

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт
Направление подготовки
Кафедра

Неразрушающего контроля
Приборостроение
Точного приборостроения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Тонкая структура наноразмерных биосовместимых покрытий на основе гидроксиапатита, легированного цинком, полученных на титане методом ВЧ-магнетронного распыления

УДК 535.34

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1БМ4Н	Просолов К.А.		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор, зав.лаб. ФНБ	Шаркеев Ю.П.	д.ф-м.н.		

Консультанты:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсоснабжение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Спицын В.В.	к.э.н		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Панин В.Ф.	д.т.н.		

Допустить к защите:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
зав. каф.	Бориков В.Н.	к.т.н.		

Томск 2016 г.

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
P1	Способность совершенствовать и повышать свой интеллектуальный и общекультурный уровень и специальные знания в области математических, естественных, гуманитарных и экономических наук в комплексной инженерной деятельности на основе целостной системы научных знаний об окружающем мире;
P2	Способность адаптироваться к новым ситуациям, переоценивать накопленный опыт, анализировать свои возможности в понимании сущности и значения информации в развитии современного общества, владение основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации; использование для решения коммуникативных задач современных технических средств и информационных технологий <i>в профессиональной области.</i>
P3	Способность использовать на практике умения и навыки в организации исследовательских и проектных работ, в управлении коллективом; эффективно работать индивидуально и в качестве члена команды, демонстрируя навыки руководства отдельными группами исполнителей; в том числе над междисциплинарными проектами, уметь проявлять личную ответственность, приверженность профессиональной этике и нормам ведения профессиональной деятельности.
P4	Способность к самостоятельному обучению новым методам исследования, к изменению научного и научно-производственного профиля своей профессиональной деятельности; разрабатывать самостоятельно техническую документацию; четко излагать и защищать результаты комплексной инженерной деятельности <i>в областях контроля качества продукции предприятий измерительной техники и точного приборостроения;</i> приобретать с помощью информационных технологий и использовать в практической деятельности умения непосредственно не связанных со сферой деятельности.
P5	Умение использовать основные законы естественнонаучных дисциплин, методы математического анализа и моделирования, основы теоретического и экспериментального исследования в комплексной инженерной деятельности при разработке средств измерения и контроля, используя стандартные пакеты и средства автоматизированного проектирования в приборостроении.
P6	Умение профессионально эксплуатировать современное оборудование и приборы в соответствии с целями магистерской программы, организовывать технологическую подготовку производства приборных систем различного назначения и принципа действия, разрабатывать и внедрять новые технологические процессы с использованием гибких САПР и оценивать их экономическую

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
	эффективность и инновационные риски при их внедрении.
P7	Способность проектировать приборные системы и технологические процессы с использованием средств САПР и опыта разработки конкурентоспособных изделий; осуществлять проектную деятельность в профессиональной сфере на основе системного подхода.
P8	Умение разрабатывать методики проведения теоретических и экспериментальных исследований по анализу, синтезу и оптимизации методов измерения контроля и диагностики, используемых в приборостроении; способность разработать и проводить оптимизацию натурных экспериментальных исследований приборных систем с учётом критериев надёжности; использовать результаты научно-исследовательской деятельности и пользоваться правами на объекты интеллектуальной собственности.
P9	Умение организовывать современное метрологическое обеспечение технологических процессов производства приборных систем и разрабатывать новые методы контроля качества выпускаемой продукции и технологических процессов; решать экономические и организационные задачи технологической подготовки приборных систем и выбирать системы обеспечения экологической безопасности в производстве и при технологическом контроле.
P10	Способность проектировать математические модели анализа и оптимизации объектов исследования, выбирать численные методы их моделирования или разработать новый алгоритм решения задачи; выбирать оптимальные методы и программы экспериментальных исследований и испытаний, проводить измерения с выбором современных технических средств и обработкой результатов измерений.
P11	Способность формулировать цели, определять задачи, выбирать методы исследования в области приборостроения на основе подбора и изучения литературных и патентных и других источников; разрабатывать методические и нормативные документы, техническую документацию на объекты приборостроения, а также осуществлять системные мероприятия по реализации разработанных проектов и программ; составлять научно-технические отчеты, обзоры, публикации по результатам исследовательской деятельности

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт неразрушающего контроля
 Направление подготовки – Приборостроение
 Кафедра точного приборостроения

УТВЕРЖДАЮ:
 Зав. кафедрой
 _____ Бориков В.Н.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
1БМ4Н	Просолову Константину Александровичу

Тема работы:

Тонкая структура наноразмерных биосовместимых покрытий на основе гидроксиапатита, легированного цинком, полученных на титане методом ВЧ-магнетронного распыления	
Утверждена приказом директора	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Объектом исследования являются тонкие (до 0.5 мкм толщины) кальций фосфатные покрытия, сформированные методом высокочастотного магнетронного распыления. Материал подложки: технически чистый титан марки ВТ 1-0, применяемый в медицине.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов,</i>	Анализ литературных источников по существующим методам получения антибактериальных кальций фосфатных покрытий вч магнетронным напылением; экспериментальное исследование свойств полученных структур; раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»; раздел «Социальная ответственность»

подлежащих разработке; заключение по работе).		
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)		
Раздел	Консультант	
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Спицын Владислав Владимирович	
Социальная ответственность	Панин Владимир Филиппович	
Приложение А	Демьяненко Наталия Владимировна	
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:		
Обзор литературы, экспериментальные методы исследования, заключение		

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор, зав.лаб. ФНБ	Шаркеев Ю.П.	д.ф.-м.н., профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1БМ4Н	Просолов Константин Александрович		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
1БМ4Н	Просолов Константин Александрович

Институт	ФТИ	Кафедра	Точного приборостроения
Уровень образования	Магистр	Направление/ специальность	Приборостроение

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Стоимость технического чистого титана, мишень из ГАА
2. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	1) Зарплата; 2) Отчисления на соц. нужды; 3) Процент накладных расходов;

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	1. Сегментирование
2. Разработка устава научно-технического проекта	2. SWOT - анализ
3. Организационная структура проекта	3. Планирование НТИ 4. Определение бюджета НТИ

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Матрица SWOT
2. Бюджет НТИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Спицын Владислав Владимирович	Кандидат экономических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1БМ4Н	Просолов Константин Александрович		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
1БМЗН	Просолову Константину Александровичу

Институт	Институт неразрушающего контроля	Кафедра	Электропривода и электрооборудования
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	200100 Приборостроение

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения: 1.1. вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения) 1.2. опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы) 1.3. негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу) 1.4. чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера)	Рабочее место находится в корпусе №2 института физики прочности и материаловедения СО РАН. Необходимо поддержание следующих условий. 1.1. Нормативных метеоусловий, качества воздушной среды, освещения, шума и ЭМП; 1.2. Нормативных мер обеспечения электро- и пожаробезопасности. 1.3. Использование ПЭВМ, освещение и отопление требуют сжигания топлива на ТЭЦ, дающего выбросы в атмосферу ЗВ. 1.4. Наиболее вероятные ЧС: загорания (пожары), электрический удар вследствие нарушения изолирующего слоя в системе магнетрона.
2. Ознакомление с законодательными и нормативными документами по теме и отбор их.	ГОСТ 12.0.003-74 «ОпВПФ»; ГОСТ 12.1.003-83 «Шум. Общие требования безопасности»; ГОСТ 12.1.01290 «Вибрационная безопасность»; ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны»; ПУЭ, утвержденный министерством энергетики России от 08.07.2002, №204, Глава 1.7.; №123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности»; Постановление Правительства РФ от 03.09.2010 №681; Постановление Администрации г.Томска от 11.11.2009 №1110 (с изменениями от 24.12. 2014).

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности: 1.1. физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; 1.2. действие фактора на организм человека; 1.3. приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); 1.4. предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства)	Обоснование выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности: - Ненормативные метеоусловия - Ненормативное освещение - Шум - приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); - предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства)
---	--

2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности: 2.1.механические опасности (источники, средства защиты); 2.2.термические опасности (источники, средства защиты); 2.3.электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); 2.4.пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения)	Обоснование выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности: - электрический ток - возможность возникновения пожара - Определение степени опасности (обоснование) СКЗ, СИЗ
3. Охрана окружающей среды: 3.1.защита селитебной зоны 3.2.анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); 3.3.анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); 3.4.анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); 3.5.разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.	По п.п.3.1.,3.2.,3.4: Люминесцентные лампы утилизируются в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 03.09.2010 №681. По п.п.3.1.,3.2.:оценить масштабы уменьшения выбросов ЗВ от возможной экономии электроэнергии на рабочем месте. По п.3.3.: описать схему очистки коммунальных стоков в г. Томске. По п.3.4.: дать схему обращения твердых отходов от рабочего места согласно Постановлению Администрации г. Томска от 11.11.2010. По п.3.5.: обобщить меры по защите окружающей Среды.
4. Защита в чрезвычайных ситуациях: 4.1.перечень возможных ЧС на объекте; 4.2.выбор наиболее типичной ЧС; 4.3.разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; 4.4.разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС.	Разработать мероприятия по предупреждению загораний, ожогов и электропоражений и мер по ликвидации их последствий.
5. Правовые и орг. вопросы обеспечения безопасности: 5.1.орг. мероприятия при компоновке рабочей зоны	Привести перечень ГОСТ СНиПов использованных в работе
Перечень графического и инструктивного материалов:	
Обязательные графические материалы к расчётам по заданию (обязательно для специалистов и магистров).	План эвакуации.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	19.03.2015.
---	-------------

Задание выдал консультант, должность:	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор кафедры ЭБЖ	Панин В.Ф.	Д.т.н., профессор		

Задание принял к исполнению студент Группы	ФИО	Подпись	Дата
1БМ4Н	Просолов К.А.		

Реферат

Выпускная квалификационная работа 136 с., 36 рис., 16 табл., 78 источника, 1 прил.

Цель работы – комплексное исследование биопокровтий, на основе цинкзамещенного гидроксиапатита, полученных методом ВЧ магнетронного распыления на титановых подложках, с применением неразрушающих методов контроля и метода высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.

Нанокристаллические кальцийфосфатные покрытия, легированные цинком, получены на технически чистом титане ВТ1-0 методом ВЧ-магнетронного распыления. В качестве материала мишени применяли чистый синтезированный гидроксиапатит и цинк-замещенный гидроксиапатит. Покрытия получены при различных режимах напыления. Выполнен литературный поиск по бактерицидности металлов (Ag, Cu, Zn), как легирующего компонента покрытий и их значимости в медицине. В ходе исследования использованы методы неразрушающего контроля и методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. В качестве метода по препарированию подложек с покрытием для просвечивающей электронной микроскопии использован метод фокусируемого ионного луча.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии покрытия на основе цинкзамещенного гидроксиапатита показали морфологию и нанокристаллическую природу материала. Соотношение кальция к фосфору в покрытии соответствует гидроксиапатиту стехиометрического состава и равно 1,67. Покрытия, полученные при стандартном режиме без подогрева подложки, имеют поликристаллическую структуру с равноосными зернами.

Предложен метод пробивного напряжения как метод неразрушающего контроля качества кальцийфосфатных покрытий.

Ключевые слова: биосовместимые покрытия, ВЧ магнетрон, неразрушающий контроль, высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия, пробивное напряжение, фокусирующий ионный луч.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	12
1. МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В МЕДИЦИНЕ	14
1.1 Биоинертные металлы и сплавы	14
1.2 Биопокрытия	16
1.2.1 Методы нанесения покрытий для медицины	16
1.2.1.1 Микродуговое оксидирование	16
1.2.1.2 Золь-гель метод	18
1.2.1.3 Высокочастотное магнетронное распыление	19
1.2.2 Кальцийфосфатные покрытия	23
1.2.3 Влияние температуры подложки при вакуумном напылении на морфологию и структуру покрытий	25
1.2.4 Антибактериальные покрытия	26
1.3 Российские и международные стандарты для покрытий в области медицины	28
1.4 Метод пробивного напряжения как техника неразрушающего контроля для тестирования кальцийфосфатных покрытий	31
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	33
2.1 Цель и задачи исследования	33
2.2 Объекты исследования	33
2.3 Формирование кальцийфосфатных покрытий методом магнетронного распыления	34
2.4 Методы исследования	37
2.4.1 Растровая электронная микроскопия и фокусируемый ионный пучок	38
2.4.2 Атомно-силовая микроскопия	39
2.4.3 Рентгенофазовый анализ	42
2.4.4 Рамановская спектроскопия	44
2.4.5 Просвечивающая электронная микроскопия	48
2.4.6 Метод пробивного напряжения	50
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	51
3.1 Морфология тонкой структуры и направления роста покрытия	51
3.2 Топография и шероховатость	57
3.3 Исследование молекулярных связей при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния	59
3.4 Микроструктура и фазовый состав покрытия	62
3.5 Пробивное напряжение	65

4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	71
4.1 ПРЕДПРОЕКТНЫЙ АНАЛИЗ	71
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	71
4.1.2 SWOT-анализ	73
4.1.3 Структура работ в рамках научного исследования.....	75
4.1.4 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	77
4.1.5 Оценка готовности проекта к коммерциализации	79
4.2 ПЛАНИРОВАНИЕ УПРАВЛЕНИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИМ ПРОЕКТОМ	81
4.2.1 Бюджет научного исследования.....	81
4.2.2 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты	81
4.2.3 Специальное оборудование для научно-исследовательских работ.....	82
4.2.4 Основная заработная плата	82
4.2.5 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала	84
4.2.6 Отчисления на социальные нужды	85
4.2.7 Накладные расходы	85
5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	87
5.1 СОЦИАЛЬНЫЕ ПРАВА ПЕРСОНАЛА.....	88
5.1.1 Охрана труда	88
5.1.2 Охрана окружающей среды	88
5.1.3 Экономное расходование ресурсов.....	89
5.2 ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЗАЩИТЫ ОТ ВРЕДНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ	90
5.2.1 Требования к параметрам микроклимата.....	90
5.2.2 Требования к освещенности	91
5.2.3 Гигиеническое нормирование шума.....	92
5.3 ТРЕБОВАНИЯ К ПЭВМ И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ	93
5.4. ЗАЩИТА ОТ ОПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ.....	95
5.4.1. Защита от опасности электропоражения.....	95
5.4.2 Защита от пожаров.....	97
5.4.3 Защита окружающей среды	100
5.4.4 Предотвращение ЧС и устранение их последствий.....	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107
ПРИЛОЖЕНИЕ А	115

Введение

Для имплантируемых конечностей организма человека и имплантатов в дентальной, травматологических и ортопедических операциях чаще всего используют технически чистый титан (Ti) из-за его свойства биосовместимости и достаточного уровня механических свойств.

Современная тенденция медицинского материаловедения заключается в “регенерационном” подходе, т.е. создании и использовании материалов, которые взаимодействуют с организмом и стимулируют восстановление ткани, растворяясь при этом сами. Необходимая совместимость поверхности медицинских имплантатов с биологическими тканями достигается за счет применения имплантатов комбинированной конструкции, характеризующихся наличием прочной, как правило, металлической основы и покрытия из биосовместимого материала, который может представлять специально сформированный слой фосфатов кальция (далее CaP) [1].

На приживание имплантата может влиять ряд факторов: попадание экзогенной и эндогенной инфекции, особенности функционального состояния организма и обмена веществ, от которых зависит остеоинтеграция имплантата и кости, а также вид супраструктуры в дентальных имплантатах и соответственно нагрузка на них.

Однако инфекции, связанные с медицинскими имплантатами, представляют большую проблему для здравоохранения. В рану инфекция может попадать экзогенным контактным путем (90 % случаев), в том числе при нарушении стерильности операции, воздушным путем за счет содержания бактерий в воздухе [2,3,4].

Давно разработаны и внедрены в клиническую практику препараты на основе серебра, обладающего рядом ценных в медицинском отношении свойств. Бактерицидный эффект серебра проявляется уже при концентрации 0,1-0,2 мг/л и времени контакта с колонией бактерий в растворе от 10 до 60 минут. Однако, длительное функционирование имплантата невозможно без эффекта остеоинтеграции. Помимо определенной пористости необходимо

наличие биоактивного композиционного внешнего слоя поверхности, получаемого по технологии плазменного напыления, и вещества, стимулирующего остеообразование на границе с имплантатом (гидроксиапатита). Таким образом, актуальным вопросом является модификация биоконпозиционного покрытия инфраструктур имплантатов путем придания ему антибактериальных свойств [5].

Несмотря на хорошую устойчивость имплантатов к воздействию агрессивных биологических сред, миграция металлов с поверхности имплантируемых систем и отдельных имплантатов в ткани организма имеет место и обусловлена высокой электропроводностью и электролитической активностью применяемых сплавов.

В 73% случаев применения металлических имплантатов у мужчин наблюдаются иммунодепрессия, изменения иммунореактивности и другие сдвиги, что повышает вероятность послеоперационных осложнений. Титан через несколько месяцев после имплантации обнаруживается в легких, печени, почках и лимфатических узлах [6]. К тому же, степень адгезии тканей к имплантатам из титановых сплавов хуже, чем к биокерамике. Проблемы, связанные с улучшением биосовместимости вводимых в организм материалов и фиксации протеза в костной ткани, ускорением процессов заживления, увеличением срока службы имплантата успешно решаются путем нанесения на его поверхность биоактивных резорбируемых покрытий из гидроксиапатита (ГАП).

В настоящее время в различные отрасли производства активно внедряются методы неразрушающего контроля. Область производства связанная с биомедицинскими технологиями не стала исключением. Для того чтобы произвести контроль качества выпускаемой продукции и при этом иметь возможность реализовать продукт после теста необходимо внедрять методы НК. Однако в случае с производством тонких пленок толщиной менее 1мкм, такая задача является нетривиальной. Согласно ГОСТ 9.302-88 «Металлы и неметаллические неорганические покрытия. Методы контроля» указано, что

такие покрытия могут быть исследованы вихретоковым методом или с применением методов радиологии. Однако нижней границей чувствительности вихретокового метода является толщина покрытия в 1мкм, а применение методов радиологии связано с дополнительными затратами на обеспечение радиационной защиты. Таким образом, целью работы является комплексное исследование биопокрытий на основе цинкзамещенного ГАП, полученных методом ВЧ магнетронного распыления на титановых подложках, с применением неразрушающих методов контроля и метода высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. А одной из задач является предложить качественный экспресс анализ тонких покрытий, который является неразрушающим и доступным в использовании.

1. Материалы, применяемые в медицине

Увеличение продолжительности жизни населения тесно сопряжено с улучшением материалов и технологий, применяемых в данной области. Разработка новых материалов для медицины, которые будут находиться в непосредственном контакте с тканями живого организма, представляет собой непростую задачу. В настоящее время биосовместимые материалы для ортопедии и стоматологии становятся все более востребованными. Для успешного функционирования имплантатов в медицине зачастую используется комбинация металлической основы, которая обеспечивает необходимые механические свойства и биоактивного покрытия.

1.1 Биоинертные металлы и сплавы

По обеспечению нормального протекания тканевых реакций можно выделить две группы биосовместимых металлов: благородные металлы, сохраняющие металлическую поверхность в органической среде, это Au, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd и Os, и пассивные, «капсульные», вентильные металлы, покрытые слоем защитных оксидов, это Ti, Yr, Nb, Ta, Cr, Zr, Hf.

Большую группу металлических композитов, используемых в медицине, представляют высоколегирующие коррозионностойкие сплавы на основе черных и цветных металлов.

В настоящее время в стоматологии используется свыше 500 сплавов. Для изготовления хирургических инструментов, а также металлических конструкций, предназначенных для имплантации и протезирования, используются коррозионностойкие стали. Особое опасение в этих материалах вызывает не их биосовместимость, а бионесовместимость легирующих элементов, таких как Co, Cr, Ni и др. Негативное воздействие на организм человека, в частности на иммунную систему, оказывают ионы переходной группы железа. Имплантат, а значит и материал, из которого он произведен должен полностью противостоять нагрузкам в процессе эксплуатации, должен перераспределять и дозировать нагрузку, должен обладать определенной пластичностью и не менять своих первоначальных свойств в течение длительного времени функционирования.

