екологічної безпеки та собівартості кінцевого продукту є піскоструменева обробка.

**Список літератури:** 1. Кулинич Е.А. Разработка стеклокристаллических покрытий, содержащих гидроксипатит / Е.А. Кулинич, Т.А. Хабас, В.И. Верешагин // Стекло и керамика. – 2007. – № 4. – С 34-36. 2. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов / Саркисов П.Д. – М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997. – 218 с. 3. Карлсон К. Биологическая активность стекла и её связь со структурой / К. Карлсон // Физ. и хим. стекла. – 1998. – Т. 24, №3, С. 13–20 4. Kasuga T. Bioactive calcium phosphate invert glass-ceramic coating on B-type Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr alloy / T. Kasuga., M. Nogami // Biomaterials. – 2003. – № 2, С. 283–290. 5. Обзор способов получения гидроксипатитовых покрытий. Xiao Xu-Lan, Chen Zhi-gang // Natur. Sci. – 2002. – 23. С. 34-37. Кит.; рез. англ. 6. Кульментьева В.Б. Обработка поверхности титана перед нанесением стоматологических эмалевых покрытий / В.Б. Кульментьева, С.Е. Порозова // Стекло и керамика. – 2002.– №7. – С. 29-30. 7. Брагина Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий: Учеб. пособие / Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.; под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 483 с. 8. Литвинова Е.И. Металл для эмалирования /Е.И. Литвинова. – М.: «Металлургия», 1964, – 180 с. 9. Грилихес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов / Я.С. Грилихес. – Л.: Машиностроение, 1983. – 101с. 10. Европейский стандарт EN 10209:1996. Холоднокатанный плоский прокат из стали мягких марок для эмалирования. – Введ. 15.06.96. 11. ГОСТ 24405-80. Эмали силикатные (фритты). Технические условия. – М.: Изд-во

стандартов, 1981. – 14 с. **12.** ГОСТ 10798-85 Плиты газовые бытовые. Общие технические условия. – М.: Госстандарт СССР, 1986. – 14 с. **13.** Пат. 2396093 РФ, МПК<sup>6</sup> А61L С25F. Селективный травитель для титана / Гузеева Т. И., Гузеев В. В., Леонова Л. А.; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2009108586/15; заявл. 10.03.2009; опубл. 10.08.2010.

*Поступила в редколлегию 15.02.2012*

## **УДК 663.44**

**М.Л. ТОНЮК**, студ., НТУ «ХП», Харків

**О.О. ВАРАНКІНА**, канд. техн. наук, ст. викл., НТУ «ХП», Харків

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПОЧАТКОВОГО СУСЛА НА УТВОРЕННЯ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ БРОДІННЯ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИСОКОГУСТИННОГО ПИВОВАРІННЯ**

Досліджено технологію високогустинного пивоваріння. Визначено переваги використання сусла високої густини на стадії бродіння. Визначено залежності вмісту побічних продуктів бродіння в пиві від масової частки сухих речовин в початковому суслі.

Исследована технология высокоплотного пивоварения. Определены преимущества использования сусла высокой плотности на стадии брожения. Построены зависимости содержания побочных продуктов брожения в пиве от массовой доли жира в первоначальном сусле.

The high-gravity brewing technology is investigated. The advantages of using high-density wort to the fermentation stage is identified. The dependences of the content of by-products of fermentation in beer from the mass fraction of fat in the original wort is constructed.

**Вступ.** Пиво - це слабоалкогольний пінистий напій, що одержують із пророслих і непророслих зернових культур шляхом спиртового зброджування охмеленого сусла пивними дріжджами. Існує декілька способів виробництва пива. Серед них новим і перспективним способом є технологія високогустинного пивоваріння.

**Постановка проблеми.** Технологія високогустинного пивоваріння має ряд переваг. Перш за все, це підвищення випуску готового продукту без суттєвого збільшення промислових потужностей підприємства, а також використання більш дешевої сировини для підвищення вмісту сухих речовин в суслі – патоки мальтозної – що дозволяє підвищити стійкість продукції [1].

Однак, при використанні мальтозної патоки в якості добавки, яка підвищує густину сусла, виникають технологічні проблеми, що пов'язані із стадією бродіння. Культури дріжджів доводиться розвиватися в суслі з високим вмістом сухих речовин, що обумовлює високий осмотичний тиск, який негативно впливає на дріжджову популяцію. На заключному етапі дріжджі виявляються в середовищі з підвищеною концентрацією етанолу (етанольний стрес) і інших продуктів життєдіяльності [2]. Крім того, при використанні мальтозної патоки виникає дефіцит амінного азоту, який необхідно компенсувати [3].

Також, підвищення температури для інтенсифікації високогустинного бродіння та підвищений вміст сухих речовин у початковому суслі негативно