Титан – химический элемент, с атомным номером 22 и атомной массой 47,867. Он имеет гексагональную кристаллическую структуру, удельное электрическое сопротивление 0,420 МОм и температуру плавления 1668°C. Титан это светлый, бело-серебристый, блестящий, прочный (Модуль Юнга – 116 ГПа) металл. Его сплавы обладают превосходным сопротивлением к коррозии, особенно они устойчивы к биологическим жидкостям, к каким относится кровь и лимфа. Для повышения прочностных свойств биологически совместимого титана марок BT1-0 и BT1-00 используются методы интенсивной пластической деформации, что позволяет сформировать по всему объему заготовки ультрамелкозернистое (УМЗ) или наноструктурное состояние. Уникальные физико-механические свойства наноструктурного или УМЗ состояния материала обусловлены большой протяженностью внутренних поверхностей раздела – границ зерен, и их неравновесностью [7].

1.2 Биопокрытия

Биопокрытиями принято называть покрытия, являющиеся инертными в отношении биологических объектов или способствующие интеграции небиологических объектов в ткани организма. Ярким примером является нанесение покрытий ГАП на имплантаты искусственных суставов для эндопротезирования. Покрытие позволяет интегрировать металлический имплантат в организм, улучшить адгезию фибробластов к имплантату и ускорить заживление костной ткани.

1.2.1 Методы нанесения покрытий для медицины

Пленки на основе СаР очень эффективны для обеспечения приживления металлических имплантатов с костными тканями [8,9,10]. Такими пленками часто покрывают стальные и титановые имплантаты для стоматологии и ортопедии. Для стоматологических и ортопедических имплантатов часто используют различные марки нержавеющей стали и сплавы на основе титана [11,12,13]. Титановые сплавы очень многообещающие материалы, поскольку наделены такими свойствами, как коррозионная стойкость, биосовместимость, сравнительно высокая усталостная прочность и ряде случаев низкий модуль упругости. Физико-химические аспекты взаимодействия сплавов титана со средой организма были детально проанализированы В.П.Шаховым и А.В.Карловым [14].

В настоящее время есть различные способы нанесения СаР-покрытий на имплантаты, изготовленные из различных металлов, а именно плазменное напыление, [15, 16], лазерная абляция [17], химическое и электрофоретическое осаждение, золь-гель метод, биомиметические методы, магнетронное распыление.

1.2.1.1 Микродуговое оксидирование

Одним из методов формирования биосовместимых покрытий является микродуговое оксидирование (МДО). Данная методика основывается на

возбуждении на поверхности образца микродуговых разрядов. Образец погружают в ванну с соответствующим электролитом. При этом образец является анодом, а ванна – катодом. Разряд образуется путем подачи на образец электрического импульса специальной формы. Многочисленные локальные микроразряды приводят к формированию на поверхности образца плазмы и как следствие к образованию соединений материала образца с растворенным веществом электролита. Скорость роста пленки быстро убывает со временем. Плотность тока является критическим параметром, определяющим ход образования пленки. Этот метод позволяет модифицировать поверхность титана и его сплавов и получать биокерамические покрытия различного состава равномерно распределяемые по любой форме имплантата. Состав покрытия и его физико-механические свойства можно моделировать в зависимости от состава электролита и режимов микроплазменного процесса. Метод МДО позволяет разрабатывать пористые диэлектрические керамические покрытия с размером пор от 0,1 мкм до 10 мкм. Недостатками этого метода является "слабый" контроль роста покрытия и его толщины, большая пористость покрытий. Принципиальная схема установки по нанесению МДО покрытий представлена на рисунке 1.

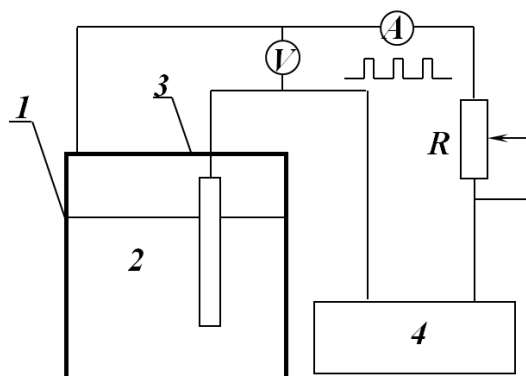


Рисунок 1 – Схема установки по нанесению микродуговых покрытий. 1 - гальваническая ванна (катод), 2 - электролит, 3 - образец (анод) и 4 - блок питания.

Технологически комплекс работает в анодном и анод-катодном режимах. Параметры работы задаются в интервалах:

- длительность импульса – 50 - 500 мкс;

- частота импульсов – 10 - 100 Гц;
- напряжение – 100 - 500 В;
- плотность тока - 0,1 - 2,0 А/мм².

Микродуговое оксидирование – один из перспективных методов обработки поверхности материалов. Суть его заключается в том, что при пропускании тока большой плотности через границу раздела электролит-металл формируются условия, когда напряженность на границе раздела оказывается выше ее диэлектрической прочности и на поверхности электрода образуются микроплазменные разряды с высокими локальными давлениями и температурами. Итогом действия микроплазменных разрядов является образование пленки, состоящей из окисленных форм элементов подложки и составляющих электролита. Меняя режимы микродугового процесса и состава электролита можно формировать CaP покрытия с уникальными характеристиками и широчайшим спектром применения.

Основными преимуществами метода являются

- высокая адгезия покрытия к подложке;
- возможность получения покрытий с оптимальным сочетанием диэлектрических и прочностных свойств.

Недостатками метода являются:

многофазный состав формируемого покрытия;

- ограничение выбора материала для нанесения покрытия;
- низкое отношение кальция к фосфору.

1.2.1.2 Золь-гель метод

Метод создания материалов с определенными физико-механическими свойствами, включающий получение золя и дальнейший перевод его в гель. Для получения керамики и стеклокерамики часто используют золь-гель процесс. На первой стадии процесса образуется химический состав продукта (соотношение компонентов и химическая форма вещества), который изготавливают в виде высокодисперсного коллоидного раствора – золя. Размер

частиц дисперсной фазы в стабильном золе 10^{-9} - 10^{-6} м [18]. Повышение концентрации дисперсной фазы приводит к образованию коагуляционных контактов между частицами. Вследствие этого происходит структурирование – гелеобразование. По мере снижения содержания дисперсионной среды утрачиваются пластичные и эластичные свойства. Прочность геля растет. Созревание геля осуществляют до образования достаточно прочной структуры. После чего переходят к процессу сушки, при котором может произойти заметное уплотнение геля и изменение его структуры.

Данный метод позволяет получать керамические покрытия высокой чистоты и однородности, так как он обеспечивает распределение компонентов на молекулярном уровне и позволяет более надежно выдержать заданный состав, а также получить CaP стекла при более низких температурах [19,20,21].

1.2.1.3 Высокочастотное магнетронное распыление

Основными технологическими методами формирования биосовместимых покрытий являются плазменное напыление, метод лазерной абляции, методы, основанные на кристаллизации покрытий из различных растворов, а также высокочастотное (ВЧ) магнетронное распыление.

Высокочастотным называют диапазон примерно от 1 до 100 МГц. Этот диапазон используется в радиовещании и для радиосвязи. Согласно международному соглашению, чтобы исключить радиопомехи, для мощных лабораторных и промышленных установок выделили несколько узких частотных интервалов. Для магнетронных распылительных систем чаще всего используется частота $f = 13,56$ МГц, которой соответствует длина волны $\lambda = 22$ м. В любом разряде носителями электрического тока, как правило, служат свободные электроны. Тяжелые, малоподвижные ионы выступают в роли носителей тока только там, где плотность электронов в сотни раз меньше, чем плотность ионов [61]. Обычно в высокочастотных разрядах газ ионизирован очень слабо (до степени $10^{-8} - 10^{-7}$), поэтому столкновения электронов с ионами или другими электронами не имеют большого значения. Сталкиваясь с

молекулами, электрон резко меняет направление своего движения (рассеивается). Уравнение движения электрона в осциллирующем электрическом поле в газе будет иметь вид:

$$mV = -eE_0 \sin \omega t - mVv_m, \quad (1)$$

где v_m – эффективная частота столкновений электрона.

$$V = \frac{eE_0}{m\sqrt{\omega^2 + v_m^2}} \cos(\omega t + \varphi), \varphi = \arctg\left(\frac{v_m}{\omega}\right), \quad (2)$$

и

$$r = \frac{eE_0}{m\omega\sqrt{\omega^2 + v_m^2}} \sin(\omega t + \varphi). \quad (3)$$

В ряде методов при нанесении покрытия исходное вещество изменяется, и покрытие представляет собой новую, часто многофазную, систему. Важно, чтобы применяемый метод позволял сохранять химический состав исходного материала при нанесении покрытия на имплантат. Метод ВЧ-магнетронного распыления отвечает этому требованию, более того, он позволяет варьировать элементный и фазовый состав покрытия как путем изменения состава исходной мишени для распыления, так и изменением параметров напыления (мощность разряда, рабочий газ и др.) [8].

Магнетронное распыление – разновидность диодного катодного распыления. Принципиальная схема ВЧ магнетронной распылительной системы представлена на рисунке 2. Образование паров распыляемого вещества происходит в результате бомбардировки мишени ионами рабочего газа, которые образуются в плазме аномального тлеющего разряда.

Непосредственно под мишенью размещены постоянные магниты, создающие практически параллельное поверхности катода магнитное поле. Между анодом и катодом зажигается аномальный газовый разряд. В результате с катода выбиваются электроны, которые захватываются магнитным полем, и совершают в этом поле под действием силы Лоренца спиралевидное движение. Электроны, захваченные магнитным полем, проводят дополнительную ионизацию атомов инертного газа, что увеличивает интенсивность ионной бомбардировки поверхности катода и, соответственно, вызывает повышение

интенсивности распыления [5].

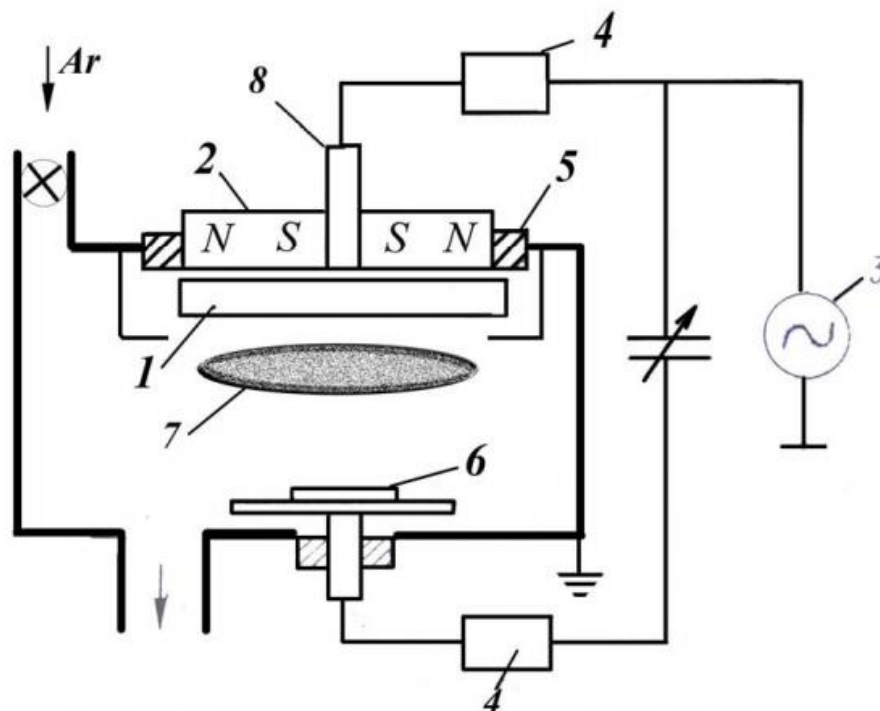


Рисунок 2 – Схема установки для ВЧ-магнетронного распыления: 1 – распыляемая мишень, 2 – магнитная система, 3 – ВЧ – генератор, 4 – блок согласования, 5 – изолятор, 6 – подложка, 7 – плазма, 8 – ВЧ - электрод

В реальных системах распыления один из электродов заземлен, поэтому все заземленные элементы распылительной камеры являются одним из электродов. Поскольку площадь заземленного электрода много больше, постоянный потенциал плазмы относительно малого электрода, который используется в качестве мишени, гораздо больше. Чем лучше сконцентрирована плазма в пространстве около мишени, тем меньше влияние заземленных стенок, и тем больше потенциал плазмы. В связи с этим для обеспечения более интенсивной бомбардировки мишени ионами, т.е. более эффективного распыления мишени, применяется магнитное поле.

ВЧ-электродный разряд при давлении рабочего газа $P < 10$ Па имеет две достаточно четко выраженные области: прилегающую к ВЧ-электроду область пространственного заряда (ОПЗ), визуально наблюдаемую как область слабого свечения (темное катодное пространство), и ярко светящуюся область плазмы в остальном межэлектродном пространстве. Эта область подобна области положительного столба в разряде на постоянном токе. Напряженность

электрического поля в ней, как правило, мала (несколько В/см), и практически все приложенное к разряду ВЧ-напряжение падает в области пространственного заряда.

Характерной особенностью ВЧ-распыления является необходимость согласования ВЧ-генератора с распылительной системой, полное сопротивление (импеданс) которой может меняться в широких пределах в зависимости от давления рабочего газа и размеров электродов. Устройство согласования в этих условиях должно обеспечивать определенное сопротивление, вносимое в выходной контур со стороны нагрузки. Только в этом случае ВЧ-генератор будет иметь хороший КПД и отдавать в нагрузку номинальную мощность. Отсутствие регулируемых устройств согласования приводит к снижению КПД генератора и мощности, передаваемой им в распылительную систему, и, как следствие, к изменению параметров, характеризующих процесс распыления, что делает его нестабильным и невоспроизводимым.

К основным взаимосвязанным характеристикам, определяющим скорость распыления мишени, относят напряжение разряда, ток разряда, давление рабочего газа и индукцию магнитного поля вблизи поверхности катода. В качестве рабочего газа в магнетронных распылительных системах обычно используется аргон.

Важным преимуществом метода ионного распыления является то, что пленки многокомпонентных материалов, полученные этим методом, во многих случаях имеют тот же химический состав, что и материал распыляемого катода. Сказанное справедливо и в тех случаях, когда скорости распыления отдельных компонентов существенно различаются. В самом начале распыления многокомпонентного катода с его поверхности быстрее всего уходит компонент с наибольшей скоростью распыления. Вскоре на поверхности катода образуется так называемая «измененная область». По сравнению с исходным материалом эта область оказывается сильно обедненной компонентом с

максимальным коэффициентом распыления. При дальнейшем распылении катода осаждается пленка такого же состава, что и исходный материал.

Преимущества данного метода по сравнению с другими методами нанесения покрытий заключаются в следующем:

- высокой скорости осаждения покрытия;
- практически полное отсутствие перегрева поверхности детали, при этом электроны захватываются магнитным полем и поэтому не вызывают образование радиационных эффектов;
- высокой равномерности покрытий по толщине;
- низкой степени загрязнения пленок, т. к. процесс нанесения покрытия протекает при достаточно низком давлении 10^{-2} Па.

1.2.2 Кальцийфосфатные покрытия

В настоящее время кальцийфосфатные (CaP) покрытия приобрели широкое применение в области дентальной хирургии и эндопротезировании. Такая популярность связана с удовлетворяющими многие требования параметрами данного материала. Материал обладает отличными механическими свойствами, которые обеспечивают длительное эффективное функционирование в послеоперационный период [25]. Также необходимо отметить что данный материал не только не вызывает нежелательных реакций с тканями и межтканевыми жидкостями в организме, но и стимулирует образование новой костной ткани за счет биорезорбции и создания Ca и P насыщенной среды, чем сокращает срок реабилитации. Кальцийфосфатные покрытия на сегодняшний день являются материалом, позволяющим решать задачи связанные с лечением костных дефектов в широком спектре медицинского применения.

Для фаз стехиометрического состава Ca/P соотношение варьируется от 0,5 до 2. Считается, что чем меньше отношение Ca/P, тем более растворимым в воде является соответствующий фосфат кальция. Краткое описание некоторых фосфатов кальция приведено в таблице 1 [2].

Таблица 1 – Основные свойства биологических фосфатов кальция [2].

Название фосфата кальция	Формула	Молярное соотношение Ca/P	Сингония и пространственная группа симметрии	Плотность г/см ³
Монокальциевый фосфат – моногидрат (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5	Триклинная Pi	2,23
Монокальциевый фосфат – ангидрат (MCPA)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,5	Триклинная Pi	2,58
Дикальциевый фосфат – дигидрат (DCPD, брушит)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	Моноклинная Ia	2,32
Дикальциевый фосфат – ангидрат (DCPA, монетит)	CaHPO_4	1	Триклинная Pi	2,89
Фосфат октакальция (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	Триклинная Pi	2,61
α -трикальцийфосфат(α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	Моноклинная $P2_1/a$	2,86
β -трикальцийфосфат(β -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	Ромбоэдрическая $R3Ch$	3,08
Гидроксиапатит (HA или HAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	Моноклинная $P2_1/b$ или гексагональная $P6_3/m$	3,16

Среди биологических фосфатов кальция основным фосфатом, используемым в медицинских приложениях для изготовления биокерамики или формирования биосовместимых покрытий, является гидроксиапатит (ГАП) [24].

Апатит – главная неорганическая составляющая отложений на стенках сосудов. Существует гипотеза, что в основе старения человеческого организма лежит накопление в тканях гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, образующегося в процессе жизнедеятельности организма. В настоящее время изучено и описано более ста химически различных природных и синтетических подобных апатиту соединений. Способность к замещениям в анионной и катионной

подрешетках апатитов и происходящая изменчивость структурных характеристик и физико-химических свойств является объектом многочисленных исследований. В минералогии, биоминералогии и биоматериаловедении под названием «апатит» в буквальном смысле подразумеваются соединения типа $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Y}$ или $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Y}_2$ (в последнем варианте формула соответствует составу элементарной ячейки); Y – это фтор, хлор или гидроксильная группа, причем в позиции Y ионы F⁻, Cl⁻, OH⁻ могут быть замещены CO₃ или SO₄. С точки зрения химического состава эти апатиты являются ортофосфатами кальция [23].

1.2.3 Влияние температуры подложки при вакуумном напылении на морфологию и структуру покрытий

В последнее время активно развиваются исследования физических процессов, происходящих на начальных этапах осаждения кристаллических тонких пленок. Интерес к данной проблеме обусловлен более полным пониманием характера взаимодействия между атомами, осажденными в процессе напыления. Эта информация необходима для понимания физики формирования сплошных пленок из газовой фазы, когда островковая пленка является начальным этапом к конечной цели – беспористому гомогенному покрытию. Свойства сплошных пленок (размеры зерен/кристаллов, включения различных фаз, стехиометрический состав) зависят от условий, при которых происходило зарождение островков на подложке и их перераспределения. Как следует из теоретических и экспериментальных исследований, с повышением температуры осаждения (при прочих равных условиях) на подложке реализуются условия, при которых ориентированный рост становится более выгодным с энергетической точки зрения [26]. С ростом температуры возможно реиспарение атомов, а также реализация эффекта кристаллизации покрытия. За счет этого возможен рост двумерных, когерентных с подложкой островков.

Ориентированные зародыши, сливаясь в сплошную пленку, представляют собой покрытие с меньшим количеством дефектов, чем низкотемпературное осаждение с образованием разориентированных трехмерных островков. Переход вещества из массивного состояния в наноразмерное, в частности, пленочное, приводит к существенному изменению его физико-механических свойств. Естественно, что при повышенных температурах, когда появляется надлежащий диффузионный механизм, в островковых пленках происходят процессы, ведущие к релаксации избыточной энергии. Эти процессы должны сопровождаться диффузионным переносом массы, который обеспечивает формирование промежуточных структур островковых пленок, являющихся некоторым этапом на пути к равновесию [27].

Было показано [62], что в зависимости от механизма массопереноса, один и тот же источник вещества, поступающего на поверхность подложки, может приводить к совершенно различным распределениям зародышей по размерам. При реализации в системе механизма диффузии через газовую фазу, тот же самый постоянный источник вещества становится для данной системы слабым, т. е. островки будут успевать поглощать все вещество с подложки таким образом, что пересыщение будет падать. При этом зародыши будут преимущественно расти в высоту [28], а плотность частиц будет убывать во времени. Осаждение из паровой фазы, при повышенной температуре подложки, позволяет получить слабые источники вещества и реализовать предельно малые скорости конденсации. Таким образом, стимулируются процессы ориентированной кристаллизации на поверхности подложки, что может приводить к образованию преимущественно ориентированных пленок.

1.2.4 Антибактериальные покрытия

За последние годы предприняты попытки внедрить некоторые неорганические ионы в кристаллическую решетку кальцийфосфатных покрытий, т.к. натуральная кость также имеет в себе некоторое количество

неорганических элементов. Таким образом, были определены химические элементы и ионы, которых, могут придать антибактериальные свойства CaP покрытию или же представлять собой трехмерную основу для культивирования клеток, т.к. при растворении покрытия *in vivo* высвобождаются ионы, необходимые для образования новых тканей и клеток [29]. Данный подход представляется очень перспективным для нужд ортопедии и дентальной имплантации.

Существует ряд легирующих элементов и соединений, добавление в покрытие которых может существенно изменить их свойства. Ниже будут перечислены такие элементы.

- Стронций стимулирует костные клетки к росту, но снижает кристалличность итоговой структуры, покрытие получается более аморфным, стимулирование роста происходит за счет большего высвобождения Ca и P [30,31].
- Кремний необходим для нормального развития роста хрящевой и костной ткани. Существует гипотеза о том, что кремний необходим для регенерации костной ткани, но механизм воздействия кремния на клетки еще плохо изучен. Однако результаты некоторых экспериментов говорят о том, что легирование ионами кремния увеличивает биоактивность покрытия, а также увеличивается скорость биодеградации [32].
- Цинк, как компонент многих ферментов, является важным элементом для регенерации тканей. Доказано, что внедрение цинка в состав покрытия значительно увеличивает пролиферацию фибробластов, в сравнении с покрытием без легирующих элементов. Так же у цинка был обнаружен антибактериальный эффект [33, 34].
- Серебро известно своим антибактериальным действием и является многообещающим элементом для покрытий на основе CaP [35]. Существует множество различных данных о бактерицидной активности серебра. Так, группа ученых [36] отметила высокую антимикробную активность ГАП, легированного ионами серебра, в отношении бактерий

Staphylococcus epidermidis и *S. Aureus*, без значительных изменений цитотоксичности по сравнению с покрытием из гидроксиапатита без легирующих элементов. Однако другой группой исследователей был исследован эффект затруднения пролиферации остеобластов на поверхности покрытий, легированных серебром.

В [37] группа исследователей провела анализ наиболее востребованных легирующих элементов и количество статей, выпускаемых с данными исследований их антибактериальных свойств по годам. Результаты анализа представлены в виде гистограммы на рисунке 3.

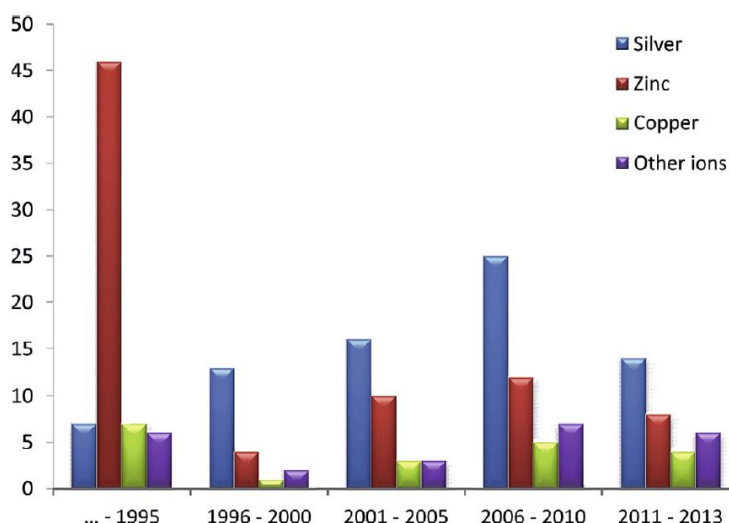


Рисунок 3 – Гистограмма распределения количества публикаций по годам по тематике «ионы металлов, обладающих антибактериальным эффектом». Литературный поиск был произведен в БД web-of-science [37].

Исходя из анализа литературных данных легирующим элементом для покрытий был выбран Zn, не только благодаря достаточным антибактериальным свойствам, но и также своим положительным действием на пролиферацию остеобластов.

1.3 Российские и международные стандарты для покрытий в области медицины

Требования, которые предъявляются к материалам для конкретного медико-биологического применения, должны учитывать как природу и состояние тканей организма, с которыми осуществляется контакт, так и

длительность самого контакта. Кроме того, необходимо принимать во внимание характер контакта – внешнее воздействие, либо внутритканевое использование (временное или постоянное).

Самые общие требования, предъявляемые к материалам для медико-биологического применения, могут быть сформулированы следующим образом.

1. Биологическая совместимость материала и среды, в которой он должен функционировать (отсутствие токсических реакций, аллергии, антигенного ответа, денатурации белков и т.д.). Особое значение имеет гемосовместимость и тромборезистентность материала, исключение возможности разрушения клеточных элементов крови, тромбозов и тромбоемболий. Контакт абиотического материала с тканями и средами организма не должен вызывать опухолеобразования.

Кроме того, в зависимости от специфики применения материал должен обладать бактерицидным действием; быть стойким к истиранию и разрушению в среде организма. Материал должен соответствовать и многим другим требованиям.

2. Стабильность функциональных свойств материала в течение времени, необходимого для каждого конкретного случая применения.

3. Возможность стерилизационной обработки с целью соблюдения правил санитарии и гигиены без изменения свойств и формы материала или изделия.

Также покрытия для ортопедии и дентальной терапии должны соответствовать стандартам US Food and Drug Administration и международным стандартам качества ISO [38-41].

Оцениваемые параметры покрытий:

- толщина покрытия;
- фазовый состав покрытия;
- кристаллическое состояние;
- соотношение Ca/P;

- микроструктура;
- шероховатость поверхности;
- пористость;
- тип имплантата;
- морфология поверхности.

Из данного перечня вытекает следующий список механических свойств покрытия, которые также должны быть измерены. Это

- адгезионная прочность;
- прочность на разрыв;
- прочность на сдвиг;
- модуль Юнга;
- величина остаточного напряжения;
- циклическая долговечность и усталостная прочность.

Считается что покрытия для имплантатов, применяемых в ортопедии должны обладать низкой пористостью, высокой прочностью сцепления, хорошей адгезией к подложке, высоким уровнем кристалличности, а также высокой химической и фазовой стабильностью [19, 20, 21.]. Химическая чистота ГАП должна быть 95% и более, а соотношение $\text{Ca/P} = 1,67$ [22]. Четких параметров кристалличности структуры нет, она может варьировать от 50% до 90%, в большинстве исследований данный параметр находится на уровне 70%. Варьировать параметры и механические свойства покрытий удастся, применяя различные методы их нанесения. Также, беря во внимания российское законодательство, должны быть соблюдены следующие ГОСТы:

- ГОСТ 2789-73 Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики;
- ГОСТ Р 15.013-94 Система разработки и постановки продукции на производство. Медицинские изделия;
- ГОСТ 473.4-81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости.

1.4 Метод пробивного напряжения как техника неразрушающего контроля для тестирования кальцийфосфатных покрытий

Несколько лет назад, исследования показали, что материал гидроксиапатит имеет свойства диэлектрика. В настоящее время можно найти множество работ связанных с электромагнитными свойствами данного материала [42-45]. Причина столь пристального внимания к данной теме кроется в эффекте ускоренной регенерации костной ткани при применении электрических полей. Так же, есть упоминания о том, что воздействие электрического поля увеличивает биоактивность гидроксиапатита. К тому же, при воздействии электромагнитных полей на зону с имплантатом увеличивается электрохимическая коррозия металлической конструкции, для ее защиты должен применяться диэлектрик которым гидроксиапатит и является. Исходя из этого становится понятно, что для комплексного исследования полученного покрытия необходимо произвести анализ и его диэлектрических свойств.

Согласно ГОСТ 9.302-88 “Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля диэлектрические свойства материала могут быть измерены методом пробивного напряжения. Там же упоминается о том, что существует зависимость пробивного напряжения от толщины покрытия. Исходя из данного ГОСТа, появляется возможность определять толщину покрытия из ГАП на проводящей подложке без больших затрат. Однако в работе [43] отмечено значительное изменение диэлектрических свойств ГАП при изменении пористости покрытия или изменении элементного состава. Кроме того, оба эти параметра, пористость и элементный состав так же должны быть контролируемыми параметрами и должны быть определены согласно ISO. Также важными параметрами, влияющими на величину пробивного напряжения, являются относительная влажность и шероховатость поверхности. Таким образом, на величину пробивного напряжения влияет целый ряд параметров. Однако точной модели, предсказывающей и описывающей

диэлектрические свойства ГАП, до сих пор нет. В настоящее время множество научных групп исследуют диэлектрические свойства ГАП и получают различные величины диэлектрической проницаемости данного материала, от 6 до 22.

J.P. Gittings [42] в своих исследованиях о частотно-зависящей относительной диэлектрической проницаемости ГАП постарался объяснить механизм проводимости данного материала. Так, используя различные литературные источники, он заключил, что проводящими элементами в ГАП могут быть ионы, а именно протоны (H^+), оксиды (O^{2-}), или гидроксильные ионы решетки (OH^-). Исходя из этого отмечено, что гидроксильная группа является переносчиком заряда в данном материале. Между тем ионы кальция Ca^{2+} и фосфатная группа (PO_4^{3-}) не должны влиять на проводимость материала. С другой стороны M. Quilitz [43] в своей работе об эффекте соотношения кальция к фосфору на диэлектрические свойства наноструктурного субстехиометрического гидроксиапатита говорит, что значение диэлектрической проницаемости растёт с увеличением Ca в составе материала. В вышеописанной работе величина диэлектрической проницаемости варьировалась от 10 до 20 в зависимости от частоты приложенного напряжения от 1 кГц до 1 МГц. Вышеприведённые сведения из работ научных групп одни из многих взаимоисключающих результатов, связанных с определением диэлектрических свойств ГАП.

В завершении необходимо отметить, что на величину диэлектрической проницаемости ГАП, так же как и на величину пробивного напряжения, влияют следующие параметры покрытия:

- плотность или пористость покрытия;
- элементный состав покрытия, а именно соотношение Ca/P;
- толщина покрытия;
- шероховатость поверхности;
- относительная влажность воздуха.

2. Экспериментальные методы исследования

2.1 Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы являлось комплексное исследование биопокровов на основе цинкзамещенного ГАП, полученных методом ВЧ магнетронного распыления на титановых подложках, с применением неразрушающих методов контроля и метода высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.

Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие задачи.

1. Выполнить литературный обзор по напылению кальцийфосфатных покрытий методом ВЧ магнетронного распыления. Выполнить поиск ГОСТов и стандартов по покрытиям для медицины.
2. Выполнить подготовку титановых подложек и нанести покрытия методом ВЧ магнетронного распыления с использованием ГАП и ГАП 0,4-Zn.
3. Выполнить исследования по определению элементного состава покрытий, их структуры и морфологии с применением методов разрушающего и неразрушающего контроля.
4. Выполнить оценку эффективности использования метода измерения пробивного напряжения, как метода для оценки качества кальцийфосфатных покрытий.

2.2 Объекты исследования

В качестве материала подложки был использован титан марки BT1-0. Данный материал наиболее широко применяется в эндопротезировании, дентальной хирургии и др. Для работы был подготовлен ряд образцов в форме пластинок с размерами 10x10x1 мм³. Также были подготовлены титановые диски двух различных диаметров 10 и 25 мм толщиной 1 мм. После чего была произведена обработка поверхности на шлифовальных бумагах марок P600, P1000, P1500 и P2000. Далее образцы полировались с использованием

алмазных паст с абразивной способностью 18-20, 14-10 и 7-1 мкм. Затем производилась процедура очистки поверхности от различного рода загрязнений, обезжиривание образцов с помощью ацетона, обработка в ультразвуковой ванне и сушка. Нанесение кальцийфосфатных покрытий проводилось путем ВЧ магнетронного распыления.

2.3 Формирование кальцийфосфатных покрытий методом магнетронного распыления

В работе использовалась вакуумная установка с магнетронной напылительной системой и источником ионной очистки. Общий вид вакуумной установки представлен на рисунке 4. Вакуумная установка предназначена для производства изделий с модифицированными поверхностными свойствами в результате воздействия потоков распыленных частиц и ускоренных ионов. Конструкция установки обеспечивает ионную очистку поверхности образцов, температурное воздействие на подложку от 100 до 400°C и осаждение покрытий из неподвижного магнетрона внутри рабочей камеры. Система перемещения и позиционирования образцов обеспечивает движение рабочего стола перпендикулярно магнетрону и источнику ионной очистки, позволяющая проводить любую последовательность и сочетание вышеуказанных процедур.

Для напыления кальцийфосфатных покрытий использовалась ВЧ-магнетронная установка с рабочей частотой магнетронного источника 13,56 МГц.

Порошок ГАП был приготовлен методом механохимического синтеза в институте химии твердого тела и механохимии СО РАН профессором Чайкиной М.В. с внедрением 0,4 моля Zn. Химический состав порошка ГАП был подтвержден РФА (см. раздел 3.4). Катод магнетрона была мишень, которая была изготовлена как из порошка цинк-замещенного гидроксиапатита (ГАП-0,4Zn), так и из его смеси с поливиниловым спиртом марки 16/1 или 20/1 (ГОСТ 10779-78).



Рисунок 4 – Вакуумная установка с распылительной системой, источником ионов очистки и вращающимся подогреваемым столом с нагревом.

Затем порошок был спрессован в пресс-формах и спечен по керамической технологии на воздухе при температуре 1100°C в течение одного часа. Изготовление мишеней было проведено согласно ГОСТ 10779-78. Результат после прессования и спекания представлен на рисунке 5. Затем мишень была приклеена на основание магнетрона для последующего распыления.



Рисунок 5 – Мишень ГАП-0,4Zn после спекания в печи при температуре 1100°C.

Перед распылением мишени, поверхность подложки, находящаяся в вакуумной камере, была активирована с помощью источника ионов свободного замкнутого дрейфа электронов при энергии 1,5-2,9 эВ, токе 10-30 мА и при давлении в камере 0,1-0,2 Па. Активация поверхности производится с целью очистки поверхности и усиления адгезии осаждаемой пленки к материалу подложки. Время ионной активации составляло 15 минут во всех случаях напыления. Рабочее давление в камере - 0,7 Па, время напыления – 3 часа. Давление в процессе напыления выбирали в интервале 0,25-1,5 Па, при котором длина свободного пробега атомов кальция и фосфора в несколько раз меньше расстояния между мишенью и поверхностью конденсации покрытия, что способствует равномерному формированию покрытия. С ростом давления в указанном интервале отношение кальция к фосфору монотонно уменьшается в пределах 30%.

Для того чтобы получить покрытия, имеющие различный элементный состав и толщину, был совершен ряд процессов напыления чистого ГАП при различных расстояниях от мишени до подложки. Данная серия образцов была необходима для установления связи между величиной пробивного напряжения и элементным составом или толщиной покрытия (таблица 2).

Таблица 2 –Серия нанесений покрытий ГАП на титановые подложки с различными расстояниями от мишени до поверхности образца.

Мощность магнетрона, Вт	Давление в вакуумной камере, Па	Расстояние от мишени до подложки, мм	Длительность процесса напыления, час	Количество образцов, шт
250	0,7	95	3	3
250	0,7	95	3	3
250	0,7	95	3	3
250	0,7	60	3	3
250	0,7	40	3	3
250	0,7	80	3	3

Также для более глубокого понимания процесса формирования тонкой кальций фосфатной структуры и ее управления был проведен ряд напылений при различной температуре подложки. Распыляемым материалом в данном случае являлся ГАП-0,4 Zn. Температура подложки была измерена с помощью термопары находящейся в непосредственной близости с образцами. Серия напылений представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Серия напылений произведенная с различной температурой подложки

Мощность магнетрона, Вт	Давление в вакуумной камере, Па	Расстояние от мишени до подложки, мм	Температура нагрева подложки, °С	Количество образцов, шт
250	0,7	95	<50	3
250	0,7	95	100	3
250	0,7	95	200	3
250	0,7	60	300	3
250	0,7	40	400	3

2.4 Методы исследования

В следующих разделах будет представлено описание методов исследования, которые были использованы для установления параметров кальций фосфатных покрытий для медицины, регламентированных стандартами ISO и ГОСТ. В данной работе были использованы следующие методы исследования: растровая электронная микроскопия (РЭМ),

фокусируемый ионный пучок (ФИП), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), рентгенофазовый анализ (РФА), Рамановская спектроскопия, измерение пробивного напряжения. Большинство из представленных методов являются неразрушающими методами контроля.

2.4.1 Растровая электронная микроскопия и фокусируемый ионный пучок

Исследования структуры различных материалов и покрытий в современном материаловедении не представляются возможными без применения растровой электронной микроскопии (РЭМ). Разработка и исследование новых наноструктурных материалов диктует высокие требования к контролю структуры, фазового состава и состоянию поверхности материала в процессе препарирования. Система, в которой реализуются метод фокусированного ионного пучка (ФИП) и метод РЭМ полностью отвечает заданным требованиям. Метод ФИП не только позволяет производить высокоразрешающую сканирующую ионную микроскопию, но и позволяет производить прецизионное селективное ионное травление *in situ*, а колонна растровой электронной микроскопии позволяет визуально контролировать процесс [46].

Система ФИП состоит из ионной колонны, рабочей камеры, вакуумной системы, газово-инжекционной системы и детектора вторичных электронов. Принцип работы данной системы заключается в нижеследующем. С помощью системы электродов и жидкометаллического ионного источника, при приложении вытягивающего напряжения, формируется пучок положительно заряженных ионов диаметром 5-7 нм. При помощи системы апертур, линз и отклоняющих электродов пучок фокусируется и направляется на образец [47]. В то время как с помощью электронного пучка формируется изображение выбранной области, ФИП модифицирует поверхность. В системе так же задействованы манипуляторы высокой точности для перемещения образцов

вырезанных ионным пучком. Это открывает возможности для препарирования тонких фольг из образца с помощью ионного пучка для последующего исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

2.4.2 Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия - вид зондовой микроскопии, в основе которого лежит силовое взаимодействие атомов. На расстоянии около одного ангстрема между атомами образца и атомом зонда возникают силы отталкивания, а на больших расстояниях – силы притяжения. Идея устройства очень проста – кантилевер с атомным зондом, перемещаясь относительно поверхности и реагируя на силовое взаимодействие, регистрирует ее рельеф.

В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом приготовленных зондов в виде игл. Рабочая часть таких зондов (острий) имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах по порядку величин составляет 0,1 – 10 нм. В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце (рисунок 6). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью [1].

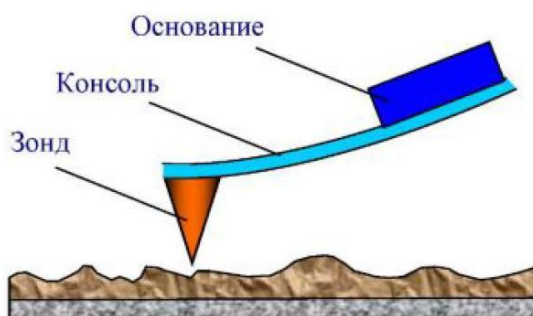


Рисунок 6 – Схематичное представление консоли с зондом на конце

Качественно работу АСМ можно пояснить на примере сил Ван-дер-Ваальса. Наиболее часто энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга, аппроксимируют степенной функцией - потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\} \quad (4)$$

Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнодействующее притяжение, обусловленное, в основном, диполь - дипольным взаимодействием атомов. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Параметр r_0 – равновесное расстояние между атомами, U_0 - значение энергии в минимуме. Потенциал Леннарда-Джонса позволяет оценить силу взаимодействия зонда с образцом. Общую энергию системы можно получить, суммируя элементарные взаимодействия для каждого из атомов зонда и образца.

В общем случае данная сила имеет как нормальную к поверхности, так и латеральную (лежащую в плоскости поверхности образца) составляющие. Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет более сложный характер, однако основные черты данного взаимодействия сохраняются - зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых (рисунок 7).



Рисунок 7 – График зависимости силы Ван-дер-Ваальса от расстояния между кантилевером и поверхностью образца

АСМ выполняется в полуконтактном и контактном режимах. Радиус закругления зонда равняется 10нм. Схема прибора представлена на рисунке 8.

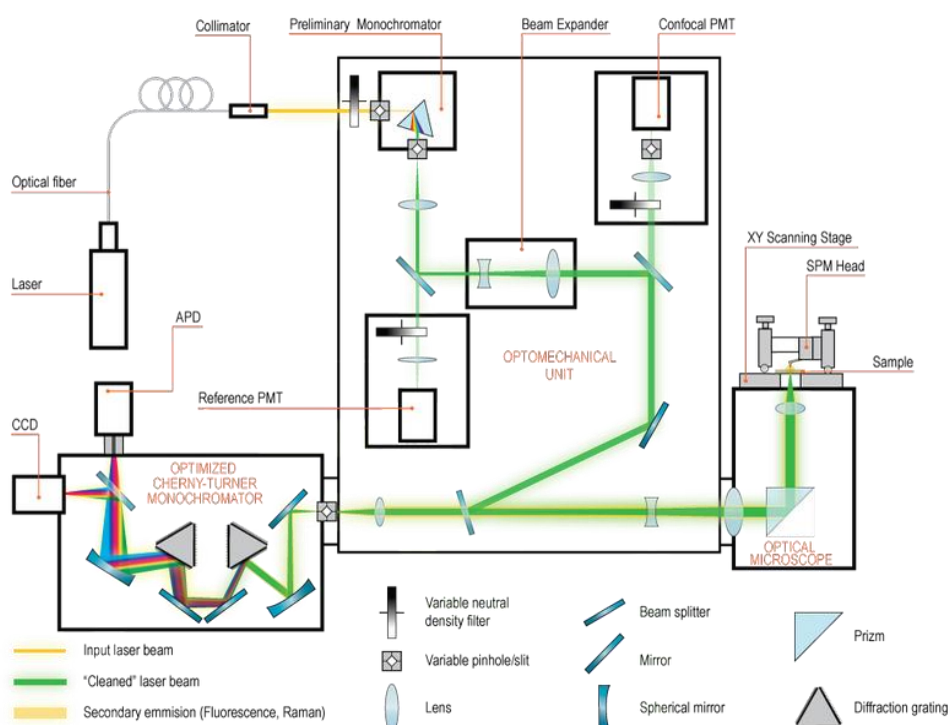


Рисунок 8 – Схема прибора Centaur U HR - комплекс, сочетающий сканирующий зондовый микроскоп, конфокальный микроскоп/спектрометр с двойной дисперсией для получения спектров рамановского рассеяния и флюоресценции и спектральных изображений, конфокальный лазерный микроскоп и оптический прямой микроскоп.

2.4.3 Рентгенофазовый анализ

Исследование атомной структуры вещества проводят, используя рентгеновские методы, т.к. они являются самыми надежными и информативными. Особое место среди множества этих методов занимает рентгеновский фазовый анализ (РФА). Метод РФА основан на процессе взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, а физической основой метода является дифракция [49].

РФА позволяет определить фазовый состав исследуемого образца, а также показывает нахождение точных позиций атомов в кристаллической решётке и её параметров. Фаза представляет собой пространственное однородное, равновесное состояние вещества, характеризующееся своеобразным элементарным составом и атомной структурой, и отделенную от других его частей границей раздела, при переходе которой свойства меняются скачком.

Рентгеновское излучение – это электромагнитные волны с энергией фотонов от единиц до сотен килоэлектронвольт, т.е. находится между УФ и гамма-излучением [50].

Реализация методик РФА на практике осуществляется на специализированной аппаратуре - дифрактометре (рисунок 9). Он измеряет зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения от угла рассеяния, и состоит из источника рентгеновского излучения и детектора, размещенных на гониометре, а также программных комплексов, с помощью которых управляют режимом работы.

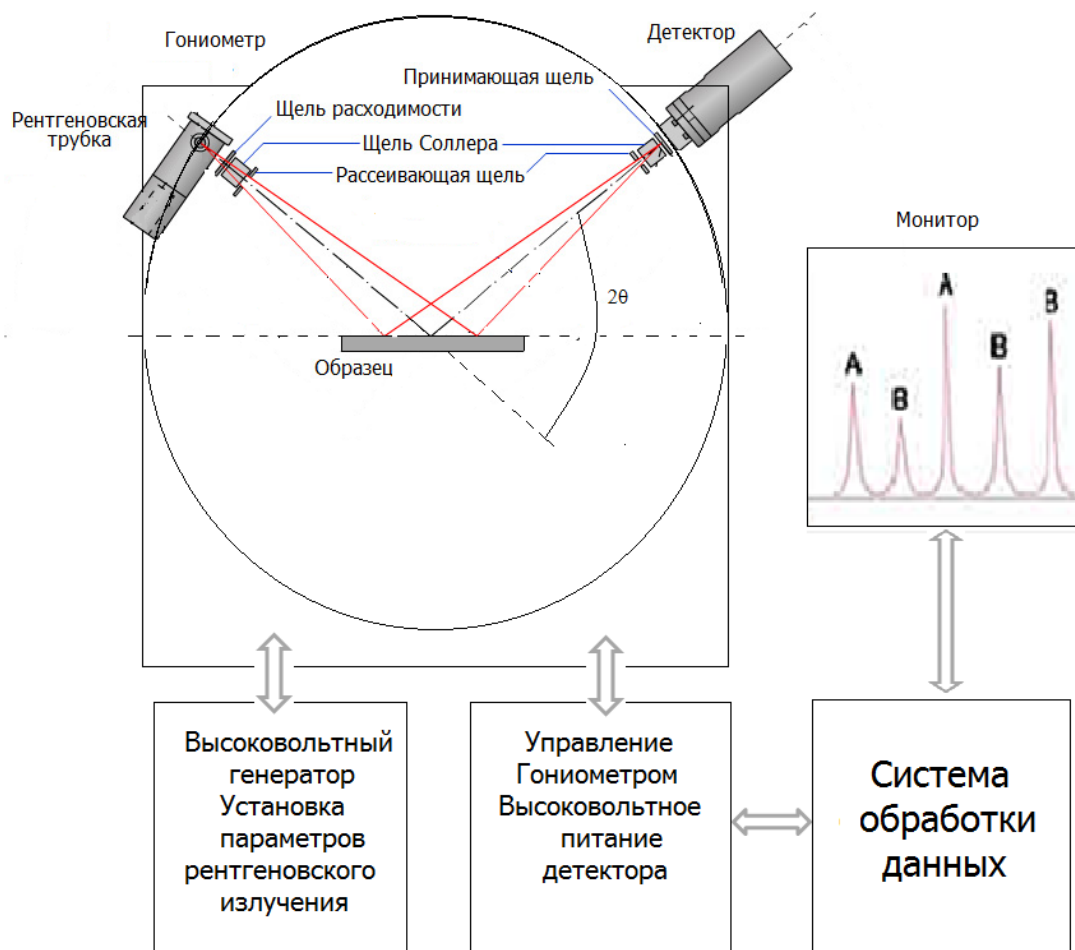


Рисунок 9 – Принципиальная схема работы дифрактометра.

На направлении дифрагированного пучка находится рассеивающая щель, при проходе которой отсекается другое рассеянное излучение, и попадает на вторую щель Соллера и приемную щель, а далее на детектор, который при изменении угла во время движения гониометра непрерывно регистрирует интенсивность рентгеновского излучения. Причем интенсивные пики наблюдаются, только при выполнении условия Вульфа-Брэггов [51]:

$$2d\sin 2\theta = n\lambda, \quad (5)$$

где d – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями;

θ – угол, под которым наблюдается дифракция;

n – порядок дифракции;

λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл.

Анализ проводится по полному профилю дифрактограммы (метод Ритвельда). Дифрактограмма представляет собой суммарную картину отражения характеристических лучей от всех кристаллографических плоскостей. Ориентация этих плоскостей относительно осей решетки описывается индексами Миллера hkl . Для определения индексов hkl дифракционных отражений от исследуемых образцов используют базу данных ICDD: International Centre of Diffraction Data [49].

Для оценки размеров кристаллитов в поликристаллах (зёрен) или размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) используют формулу Шерера [50]:

$$D_{hkl} = n\lambda / \beta \cos \theta , \quad (6)$$

где D_{hkl} – размер ОКР;

λ – длина волны излучения;

β – интегральная ширина;

n – коэффициент, зависящий от формы частицы и близкий к 1;

θ – угол скольжения.

Размер ОКР обычно на 10-15 % меньше реального размера кристаллитов, поскольку область когерентного рассеяния соответствует внутренней (упорядоченной) области зерна и не включает сильно искажённые и аморфные границы кристаллита.

В работе был использован дифрактометр ДРОН-07, Россия, с источником ^{60}Co . Для анализа полученных спектров была использована программа «PowderCell 2.4».

2.4.4 Рамановская спектроскопия

Одним из активно используемых методов исследования молекулярных структур является спектроскопия комбинационного рассеяния или Рамановская спектроскопия. Метод имеет множество преимуществ по сравнению с другими аналитическими методами. Данный метод является неразрушающим; бесконтактным; не требующим подготовки пробы и др. Поэтому Рамановская

спектроскопия является одним из важнейших аналитических и исследовательских инструментов [52].

Еще одним немаловажным преимуществом является его способность сочетать различные методы исследований, что позволяет совмещать достоинства каждого из них и компенсировать присущие каждому методу недостатки. Например, совместное использование Рамановской спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии (атомно-силовой микроскопии) можно изучить состав, структуру и взаимодействия органических и неорганических веществ, особенности структуры биологических клеток и микроэлектромеханических систем (MEMS) и многое другое. Данный комплект исследований выполнен с помощью научно-исследовательского комплекса Centaur.

Рамановская спектроскопия – спектроскопический метод изучения колебательных, вращательных и иных низкочастотных мод исследуемого вещества в интервале значения волнового числа от 2 см^{-1} до 4000 см^{-1} , основанный на явлении неупругого (комбинационного, рамановского) рассеяния монохроматического света в видимом, ближнем УФ или ближнем ИК диапазонах [53].

Существует также множество методов позволяющих получить информацию о расположении атомов в веществе, химическом составе, например, метод рентгеновской дифракции (рентгенофазовый анализ) или электронной спектроскопии для химического анализа (ESCA).

Однако с уменьшением размера частиц до величины порядка 50 межплоскостных расстояний и меньше, рентгенофазовый анализ становится менее эффективным. Так как для таких мелких кристаллов, роль поверхностных атомов становится незначительной по сравнению с атомами в объеме зерна. Поэтому можно наблюдать поверхностные реакции, которые скрыты в более крупных частицах [57].

Адсорбированные молекулярные частицы очень часто имеют характерные Рамановские спектры, и их присутствие может быть измерено и качественно и количественно.

Типичная экспериментальная установка для регистрации спектров комбинационного рассеяния света, как правило, содержит следующие основные блоки: источник возбуждения (лазер), осветитель, спектральный прибор (монохроматор), фотоприемник, систему регистрации (детектор). Таким образом, эффект комбинационного (рамановского) рассеяния – это рассеяние света веществом, при котором наблюдается заметное изменение частоты рассеиваемого света. При использовании монохроматического излучения при комбинационном рассеянии в спектре рассеянного излучения обнаруживаются дополнительные линии, число и расположение которых определяется молекулярным строением рассеивающего вещества [58]. Лазер обеспечивает интенсивный монохроматический свет различных длин волн от ближнего ИК ($\lambda = 1064$ нм) до среднего УФ ($\lambda = 266$ нм). При этом большинство спектрометров используют лазеры с зеленой длиной волны ($\lambda = 514,5$ или 532 нм). Главным образом, потому, что фотонные детекторы более чувствительны в этом спектральном диапазоне. Длина волны лазерного луча сильно влияет на пространственную разрешающую способность механизма фокусировки объекта. Предел латерального разрешения в плоскости объекта (т.е. в горизонтальном направлении) ограничен примерно половиной длины волны возбуждающего фотона (условие Рэлея). Осевое разрешение зависит от свойств поглощения изучаемого материала [57].

Рамановские спектры регистрируются, когда источник фиксирует волновое число падающих фотонов. Тогда число рассеянных фотонов получают, учитывая функцию, связанную с их волновым числом. В результате Рамановский спектр не зависит от спектральных характеристик падающего света. Таким образом, можно использовать пучок света лазера видимого диапазона для возбуждения и собирания видимых рассеянных фотонов. Это позволяет использовать видимую оптику для работы с прозрачными

материалами наподобие водных растворов или во влажной среде, но учитывая тот факт, что Рамановский спектр рассеяния всегда имеет низкую амплитуду в сравнении с поглощением. Только недавно с появлением ПЗС-детекторов, появилась возможность получать Рамановские спектры при заданной скорости и достаточно низким уровнем шумов, действующей при многочисленных режимах особенно для анализа поверхности.

Главным параметром Рамановской спектроскопии является тип колебательных мод, который зависит от приведенной массы захваченных атомов и прочности химической связи, различные интервалы волнового числа дают уникальную информацию. В области низких волновых чисел ($0-200\text{ см}^{-1}$) наблюдается движение массивных групп атомов (большой массы). Отсюда следует, что эти полосы очень чувствительны с точностью до нескольких нм, тем самым соответствуют информации полученной с помощью метода дифракции рентгеновских лучей (около 10-50 кристаллографических плоскостей). Полосы с высоким волновым числом соответствуют прочным связям и легким атомам (часто атомы кислорода в оксидах). Самые высокие частоты соответствуют растяжению связи металл–кислород. Их положение больше зависит от расстояния связи металл–кислород, чем от точности кристаллографической структуры, структура в свою очередь определяет количество наблюдаемых полос. Промежуточное значение волновых чисел часто – это типы колебаний, которые сопровождаются изменением углов между связями молекул [56]. На рисунке 10 представлена принципиальная схема работы Рамановского спектрометра.

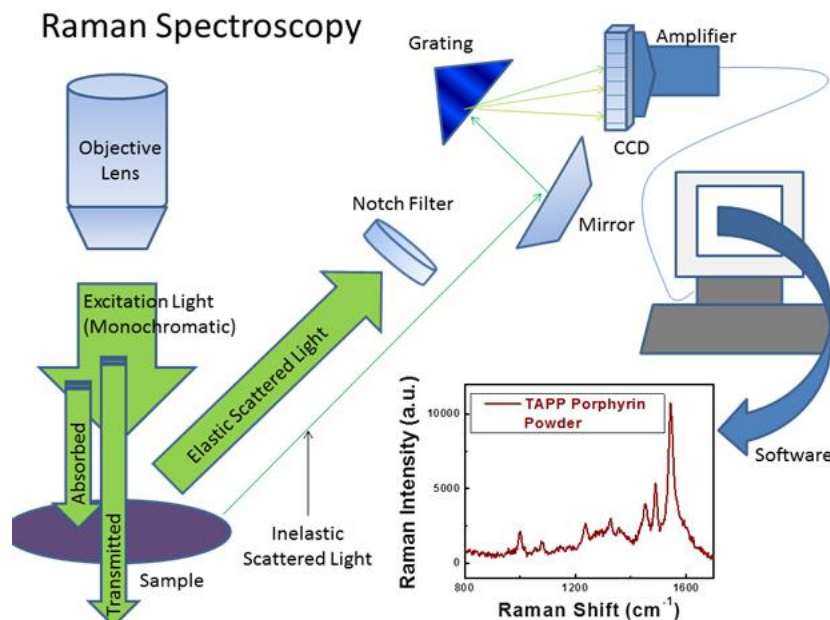


Рисунок 10. – Принципиальная схема работы Рамановского спектрометра

В данной работе был использован прибор Centaur U HR – комплекс, сочетающий сканирующий зондовый микроскоп, конфокальный микроскоп/спектрометр с двойной дисперсией для получения спектров Рамановского рассеяния и флюоресценции и спектральных изображений, конфокальный лазерный микроскоп и оптический прямой микроскоп.

2.4.5 Просвечивающая электронная микроскопия

Всю полноту исследования микроструктуры материала, особенно тонких нанокристаллических пленок, структуру которых получить какими либо другими методами зачастую невозможно, может предоставить только просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). В отличие от классической ПЭМ микроскопия высокого разрешения (ВР ПЭМ) обладает рядом значительных преимуществ. Для определения размера зерна в классической просвечивающей микроскопии существует два основных метода. Первый из которых, заключается в определении среднего размера нанокристаллитов из полуширины дифракционных линий на дифрактограмме по формуле Дебая-Шеррера.[59] Однако данный метод может приводить к значительным погрешностям ввиду эффекта уширения дифракционных максимумов и их

сложной форме, данный эффект проявляется наиболее сильно при исследовании наноструктур. Данный эффект зависит от множества факторов, таких как суперпозиция дифракционных линий от нескольких фаз.

ПЭМ это метод позволяющий получать информацию об образце по средствам взаимодействия пучка электронов, проходящих через тонкую структуру материала. Взаимодействие электронов с образцом формирует изображение, которое увеличивается и формируется с помощью системы магнитных линз. Причина для использования электронов, кроется в улучшенном разрешении изображения по сравнению с оптическим микроскопом. Согласно закону Луи де Бройля, электроны, как и вся материя, имеет свойства частицы и свойства волны в одно и то же время. Следовательно, пучок электронов может быть представлен как волна де Бройля, на этом и построен принцип работы ПЭМ.

Электроны генерируются по средствам термоэлектронной или автоэлектронной эмиссии в электронной пушке микроскопа. После генерации, электроны ускоряются электрическим потенциалом и фокусируются на образце с помощью системы электромагнитных линз. По аналогии с растровой электронной микроскопией в ПЭМ может быть добавлена специальная система позволяющая снимать в режиме просвечивающего растрового электронного микроскопа (ПРЭМ). Благодаря этому разрешение объектов может быть многократно увеличено. Часто в ПЭМ добавляют различные приставки, например, такой приставкой может быть энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДРС). Энергодисперсионный рентгеновский анализ (ЭДРА) позволяет определять элементный состав исследуемого материала, анализируя рентгеновский спектр, возбужденный с поверхности материала потоком электронов.[60]

Корректировка аберрации ПЭМ позволяет снизить фоновый шум и позволяет достичь разрешения до 0,1 нм или лучше. Такие ПЭМ называются высокоразрешающие просвечивающие электронные микроскопы (ВР ПЭМ.).

Такие микроскопы позволяют рассчитывать межплоскостные расстояния и позицию атомов с точностью до пикометра (Рисунок 11).

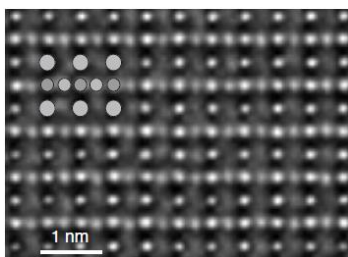


Рисунок 11 – ВР ПЭМ изображение структуры SrTiO_3 , снятой по направлению $[110]$ с использованием прибора FEI Titan 80-300 с коррекцией изображения при 300 кэВ. Все разновидности атомов видимы светлыми точками на темном заднем фоне [59].

В работе были использованы микроскопы Zeiss Libra 200 Transmission Electron Microscope, Германия, и JEOL JEM-2100, Япония.

2.4.6 Метод пробивного напряжения

Пробивное напряжение определялось в схеме острей-плоскость, при этом плоскостью являлся сам металлический образец под покрытием, а сверху устанавливался электрод-острие, изготовленный из нержавеющей стали с радиусом закругления 50 мкм. Напряжение подавалось от источника питания Б5-49, момент пробоя фиксировался стрелочным милливольтметром. Схема испытаний представлена на рисунке 12. Для определения размеров участков кальций-фосфатного покрытия на титане, не имеющих сквозных каналов проводимости в схеме испытаний применён электрод 2 площадью $0,5\text{см}^2$.

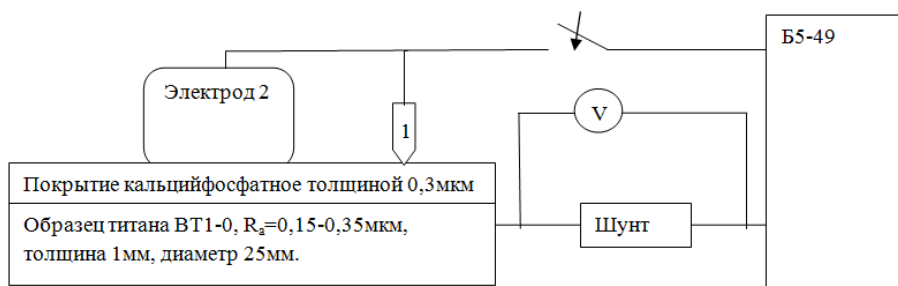


Рисунок 12 – Схема испытаний кальций-фосфатных покрытий на величину пробивного напряжения (электрод 1) и наличие сквозных проводящих каналов (электрод 2).

Испытания проводились при электрическом потенциале 0,5-5,5 В с перемещением испытательного электрода на полный свой диаметр после каждой серии испытаний по всей поверхности покрытия общей площадью 5 см². Число мест установки электрода на поверхности покрытия равнялось 50. Диаметр электрода - 8мм, диаметр образца с покрытием - 10-13 мм.

Потенциальный электрод перемещается без соприкосновения с поверхностью покрытия в разные места, опускается на него строго вертикально. В каждом месте установки электрода подаётся минимальное напряжение 0,5 В и ступенчато с шагом 1 В поднимается до 5,5 В. Места установки электрода на образце меняются несколько раз с охватом всей площади образца. Канал проводимости регистрировался по движению стрелки милливольтметра и изменению режима стабилизации источника питания (с напряжения на ток). Если при установке электрода в какое-либо положение при 0,5 В регистрировался канал проводимости, то он не исчезал вплоть до 5,5В. В кальций-фосфатном покрытии на полированной поверхности титана под испытательным электродом площадью 0,5 см², устанавливаемом в разных местах покрытия, имеются участки со сквозной проводимостью. Более 90% площади образца с покрытием являются однородными в диэлектрическом отношении.

3. Экспериментальные результаты

3.1 Морфология тонкой структуры и направления роста покрытия

На рисунке 13а представлен образец поверхности после травления фокусируемым пучком ионов галлия. В данном случае травление было выполнено в технике H-bar. Таким образом, в центре образца образуется зона подложки с покрытием толщиной менее 100 нм для последующего исследования в ПЭМ. После травления легко фиксировать толщину покрытия ГАП-0,4Zn, которая в данном случае составляла $\approx 458\text{nm} \pm 20\text{nm}$ (рис. 13б). Данный метод позволяет получить образцы, пригодные для исследований на ПЭМ, сохраняя при этом объемный образец. Такой образец легче

транспортировать, однако время травления увеличено в сравнении с техникой ФИП lift-out. На рис. 13 б представлен результат применения техники подготовки образцов по схеме ФИП lift-out. После проведения L-образного травления поверхности образца с покрытием, получившуюся тонкую фольгу возможно вытащить из образца и прикрепить к медному кольцу (рис. 13в). После этого проводится дополнительное утонение образца потоком ионов до толщины примерно 100 нм для последующих исследований в ПЭМ. На рис. 13 г так же была измерена толщина покрытия ГАП-0,4Zn, которая оказалась равной $458\text{nm} \pm 20\text{nm}$, что согласуется с результатами измерения толщины покрытия, полученных в ходе применения метода, описанного выше.

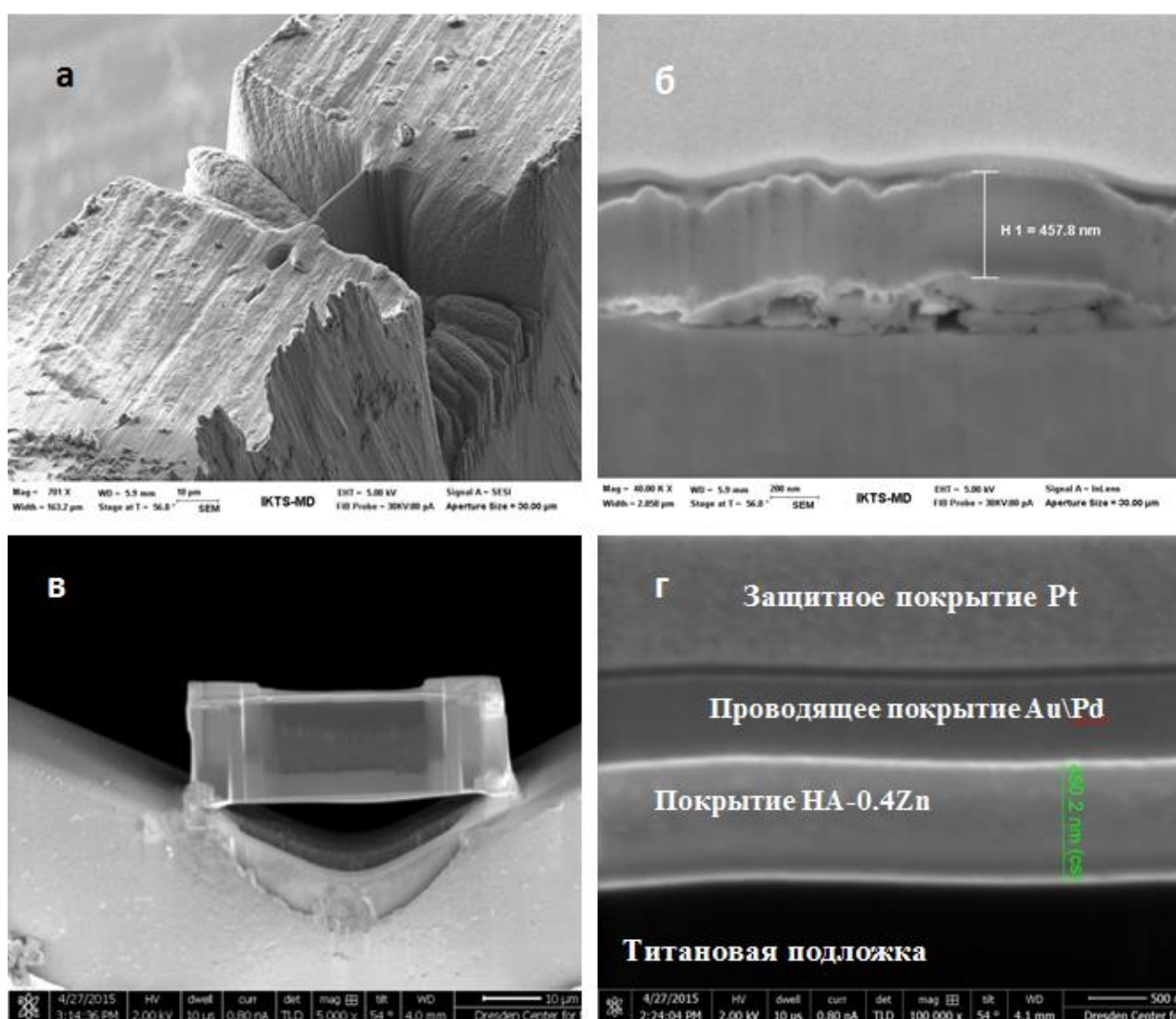


Рисунок 13 – Изображения фольг полученных из покрытия ГАП-0,4Zn и титановой подложки. На рисунках а и б представлен результат травления ФИП и измерения толщины покрытия на подложке. Общий вид фольги закрепленной на подложкодержателе после метода ФИП lift-out и измерение толщины покрытия представлен на рисунке в и г.

На рисунке 14а представлены электронно-микроскопические изображения покрытия ГАП-0,4 Zn в ПЭМ. На изображении хорошо прослеживается кристаллическая структура покрытия с равновесными зернами. Данный тип структуры имеет наименьшие внутренние остаточные напряжения, что положительно сказывается на механических свойствах материала. Вероятность появления трещин или сколов на поверхности материала с данным типом структуры значительно ниже по сравнению с крупнозернистой структурой. На рисунке 15б показан общий вид покрытия на титановой подложке.

В процессе подготовки на поверхность покрытия ГАП-0,4Zn был нанесен защитный слой платины, для того чтобы покрытие не подвергалось бомбардировке ионами галлия в процессе травления. Также перед нанесением платины было нанесено золото/палладиевое проводящее покрытие, т.к. ГАП является не проводящим материалом. В зоне интерфейса покрытия и титановой подложки была обнаружена аморфная фаза ГАП толщиной 8 нм, из которой и растет кристаллическая равноосная зеренная структура. Кристалличность покрытия так же доказана наличием единичных пиков на микродифракции.

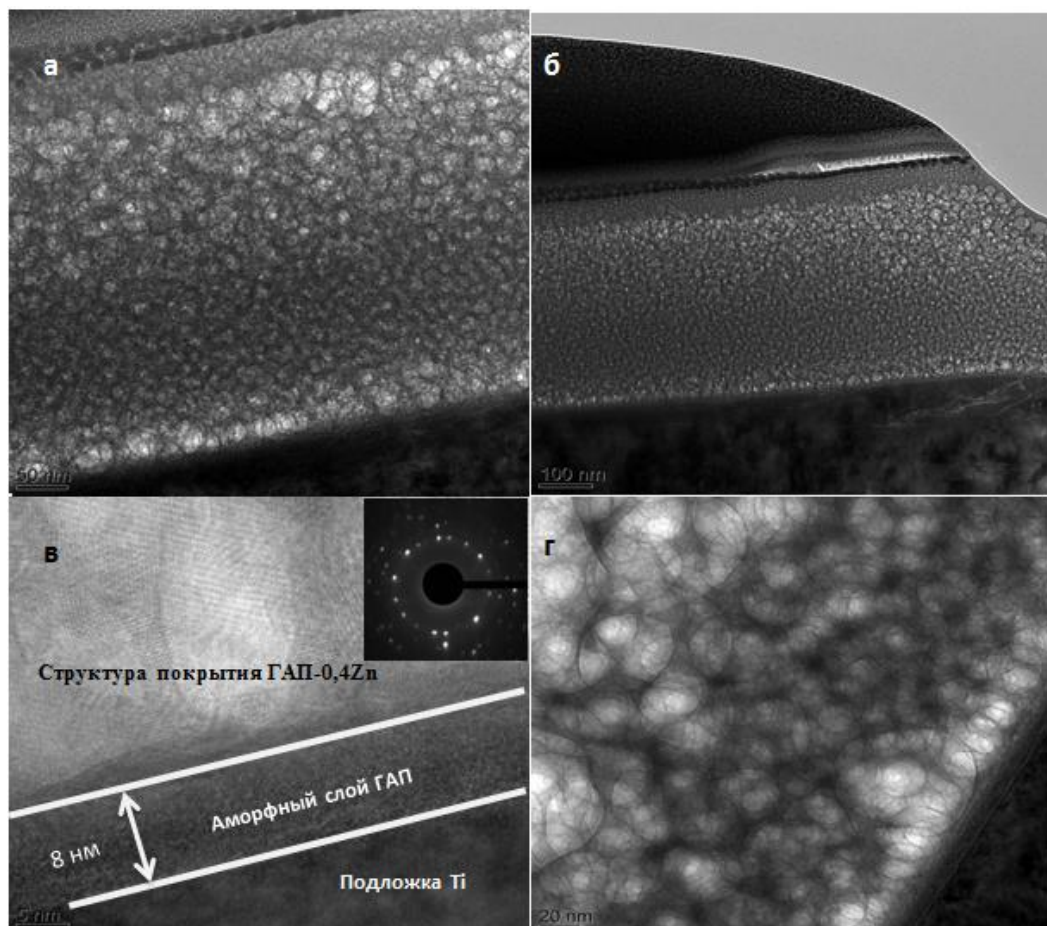


Рисунок 14 – Поперечное сечение образца ГАП-0,4Zn на титановой подложке. а и б Общий вид структуры покрытия. Интерфейс между подложкой и покрытием с промежуточным аморфным слоем ГАП (в). ПРЭМ изображение структуры покрытия (г).

На всех представленных микрофотографиях микроструктуры покрытия можно идентифицировать ее градиентность. Так размер зерна меняется от основания подложки к поверхности покрытия. По результатам измерения размера зерна данных микроскопии была построена зависимость размера зерна в покрытии от расстояния от основания подложки до рассматриваемой области или зоны покрытия. (см. рис. 15) Наибольший размер зерна 27 ± 3 нм наблюдается на расстоянии 350 нм от подложки. После чего, размер зерна сильно уменьшается на расстоянии в 150 нм от подложки и становится равным 10 ± 3 нм. Среднее значение размера зерна в целом по покрытию составило 22 ± 3 нм. Таким образом, морфология покрытия представляет собой градиентную сложную структуру с большим разбросом размеров зерна. Такой вид структуры

может быть объяснен создавшимися на поверхности подложки при осаждении особых термодинамических условий для роста покрытия.

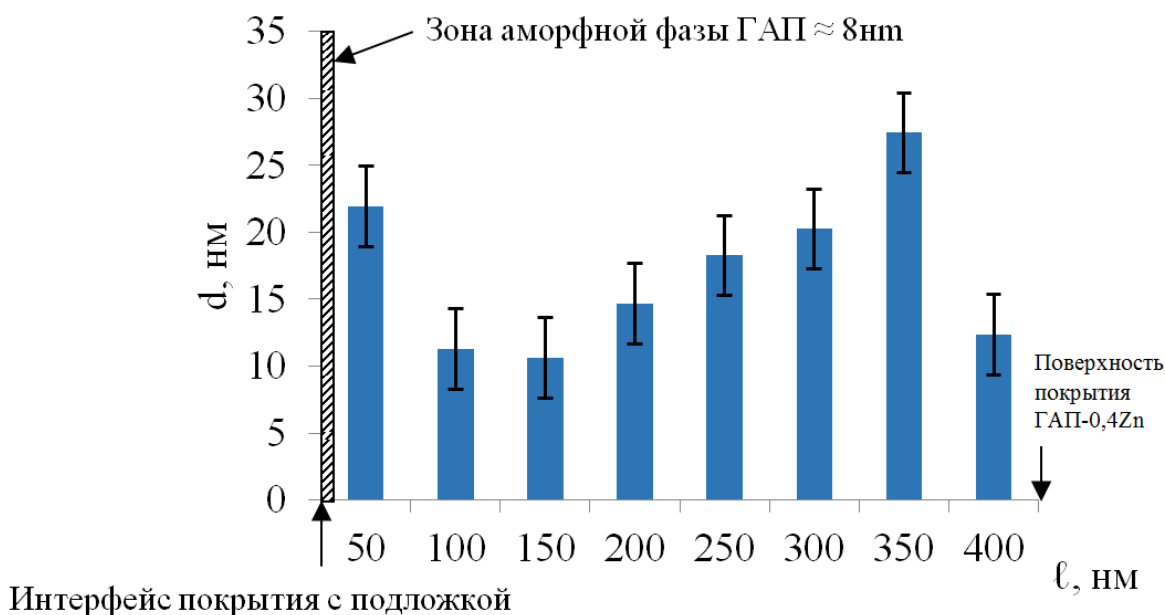


Рисунок 15 – Гистограмма изменения размера зерна изменяющихся от подложки то верхнего слоя покрытия.

Микродифракционные картины от покрытия говорят о поликристаллическом типе структуры материала (Рисунок 16а). По микродифракционным картинам были определены межплоскостные расстояния. Они оказались равными 2,39, 3,50, 4,07, 5,25 Å. Межплоскостные расстояния так же были определены и с использованием результатов высокоразрешающей ПЭМ (см. рис. 16а). Они соответствуют данным, полученным по микродифракциям и оказались равными 2,32, 4,1, 5,17 Å. Полученные данные при сравнении с табличными данными для гексагональной решетки гидроксиапатита оказались идентичными, что подтверждает факт наличия кристаллического гидроксиапатита. Однако в зоне интерфейса подложки и покрытия существует квазиаморфный слой ГАП. Здесь можно также идентифицировать нанозерна со средним размером 8 нм.

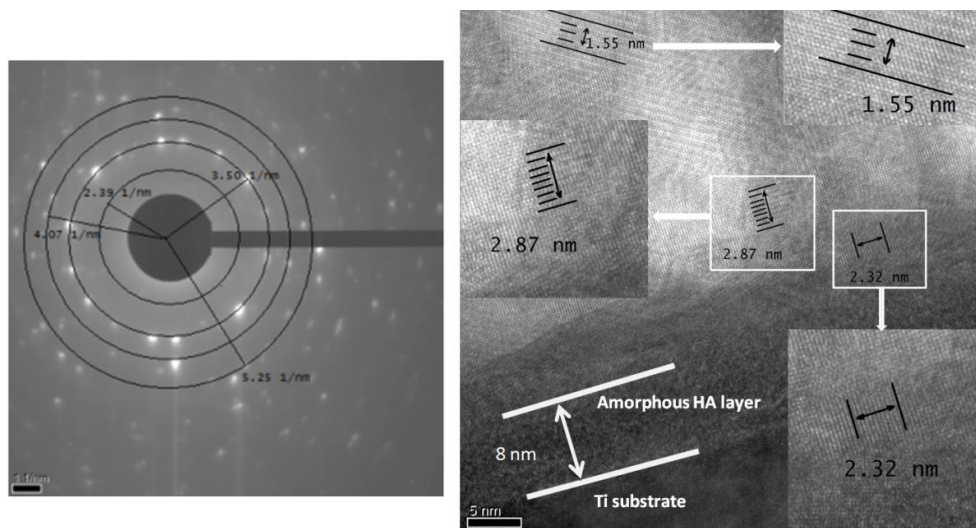


Рисунок 16 – Измерение межплоскостных расстояний по результатам ВР ПЭМ и микродифракция структуры покрытия. Черными линиями выделены атомные плоскости, которые были взяты для расчёта.

На рисунке 17 показан общий вид структуры ГАП-0,4Zn после ионного травления. Тонкая структура ГАП-0,4Zn оказалась чувствительной к воздействию пучка высокоэнергетичных электронов. При исследовании полученной фольги, размер зерен начинал расти, после чего фольга начала деградировать. Однако структура покрытия выглядит идентично по сравнению с ранее полученными результатами и в использовании другого метода пробподготовки (ФИП). Это доказывает, что полученные результаты являются достоверными и воспроизводимыми.

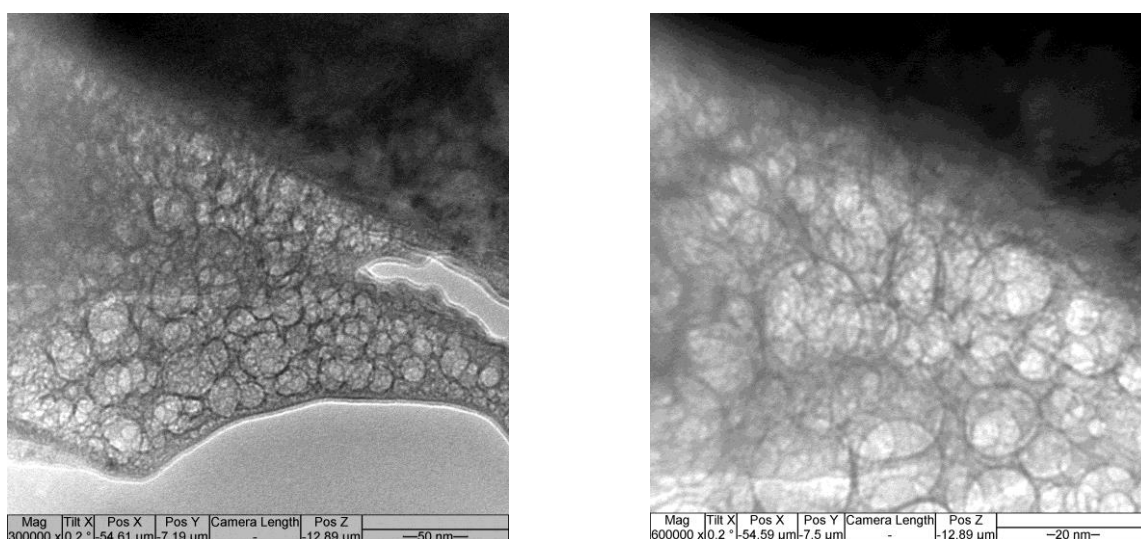


Рисунок 17 – Общий вид структуры покрытия на ПЭМ ГАП-0,4Zn после травления в установке ионного утонения (Ion Slicer).

3.2 Топография и шероховатость

После процесса напыления покрытия, топография поверхности представляет собой сформировавшуюся структуру. На рисунке 18 представлен изображение поверхности, полученный с помощью АСМ, размер зоны -5х 5 мкм. После процесса напыления происходит формирование отдельных упорядоченных структурных элементов или зёрен покрытия, средний размер которых составляет 260 нм.

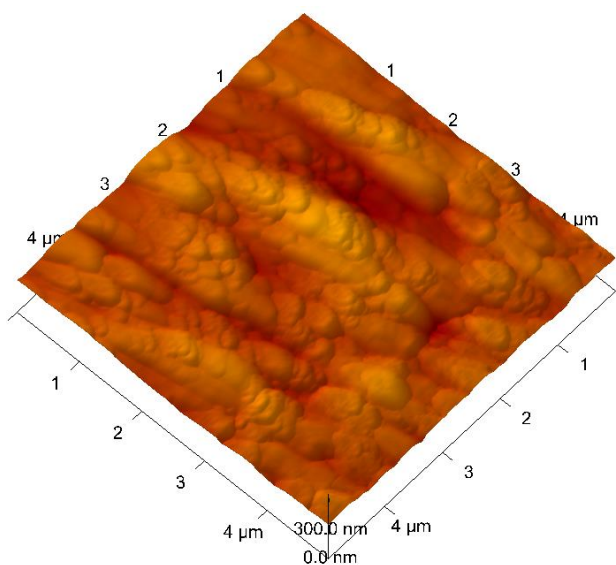


Рисунок 18 – Морфология покрытия на подложке ВТ 1-0, полученного при $T_{\text{подложки}}=200^{\circ}\text{C}$ распылением мишени ГАП-0.4Zn. Зона сканирования - 5х5 μm

Далее представлено изображение (рисунок 19) поверхности зоны сканирования размером 2х2 мкм. Зёрна покрытия имеют четко различимые границы.

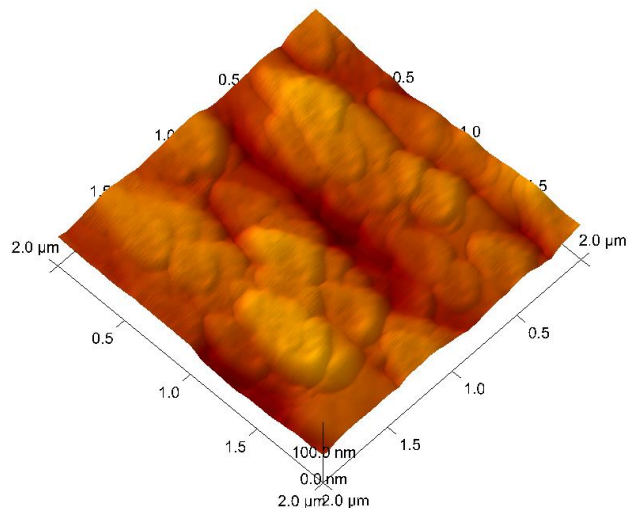


Рисунок 19 – Морфология покрытий на подложке ВТ 1-0 полученных при $T_{\text{подложки}}=200^{\circ}\text{C}$ распылением мишени ГАП-0.4Zn. Зона сканирования - $2 \times 2 \mu\text{m}$

При увеличении температуры подложки в ходе напыления происходит изменение формы зерен и морфологии покрытия. Данный факт подтверждает изображение покрытия, полученного при температуре подложки 400°C (рисунок 20). В этом случае наблюдается столбчатообразный тип структуры.

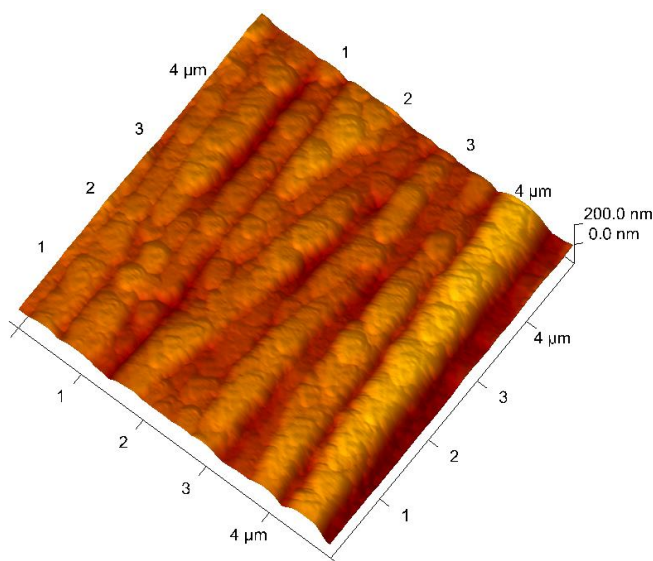


Рисунок 20 – Морфология покрытий на подложке ВТ 1-0, полученных при $T_{\text{подложки}}=400^{\circ}\text{C}$ распылением мишени ГАП-0.4Zn. Зона сканирования - $5 \times 5 \mu\text{m}$

При меньшей зоне сканирования (рисунок 21) удастся идентифицировать боковые стенки столбцов материала. Средний размер поперечного сечения такого столбца равен 10-20 нм. Отметим, что размер зерна в покрытии, при температуре подложки $T_{\text{подложки}}=400^{\circ}\text{C}$ наиболее приближен к

среднему размеру кристаллов биологического ГА в составе костной ткани (30-50 нм) [14]. В костной ткани эти кристаллы имеют пластинчатую форму, в случае же формирования покрытий образуется сферическая форма зерна, как наиболее энергетически выгодная.

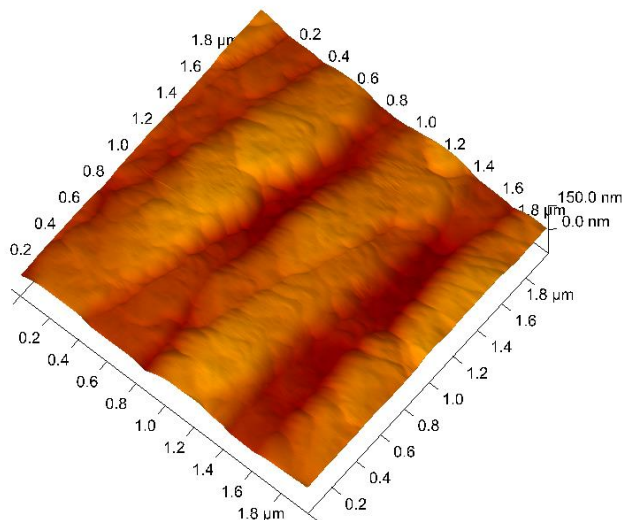


Рисунок 21 – Морфология покрытий на подложке ВТ 1-0, полученных при $T_{\text{подложки}}=400^{\circ}\text{C}$ распылением мишени ГАП-0.4Zn. Зона сканирования - $2 \times 2 \mu\text{m}$

Таким образом, АСМ подтвердила изменения структуры покрытия, связанные с увеличением температуры подложки при напылении ГАП-0,4Zn.

3.3 Исследование молекулярных связей при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния

Для исследования полученных соединений в покрытии была использована Раман спектроскопия, т.к. она позволяет идентифицировать спектры молекулярных структур с высоким разрешением. Однако поскольку исследования были проведены на тонких покрытиях, а не на объёмных образцах, наблюдается уширение основных спектральных линий апатита, что значительно усложняет их идентификацию.

Результаты Раман-спектроскопии образцов титанового сплава ВТ1-0 с ГАП-0.4Zn покрытиями, полученными при различных режимах, изображены на рисунке 22. Наибольшая интенсивность линий наблюдается при значении Раман сдвига 964 см^{-1} , что соответствует линии колебания $\nu_1\text{PO}_4$ в спектре

апатита. Идентификацию диапазона спектра от 900 до 400 см^{-1} невозможно провести из-за присутствия основных линий рутила, располагающихся в области 600 см^{-1} , интенсивность которых значительно выше. Идентификация рутила в спектре была проведена на основе идентификационной карте № R040049 «Rutile (TiO_2)» БД «RRUFF».

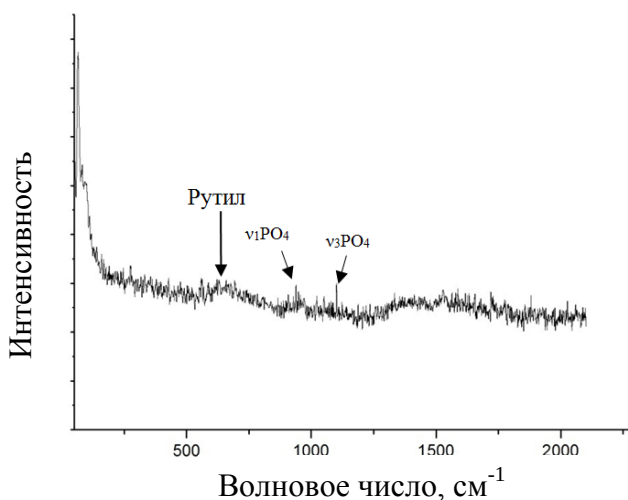


Рисунок 22 – Рамановский спектр, снятый с поверхности образца, нагретого при нанесении покрытия до температуры в 200 °С

Рассмотрим подробнее область Раман сдвига от 1200 до 1000 см^{-1} (рисунок 23). В этом диапазоне Раман сдвига присутствуют линии колебания, соответствующие апатиту, но интенсивность их мала по сравнению с линиями колебания $\nu_1\text{PO}_4$, и поэтому требует более детально анализа. Так на Раман-спектрах в данном диапазоне различимы линии при 1034, 1041, 1048 и 1077 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям $\nu_3\text{PO}_4$ групп в спектре апатита.

Для стандартного режима напыления при мощности 250 Вт и времени нанесения покрытия 3 часа характерна структура покрытия, наиболее приближенная к структуре апатита. Так в диапазоне Раман-сдвига от 1200 до 1000 см^{-1} наблюдаются основные линии колебаний, характерные для ГА.

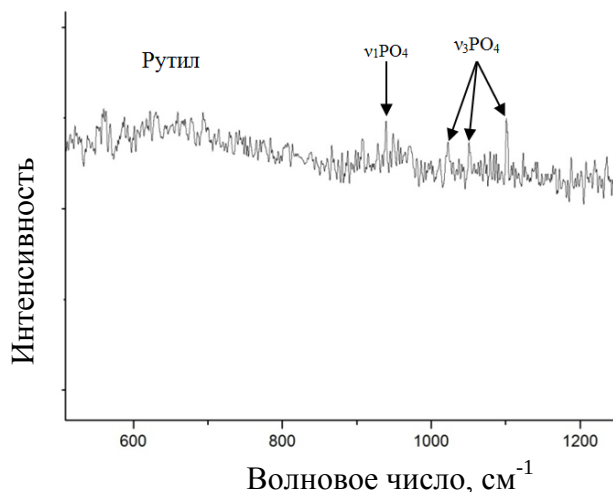


Рисунок 23 – Рамановский спектр, снятый с поверхности образца, нагретого при нанесении покрытия до температуры в 200 °С

Режимы напыления с увеличенной температурой подложки оказывают влияние на вид Раман-спектра покрытия. На Раман-спектре наблюдается сужение линий колебания. Данное явление может быть связано с увеличением концентрации групп PO_4^{3-} в составе покрытия или частичной кристаллизацией покрытия (Рисунок 24).

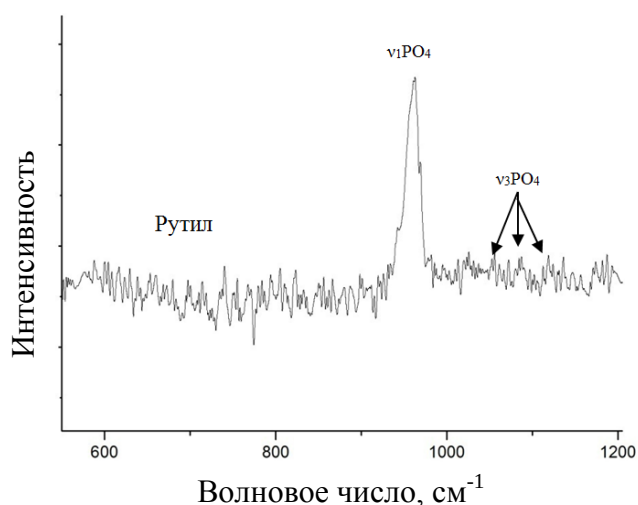


Рисунок 24 – Рамановский спектр, снятый с поверхности образца, нагретого при нанесении покрытия до температуры в 400°С

На спектре наблюдаются как интенсивные пики, соответствующие колебаниям $\nu_1\text{PO}_4$ в спектре ГАП, так и линии, соответствующие колебаниям $\nu_3\text{PO}_4$ групп в спектре апатита. В сравнении с покрытием, напыленным на подложку с температурой 200°С, интенсивность линии колебания $\nu_1\text{PO}_4$ значительно усилилась, на фоне незначительного ослабления интенсивности $\nu_3\text{PO}_4$ групп. Увеличение температуры привело к кристаллизации покрытия.

Возможно кристаллизация покрытия происходит из-за увеличения энергии адатомов на поверхности подложки, что увеличивает их подвижность и приводит к образованию столбчатой структуры во время процесса конденсации.

3.4 Микроструктура и фазовый состав покрытия

Согласно разделу 1.4 одним из важнейших параметров покрытий на основе фосфатов кальция является соотношение кальция к фосфору. Для установления концентраций кальция и фосфора в составе покрытия был использован метод ЭДРА, спектр получен с зоны покрытия и представлен на рисунке 25. Исходя из результатов исследования концентрация фосфора К-линии в составе покрытия была равна 37,45 ат.%, а концентрация кальция К-линии 62,55 ат.%. Таким образом, соотношение Ca/P в покрытии равно 1.67, что соответствует стехиометрическому составу [2] ГАП. Так же, результаты анализа показали наличие Zn. Однако из-за малой концентрации легирующего элемента в составе покрытия и низкой чувствительности метода к элементу Zn уровень линий цинка только немного выше уровня шума. Необходимо выполнить анализ другим методом для уточнения концентрации цинка в покрытии. Таким методом может являться Оже-спектроскопия.

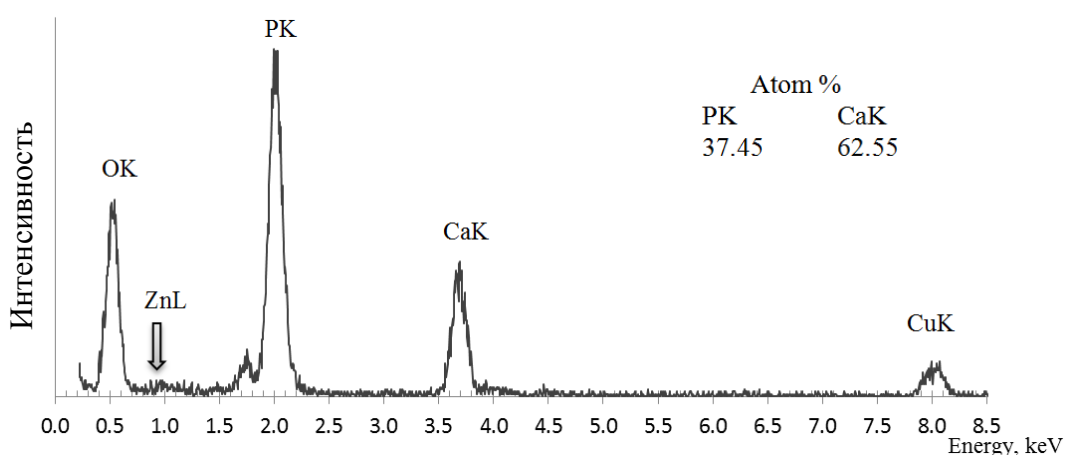


Рисунок 25 – Спектр ЭДРА, полученный с зоны покрытия ГАП-0.Zn в ПЭМ.

Не менее важным является применение метода рентгенофазового анализа покрытия для определения кристаллической структуры ГАП-0,4Zn в составе покрытия. Для начала обратимся к результатам РФА порошка ГАП-0,4Zn, из которого была получена мишень для ВЧ магнетронного распыления. Результаты РФА необходимы для подтверждения структуры исходного материала, как заявленного цинкзамещенного ГАП. РФА спектр представлен на рисунке 26. Все представленные на дифрактограмме максимумы соответствуют кристаллическим плоскостям гидроксиапатиту.

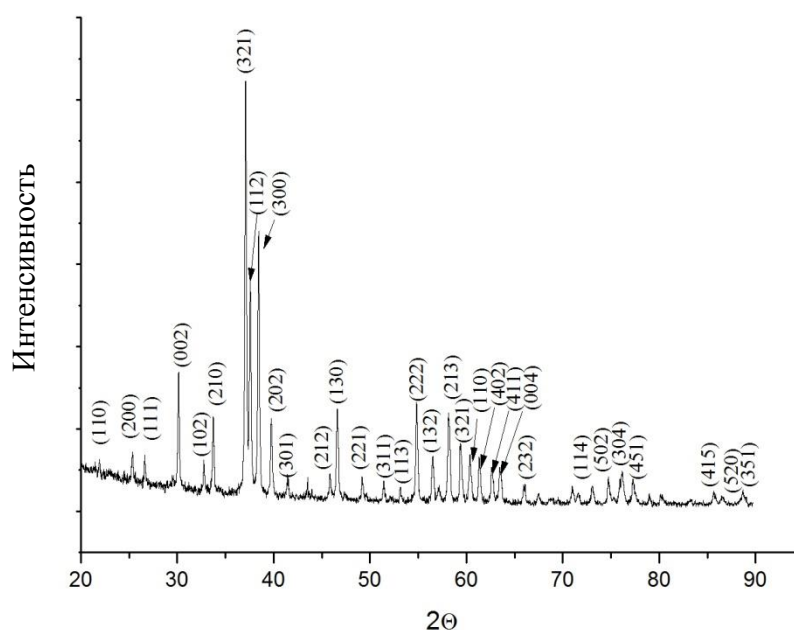


Рисунок.26 – Рентгеновская дифрактограмма с идентифицированными максимумами для исходного порошка ГАП-0,4Zn

Следующим этапом исследования являлось РФА тонкого покрытия ГАП-0,4 Zn, полученного ВЧ магнетронным распылением без нагрева подложки. Однако данное исследование сопряжено с некоторыми сложностями, связанными со структурой, размером и типом зерен в покрытии. В связи с тем, что средний размер зерна покрытия равен 18нм, невозможно различить отдельные максимумы для кристаллических структур. Таким образом, покрытия нанесенные методом ВЧ магнетронного распыления и имеющие малый размер зерен, считаются рентгеноаморфными. Данный эффект объясняется тем, что рентгеновский пучок рассеивается в сложной

наноструктуре равноосных зерен, в итоге дифракционная картина представляет собой гало, вместо отдельных и четких максимумов.

Как известно [12], повышение температуры подложки приводит к усилению подвижности осаждающихся атомов и способствует интенсификации процесса роста покрытий. Кроме того, в соответствии со структурной зонной теорией [13] повышение температуры приводит к увеличению энергетического потока, подводимого к поверхности подложки. Тем самым увеличивается подвижность атомов, определяющих формирование характерной микроструктуры покрытия. В этом случае происходит его частичная кристаллизация и направленный рост кристаллов.

В случае использования стандартного режима при распылении ГА мишени этот процесс начинается при температуре подложки, равной 200°C (рисунок 27). При более высоких температурах происходит трансформация структуры покрытия с образованием текстуры с преимущественной ориентацией кристаллов ГАП в плоскости (002). Это и наблюдается уже при температуре подложки 300°C. Повышение температуры до 400°C ведёт к росту интенсивности пиков на дифрактограмме, характеризующих фазу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

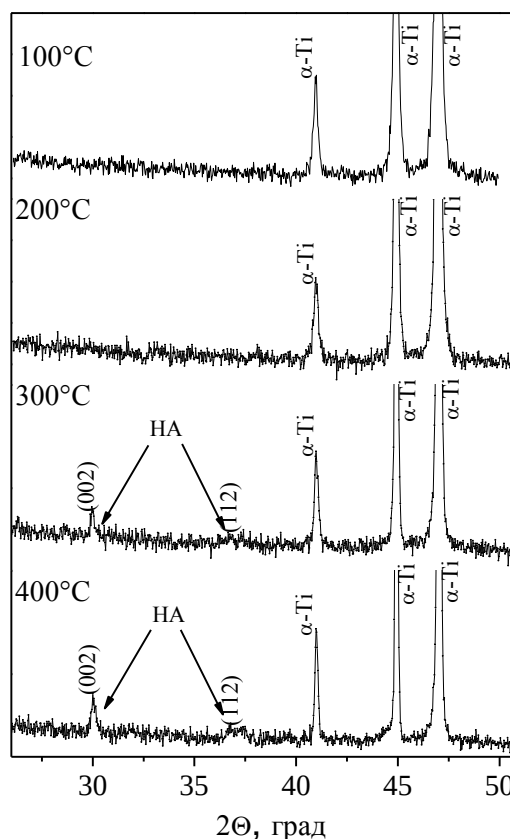


Рисунок 27 – Рентгеновские дифрактограммы от образцов титана с вч-магнетронным покрытием, сформированным при температуре подложки соответственно 100, 200, 300, 400°C.

Таким образом, используя нагрев подложки 300-400°C при распылении мишени на основе ГАП, можно добиться формирования структуры покрытия с образованием текстуры с преимущественной ориентацией кристаллов ГАП с направлением 002 и 112, перпендикулярным плоскости покрытия.

3.5 Пробивное напряжение

Для установления взаимосвязи пробивного напряжения с качеством покрытия была проведена серия напылений с изменением расстояния от мишени до подложки. Так же образцы были расположены на разных расстояниях по отношению от оси мишени. В связи с неоднородным распределением потока распыляемых атомов, обусловленного конфигурацией магнитного поля, очевидно, что увеличение расстояния значительно влияет на скорость роста и элементный состав покрытия. Было также установлено соотношение кальция к фосфору и концентрация отдельных элементов при

помощи ЭДРА. Всего было получено 18 образцов, результаты пробивного напряжения приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Величины пробивного напряжения для образцов с покрытием, напыленного при различном расстоянии от мишени до подложки.

№ Образца	$U_{\max}$, V	№ Образца	$U_{\max}$, V
1	2	10	2
2	8	11	10
3	7	12	12
4	4	13	25
5	4	14	21
6	6	15	3
7	8	16	4
8	2	17	3
9	2	18	4

Из раздела 1.4 известно, что основными параметрами, влияющими на величину пробивного напряжения, являются следующие параметры. Это шероховатость поверхности, толщина, элементный состав и плотность покрытия. Толщина покрытий была одинаковой для всех образцов и равнялась 0,1 мкм. Шероховатость подложки по R_a также была одинаковой для всех образцов и была равна 0,1 мкм. Остальные параметры варьировались в ходе эксперимента.

После проведения измерений с помощью ЭДРА был установлен факт корреляция величины пробивного напряжения от концентрации элементов Са и Р. Корреляционные графики представлены ниже на рисунках 28-31.

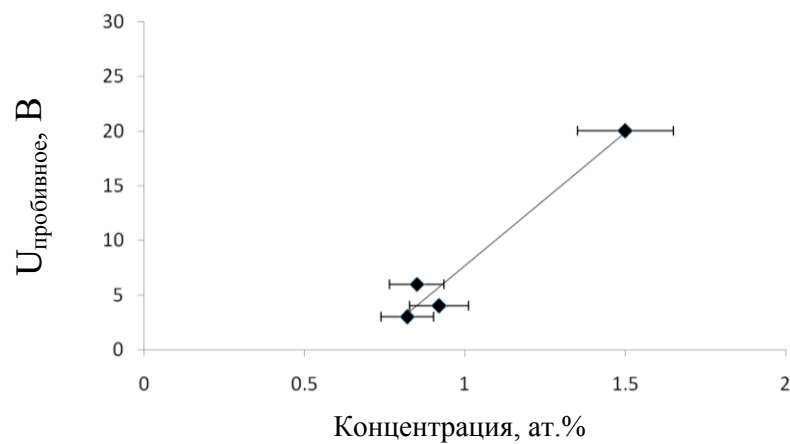


Рисунок 28 – Зависимость величины пробивного напряжения от концентрации кальция в покрытии ГАП. Образцы были расположены на расстоянии 20 мм от оси магнетрона

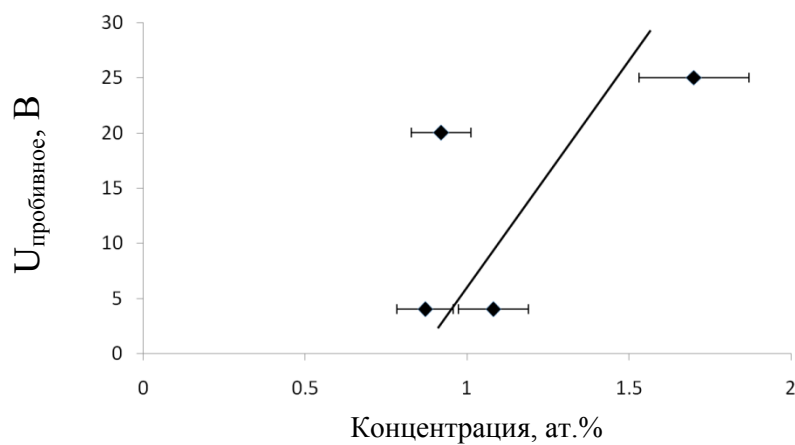


Рисунок 29 – Зависимость величины пробивного напряжения от концентрации кальция в покрытии ГАП. Образцы были расположены на расстоянии 10 мм от оси магнетрона

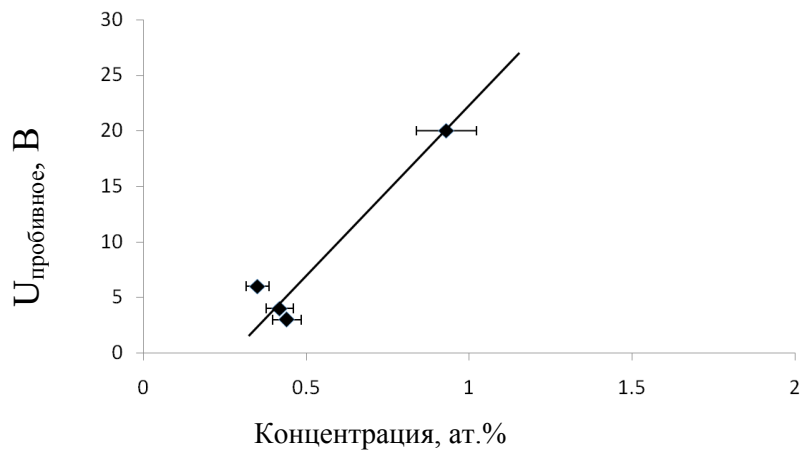


Рисунок 30 – Зависимость величины пробивного напряжения от концентрации фосфора в покрытии ГАП. Образцы были расположены на расстоянии 20 мм от оси магнетрона

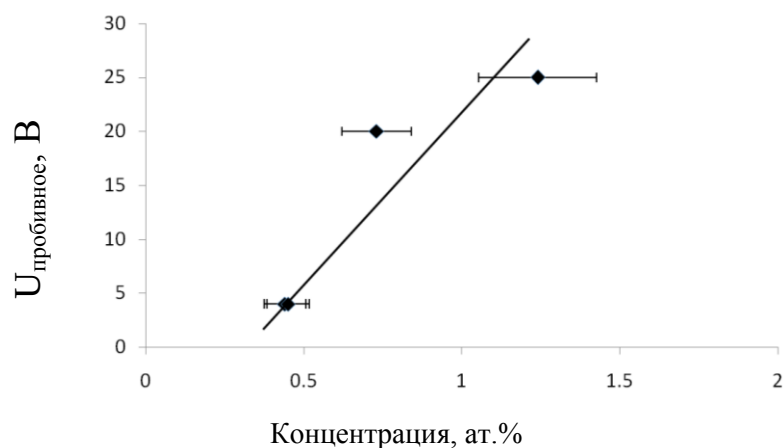


Рисунок 31 – Зависимость величины пробивного напряжения от концентрации фосфора в покрытии ГАП. Образцы были расположены на расстоянии 10 мм от оси магнетрона

Исходя из представленных результатов видно, что зависимость концентрации элементов кальция и фосфора от величины пробивного напряжения является явной и представляет собой линейную зависимость. Данные результаты соотносятся с результатами работы, представленной научной группой M. Quilitz et. al. [43] С увеличением концентрации кальция и фосфора в покрытии, его пробивное напряжение так же увеличивается. Однако до настоящего времени не установлены зависимости между пробивным напряжением и диэлектрическими константами материалов. С другой стороны, невозможно не обнаружить различие в наклоне кривых. Действительно,

значение пробивного напряжения покрытия, полученного при расстоянии 10 мм и 20 мм от оси мишени магнетрона различаются. Это обусловлено различной плотностью покрытия. Как было отмечено выше, плотность покрытия также играет важную роль в электрической прочности покрытия. Из-за геометрии потока атомов и кольцеобразной зоны эрозии существует зависимость плотности покрытия от центрального пятна (от оси мишени). Более плотные покрытия формируются при расположении образцов на проекции оси мишени, чем дальше от оси лежат образцы, тем плотность покрытия будет ниже.

Следующим важным этапом в доказательстве возможности применения метода измерения пробивного напряжения, как метода по контролю качества поверхности, является полученная зависимость данного параметра от соотношения кальция к фосфору. На рисунках 32 и 33 показано, что параметр пробивного напряжения наиболее высок, когда при соотношении Ca/P близко к стехиометрическому соотношению кальция к фосфору, а именно, равному атомному соотношению 1,67. ГАП является диэлектрическим материалом. Следовательно, если покрытие наиболее близко по своим параметрам к структуре ГАП, диэлектрические свойства должны быть максимальными.

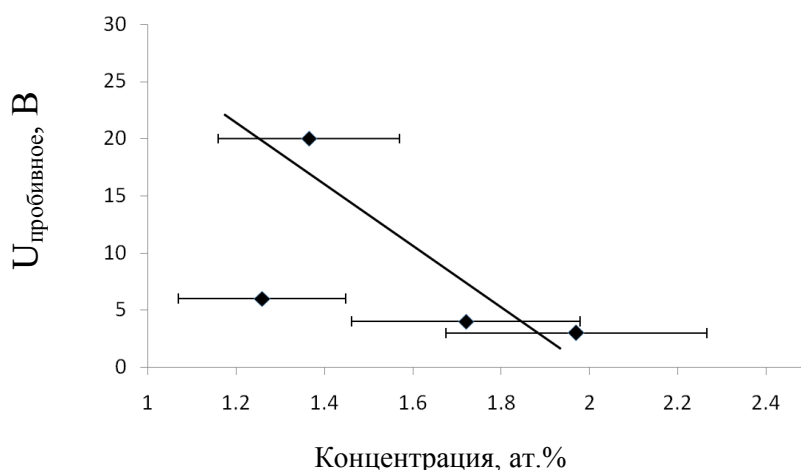


Рисунок 32 – Зависимость величины пробивного напряжения от соотношения концентраций кальция к фосфору (Ca/P) в покрытии ГАП. Образцы были расположены на расстоянии 20 мм от оси магнетрона.

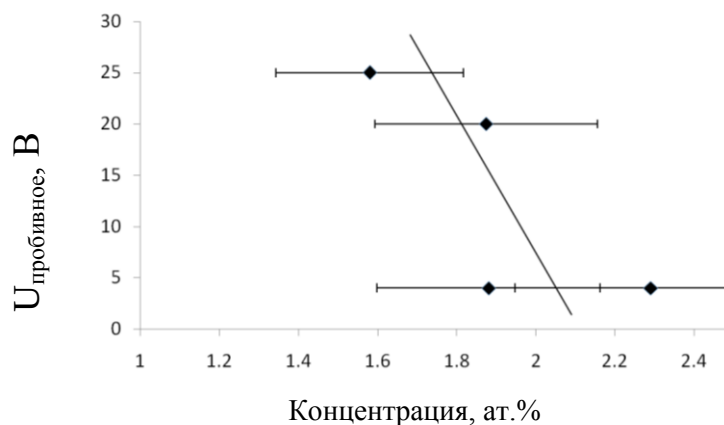


Рисунок 33 – Зависимость величины пробивного напряжения от соотношения концентраций кальция к фосфору (Ca/P) в покрытии ГАП. Образцы были расположены на расстоянии 10 мм от оси магнетрона

В заключение необходимо ответить, что метод пробивного напряжения может являться экспресс-методом контроля качества покрытия, не требующим больших материальных затрат и обслуживания. Для использования данного метода необходимо получить контрольные образцы (образцы с требуемыми параметрами шероховатости, плотности, элементного состава и толщины покрытия) и найти величину пробивного напряжения. Далее все последующие измерения образцов, должны совпадать с контрольными измерениями. Если же совпадения нет, то очевидно, что один из параметров поверхности покрытия изменился, и для установления его потребуются дополнительные исследования.

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.

Введение

Данная работа посвящена созданию и исследованию покрытий на основе цинкзамещенного гидроксиапатита полученного методом ВЧ магнетронного распыления. Данное покрытие имеет антибактериальные свойства благодаря активному бактерицидному действию цинка. Данное покрытие призвано снизить риск повторного оперативного вмешательства по причинам возможных осложнений связанных с распространением нежелательных бактерий. В настоящее время российский производственный сегмент биоактивных покрытий для имплантатов дентальной хирургии и эндопротезирования не достаточно развит. Однако спрос на данный вид продукции находится на высоком уровне. Поэтому данный тип продуктов в основном представлен зарубежными кампаниями. Более того, проблема получения биоактивных антимикробных покрытий до сих пор является задачей требующей решения. Таким образом, продукт, представленный в данной работе является конкурентоспособным и перспективным.

Предшествующим этапом инициации проекта и его планирования является пред проектный анализ. Данный этап нацелен на сбор информации и включает в себя описание требований к продукту, который является результатом научно-технического исследования.

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для того чтобы проект оказался коммерчески успешным необходимо вычлениить и понять какой рынок является целевым, для предоставляемого продукта. Целевой рынок это сегменты рынка, на котором в будущем будет продаваться разработка. Сегменты рынка это группы потребителей, которых объединяет тот или иной общий признак, а сегментирование – разделение

покупателей на однородные группы. Такими признаками могут являться возраст, пол, национальность, профессия, уровень дохода и т.д.

Представленная работа посвящена производству и исследованию антибактериальных кальций фосфатных покрытий полученных методом ВЧ магнетронного напыления. Данное покрытие может быть использовано в широком спектре медицинской имплантологии.

В настоящее время известно, что продолжительность жизни в развитых странах увеличивается, что говорит о старении населения в общем. Одной из самых распространённых операций людей пожилого возраста, является эндопротезирование коленного или тазобедренного сустава.

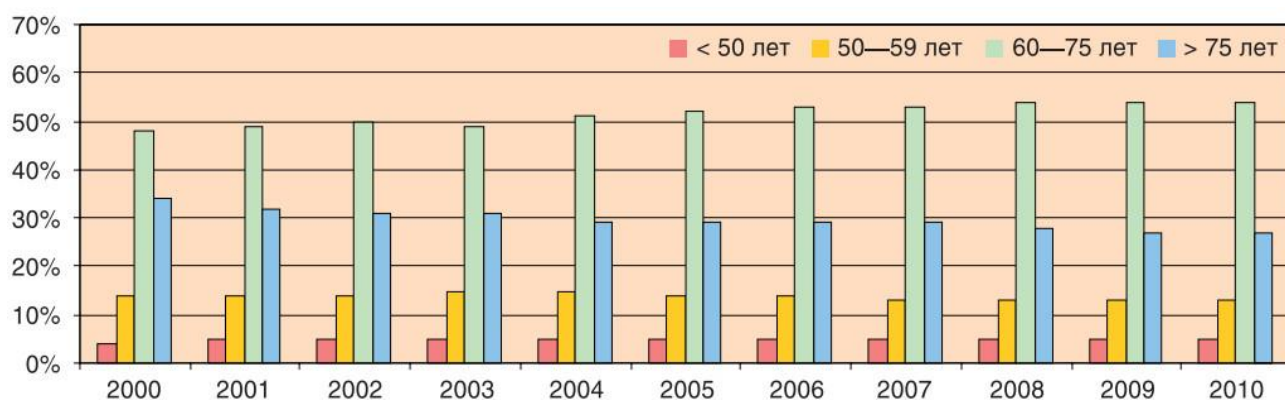


Рисунок 34. Возраст пациентов, которым проводится эндопротезирование тазобедренного сустава. [63]

В свою очередь проблема угнетения роста или уничтожения пост операционной инфекции без применения традиционной терапии с использованием антибиотиков до сих пор остается не разрешенной. Однако продукт, полученный в ходе НИР призван разрешить данную проблему и снизить необходимость проводить ревизионное протезирование.

Потенциальными потребителями являются коммерческие и государственные организации, а также физические лица. К коммерческим и государственным организациям можно отнести все предприятия, которые так или иначе связаны со стоматологией, челюстно-лицевой хирургией и эндопротезированием. Говоря о физических лицах, важным критерием сегмента рынка будет являться возраст. Таким образом, к физическим лицам, на которых будет ориентирован продукт является население преклонного возраста.

4.1.2 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Он проводится в несколько этапов.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде. Дадим трактовку каждому из этих понятий.

1. Сильные стороны. Сильные стороны – это факторы, характеризующие конкурентоспособную сторону научно-исследовательского проекта. Сильные стороны свидетельствуют о том, что у проекта есть отличительное преимущество или особые ресурсы, являющиеся особенными с точки зрения конкуренции. Другими словами, сильные стороны – это ресурсы или возможности, которыми располагает руководство проекта и которые могут быть эффективно использованы для достижения поставленных целей. При этом важно рассматривать сильные стороны и с точки зрения руководства проекта, и с точки зрения тех, кто в нем еще задействован.

2. Слабые стороны. Слабость – это недостаток, упущение или ограниченность научно-исследовательского проекта, которые препятствуют достижению его целей. Это то, что плохо получается в рамках проекта или где он располагает недостаточными возможностями или ресурсами по сравнению с конкурентами.

3. Возможности. Возможности включают в себя любую предпочтительную ситуацию в настоящем или будущем, возникающую в условиях окружающей среды проекта, например, тенденцию, изменение или предполагаемую потребность, которая поддерживает спрос на результаты проекта и позволяет руководству проекта улучшить свою конкурентную позицию.

4. Угроза представляет собой любую нежелательную ситуацию, тенденцию или изменение в условиях окружающей среды проекта, которые имеют разрушительный или угрожающий характер для его конкурентоспособности в настоящем или будущем. В качестве угрозы может выступать барьер, ограничение или что-либо еще, что может повлечь за собой проблемы, разрушения, вред или ущерб, наносимый проекту.

Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице 4.

Таблица 4 – SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Экономичность и энергоэффективность технологии. С2. Экологичность технологии. Комплекс биоактивных свойств продукта. С3. Квалифицированный персонал. С4. Низкая стоимость производства по сравнению с аналоговыми технологиями.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Длительный период при некоторых видах исследований. Сл2. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытаний Сл3. Недостаток финансовых средств Сл4. Отсутствие инжиниринговой компании, способной построить производство под ключ
Возможности: В1. Снижение себестоимости продукции В2. Использование научно-исследовательских достижений ТПУ В3. Повышение стоимости конкурентных разработок		
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Ограничения на экспорт технологии У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства		

После того как сформулированы четыре области SWOT следует реализация второго этапа.

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Возможно использование этой матрицы в качестве одной из основ для оценки вариантов стратегического выбора. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Интерактивная матрица проекта представлена в таблице 5.

Таблица 5 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта					
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	+	+	+	0
	B2	+	+	+	-
	B3	-	-	-	0

Анализ интерактивных таблиц представляется в форме записи сильно коррелирующих сильных сторон и возможностей, или слабых сторон и возможностей и т.д. следующего вида: B1C1C2C3; B2C1C2C3. Каждая из записей представляет собой направление реализации проекта.

В рамках третьего этапа составлена итоговая матрица SWOT-анализа дипломной работы, таблица.

Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта.

4.1.3 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;

- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в состав которой могут входить научные сотрудники и преподаватели, инженеры, техники и лаборанты, численность групп может варьироваться. По каждому виду запланированных работ устанавливается соответствующая должность исполнителей.

Таблица 6 – SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии. С2. Экологичность технологии. Комплекс биоактивных и антибактериальных свойств продукта. С3. Квалифицированный персонал. С4. Низкая стоимость производства по сравнению с аналоговыми технологиями.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Длительный период при некоторых видах исследований. Сл2. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытаний Сл3. Недостаток финансовых средств Сл4. Отсутствие инжиниринговой компании, способной построить производство под ключ
Возможности: В1. Снижение себестоимости продукции В2. Использование научно-исследовательских достижений ТПУ В3. Повышение стоимости конкурентных разработок	При использовании научно-исследовательских достижений ТПУ можно снизить себестоимость производимой продукции и тем самым заявить об экономичности, энергоэффективности и экологичности технологии, а также повышении квалификации персонала.	Научно-исследовательские достижения ТПУ могут быть использованы при отсутствии необходимого оборудования и недостатке финансирования.
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Ограничения на экспорт технологии У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со	Заявленная экономичность и энергоэффективность может быть не оправдана при отсутствии спроса на новые технологии, ограничении на экспорт и несвоевременном финансировании научного исследования.	Отсутствие необходимого оборудования и длительность периода исследований может привести к отсутствию спроса на новые технологии.

стороны государства		
---------------------	--	--

Составлен перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования и распределение исполнителей по видам работ.

4.1.4 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Целесообразно проводить анализ предлагаемых конкурентных решений при помощи оценочной карты, для этой цели были определены 2 конкурентные технологии на рынке, это метод микродугового оксидирования (B_1), и метод магнетронного распыления (B_2).

Расчет показателя конкурентоспособности производился по формуле:

$$K = \sum_i B_i \cdot B_i, \quad (4.1)$$

где B_i – бал i -го показателя,

B_i – вес показателя (в долях единицы).

Согласно представленной таблице (см. таблица 7) видно, что предполагаемая технология нанесения покрытий незначительно проигрывает конкуренту. Показатель конкурентоспособности метода микродугового оксидирования равен 3,82, когда для метода ВЧ магнетронного нанесения он равен 3,58. Данный результат обусловлен рядом факторов. Одним из важнейших минусов используемого метода это низкая автоматизация процесса, и продолжительное время нанесения покрытия. Это ведет к низкой производительности труда, в сравнении с конкурентом. Энергоэкономичность технологии так же является слабой стороной, при работе вакуумной техники и высокомоощного источника питания затрачивается большое количество ресурсов. Конкурентным преимуществом является высокая рыночная доступность технологии и практичность в использовании. Для повышения конкурентоспособности метода, предлагается:

- Снизить энергозатраты путем применения более экономичного вакуумного оборудования;

- Автоматизировать процесс нанесения покрытий;
- Повысить эффективность нанесения покрытий.

Таблица 7 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		$B_{к1}$	$B_{к2}$	$K_{к1}$	$K_{к2}$
1	2	3	4	5	6
Технические критерии оценки ресурсоэффективности					
1.Повышение производительности труда пользователя	0,05	4	5	0,2	0,25
2.Удобство в эксплуатации	0,08	4	4	0,32	0,32
3.Помехоустойчивость	0,01	3	3	0,03	0,03
4.Энергоэкономичность	0,07	3	2	0,21	0,14
5.Надежность	0,1	3	4	0,3	0,4
6.Уровень шума	0,01	4	3	0,04	0,03
7.Безопасность	0,09	5	3	0,45	0,45
8.Потребность в ресурсах памяти	0,01	5	3	0,05	0,03
9.Функциональная мощность	0,09	3	3	0,27	0,27
10.Простота эксплуатации	0,03	3	3	0,09	0,09
11.Качество интеллектуального интерфейса	0,01	5	5	0,05	0,05
12.Возможность подключения в сеть ЭВМ	0,01	5	5	0,05	0,05
Экономические критерии оценки ресурсоэффективности					
1.Конкурентоспособность продукта	0,06	4	4	0,24	0,24
2.Уровень проникновения на рынок	0,02	3	5	0,06	0,1
3.Цена	0,13	4	2	0,52	0,26
4.Предполагаемый срок эксплуатации	0,12	4	3	0,6	0,6
5.Послепродажное обслуживание	0,04	3	2	0,12	0,08
6.Финансирование научной разработки	0,03	3	2	0,09	0,06
7.Срок выхода на рынок	0,03	3	3	0,09	0,09
8.Наличие сертификации разработки	0,01	4	4	0,04	0,04
Итого	1			3,82	3,58

4.1.5 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Для оценки готовности проекта к коммерциализации была заполнена специальная форма, содержащая показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенции разработчика научного проекта. Перечень вопросов приведен в таблице 8.

При проведении анализа по таблице 8, по каждому показателю ставилась оценка по пятибалльной шкале. При этом система измерения по каждому направлению (степень проработанности научного проекта, уровень имеющихся знаний у разработчика) отличается. Так, при оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 означает не знаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Таблица 8 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработаннос- ти научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	4	5
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	3
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	3
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	4
5	Определены авторы и осуществлена	3	3

	охрана их прав		
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	1
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	2
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	1
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	2
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	3
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	2	4
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	1
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	1
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	1	1
15	Проработан механизм реализации научного проекта	2	1
	ИТОГО БАЛЛОВ	38	35

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определялась по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i \quad 4.1)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. $B_{\text{сум}}$ имеет следующие значения 38 и 35, что попадает в диапазон значений от 45 до 30 и перспективность научного проекта к коммерциализации оценивается как средняя.

4.2 Планирование управления научно-техническим проектом

4.2.1 Бюджет научного исследования

Планирование бюджета научного исследования предполагает необходимость учета полного и достоверного отражения всех видов планируемых расходов, необходимых при его выполнении.

Процесс формирования бюджета НТИ включает в себя учет материальных затрат НТИ, затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ, основную заработную плату исполнителей темы и другие статьи по затратам, представленным в таблице определяется по нормам расхода.

4.2.2 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты

Расчет стоимости материальных затрат производился по действующим прейскурантам (табл. 9). В стоимость материальных затрат включены транспортно-заготовительные расходы.

Таблица 9 – Сырье и материалы.

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Подложка из титана	BT1-0, 10×10×1 мм ³	100 шт.	1300	1300
Моющее средство	л	1 л	30	30
Дистиллированная вода	л	20 л	15	3000
Аргон	л	1 л	212	212
Растворитель (бензин)	л	1 л	50	50
Спирт этиловый	л	2 л	200	400
Бумага	упаковка	1	200	200
Гидроксиапатит	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	400 г	5000	5000
Цинк замещенный гидроксиапатит	Ca _{9.9} Zn _{0.1} (PO ₄) ₆ (OH) ₂	200 г	2500	2500
Всего за материалы				12 692

Транспортно-заготовительные расходы (3–5%)	507
Итого по статье	13 200

4.2.3 Специальное оборудование для научно-исследовательских работ

Для определения себестоимости НИР необходим расчет сметы затрат. В плановую себестоимость НИР включаются все затраты, связанные с ее выполнением, независимо от источника их финансирования. Смета затрат является основным документом, на относительно которого производят планирование и учет затрат на выполнение НИР. Для формирования бюджета научного исследования необходимо затраты представить по статьям расходов.

Таблица 10 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№	Наименование оборудования	Кол. ед. оборудования	Стоимость (руб.)	Амортизация в год (руб.)	Срок использования (дни)	Амортизация за все дни использования
2	Научно-исследовательский комплекс Centaur UHR	1	8000000	66600	15	33300
4	Итого					33300

Вышеуказанное спецоборудование для проведения научно-исследовательской работы имеются в лабораториях ТПУ. Поэтому дополнительные финансовые расходы по данной статье не учитываются.

4.2.4 Основная заработная плата

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы. Баланс

рабочего времени и расчет основной заработной платы представлены в таблицах.

Таблица 11 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	118	118
Потери рабочего времени	37	17
Действительный годовой фонд рабочего времени	210	230

Месячный должностной оклад работника (Z_m) равен:

$$Z_m = (Z_б + Z_б * (k_{пр} + k_d)) * k_p,$$

который в свою очередь складывается из базового оклада ($Z_б$, руб.) и различных коэффициентов: $k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда); k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия); k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска). В ТПУ система премирования и начисления доплат и надбавок работает при выполнении договорного плана. По результатам нашего исследования премирования предусмотрено не было.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m * M}{F_d},$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 рабочих дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 48 рабочих дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, рабочих дней (таблица).

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) на предприятии рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} * T_{раб},$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника, руб; $T_{раб}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, рабочие дни; $Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, рассчитываемая по формуле 4.5, руб.

Таблица 12 – Расчет основной заработной платы.

Исполнители	$Z_{б}$, руб.	$K_{пр}$	$K_{д}$	$K_{р}$	$Z_{м}$, руб.	$Z_{дн}$, руб	$T_{р}$, раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	25286,24	-	-	1,3	32872,112	1728,49	210	362982,9
Инженер	2700	-	-	-	2700	122,1	230	28083

4.2.5 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10–15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Таблица 13 – Зарплата исполнителей НТИ

Исполнители	Руководитель	Инженер
Основная зарплата, руб.	362982,9	28083
Дополнительная зарплата, руб.	54447,435	4212,45
Суммарная зарплата, руб.	417430,335	32295,45
Итого по статье $C_{зп}$, руб.	449725,8	

Таким образом, сумма основной заработной платы участников проекта и дополнительной будет составлять статью затрат расходов на зарплату:

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп},$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб., $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, по следующей формуле:

$$Z_{доп} = k_{доп} * Z_{осн},$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты.

4.2.6 Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) = 0,301 \cdot (362982,9 + 54447,435) = 125646 \text{ руб.}$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Отчисления на социальные нужды (27,1% от статьи заработной платы) составили 121425,75 рублей.

4.2.7 Накладные расходы

В эту статью включены затраты на управление и хозяйственное обслуживание и расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др. Что порядка 85% от заработной платы. Суммарно накладные расходы составляют 382267 рублей.

Работа со сторонними организациями, научные и производственные командировки не производились.

Таблица 14 – Общий бюджет исследования

Статья расходов	Сумма, руб.
Сырье, материалы	13 200
Зарплата	449 725,8
Отчисления на социальные нужды	125 646
Накладные расходы	382 267
Специальное оборудование	3 330
Итого	974 168,8

Заключение

При планировании научно-исследовательской работы был произведен подсчет бюджета исследования. В процессе формирования бюджета были

использованы группировки по материальным затратам (13 200 руб), затратам по основной заработной плате исполнителей тем (449 725,8 руб), отчислениям во внебюджетные фонды (125 646 руб) и накладным расходам (382 267 руб). Всего бюджет составил 974 168,8 руб. Данная оценка коммерческой ценности необходима, чтобы представлять состояние и перспективы проводимых научных исследований.

Данная научно-исследовательская работа направлена на изучение поверхностных и структурных свойств покрытий применяемых в медицине.

5 Социальная ответственность

Введение

Целью разработки настоящего раздела является принятие проектных решений, исключающих несчастные случаи и профессиональные заболевания в производстве, обеспечивающих снижение вредных воздействий на окружающую среду, безопасность в чрезвычайных ситуациях, экономное расходование ресурсов.

Магистерская работа по теме тонкой структуры наноразмерных биосовместимых покрытий на основе гидроксиапатита легированного цинком, полученных на титане методом вч-магнетронного распыления предполагает работу с вакуумным оборудованием, а так же работу с газовыми баллонами.

В данной главе рассмотрены правила безопасной работы труда при выполнении основных этапов нанесения покрытий, а также их последующих исследований. Рассмотрены условия работы с установкой, выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы.

Опасным производственным фактором, согласно [63], называется такой производственный фактор, воздействие которого в определенных условиях приводят к травме или другому внезапному, резкому ухудшению здоровья.

Вредным производственным фактором, является фактор, воздействие которого на работающего, в определенных условиях, приводит к заболеванию или снижению трудоспособности.

Ниже следуют требования международного стандарта IC CSR-26000:2011[74] к деятельности организаций в области социальной ответственности по тем разделам модулей, по которым должны быть приняты указанные проектные решения.

5.1 Социальные права персонала

5.1.1 Охрана труда

Организация, с учетом специфики области деятельности в которой она работает должна:

- Обеспечить безопасные условия труда и предпринимать соответствующие меры путем сокращения, в возможных пределах, факторов опасности, характерных для этой деятельности, и предотвращения несчастных случаев и ущерба здоровью, которые могут быть следствием выполняемой работы или произойти в процессе ее выполнения;
- Предоставлять персоналу, включая новый персонал, регулярное и документируемое обучение по технике безопасности и охране труда;
- Организовывать системы, позволяющие обнаруживать и предотвращать потенциальные угрозы здоровью и безопасности всего персонала;
- Предоставлять всему персоналу для использования чистые туалетные комнаты, доступ к питьевой воде, а также создавать необходимые санитарные условия для хранения продовольствия;
- Обеспечивать чистоту и безопасность предоставляемых персоналу мест отдыха, а также их соответствие основным потребностям персонала.

5.1.2 Охрана окружающей среды

6.5.1. Предотвращение вредных воздействий на окружающую среду

Организация должна:

6.5.1.1. Разрабатывать, производить или поставлять продукцию или услуги, обеспечивающие отсутствие вредных воздействий на окружающую среду;

6.5.1.2. использовать процессы, инфраструктуру и расходуемые ресурсы, направленные на предотвращение недопустимых вредных воздействий на окружающую среду, в том числе, на сельское хозяйство;

6.5.1.3 использовать и поддерживать в рабочем состоянии методы и средства для обнаружения возможности возникновения вследствие собственной деятельности техногенных катастроф и аварийных ситуаций и для реагирования на них, в том числе пожаров.

6.5.2 Экологическое обучение и просвещение персонала

Организация должна обеспечить, чтобы персонал, выполняющий работы, которые могут оказать вредные воздействия на окружающую среду, обладал необходимой компетентностью и прошел соответствующее экологическое обучение, инструктаж и аттестацию.

5.1.3 Экономное расходование ресурсов

Организация должна:

6.6.1. улучшать процессы и инфраструктуру с целью экономного расходования ресурсов;

6.6.2. проводить работу по экономному расходованию электрической и тепловой энергии, воды, топлива, материалов и других ресурсов путем внедрения ресурсосберегающих технологий, использования возобновляемых источников энергии, рециркуляции воды, сокращения отходов;

6.6.3. сотрудничать с партнерами в части сокращения расходования ресурсов во всей цепочке производства, закупок, поставок и использования продукции и услуг;

6.6.4. изыскивать возможности утилизации отходов собственного производства;

6.6.5. обеспечивать уменьшение расхода энергии и материалов за счет снижения количества дефектной продукции и отходов производства.

5.2 Обеспечение защиты от вредных производственных факторов

Объект анализа вредных производственных факторов(ВПФ) и мероприятий по защите от них – лаборатория наноструктурных биоккомпозитов ИФПМ СО РАН, где производится нанесение и исследование тонкой структуры наноразмерных биосовместимых покрытий на основе гидроксиапатита легированного цинком по теме данной магистерской диссертации.

Здесь действуют следующие ВПФ[63]:

1. Потенциальные отклонения параметров микроклимата от санитарно-гигиенических требований к воздуху рабочей зоны;
2. Возможное ненормативное освещение;
3. Ненормативный шум;
4. Потенциальное превышение нормативов по электро-магнитным полям (ЭМП).

5.2.1 Требования к параметрам микроклимата

Последние (Температура, скорость движения воздуха, относительная влажность воздуха, интенсивность теплового излучения) - едва ли не основные, определяющие самочувствие работающего в рабочей зоне. Например, длительное отклонение (на 2-3 градуса в нижнюю сторону) температуры от допустимой в зимний период может привести к пневмонии.

Согласно ГОСТ 12.1.005-88[64] необходимо поддерживать оптимальные параметры климата (таблица 15), обеспечивающие наибольшую вероятность сохранения здоровья и наибольшую производительность труда. Выполняемые работы относятся к Ib категории работ. К данной категории относятся работы с интенсивностью энергозатрат 121-150 ккал/ч (140-174 Вт), производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением.

Температура наружных поверхностей технологического оборудования, ограждающих устройств, с которыми соприкасается в процессе труда человек, не превышает 45 °С.

Таблица 15 – Оптимальные и допустимые нормы температуры, влажности, скорости движения воздуха в рабочей зоне

Контролируемые показатели	Оптимальные нормы для рабочего места		Допустимые нормы для рабочего места	
	В холодный и переходный периоды года	В теплый период года	В холодный и переходный периоды года	В теплый период года
Температура, °С	20-23	22-25	19-25	23-28
Относительная влажность, %	40-60	40-60	не более 75	не более 55 (при 28°С)
Скорость движения воздуха, м/с	не более 0,2	не более 0,2	не более 0,2	не более 0,5

Задача руководителя лаборатории – обеспечить контроль параметров микроклимата и с помощью хозяйственных служб института поддерживать их нормативный уровень.

5.2.2 Требования к освещенности

Рациональное освещение обеспечивает высокую производительность трудового процесса и качество работ, исключает возникновение дефектов зрения(спазм аккомодации, ложные близорукость и дальнозоркость), травматизм, составляющий (из-за ненормативной освещенности) 30-50% всех несчастных случаев на производстве.

Используются три вида освещения: естественное (от солнца), искусственное (от искусственных источников), совмещенное. При недостатке естественного света нарушаются обмен веществ и резистентность организма, поэтому используются газоразрядные источники, близкие по спектру к естественному свету.

Источники искусственного освещения: лампы накаливания, газоразрядные низкого (люминесцентные) и высокого (ДРЛ) давления. Существуют системы общего освещения (светильники распределяются равномерно по площади освещения), локализованные (для освещения оборудования и рабочих мест), местные (освещение рабочей поверхности), комбинированные.

В лаборатории применяется общая система освещения люминесцентными лампами ЛД.

Нормы освещенности определяются основными признаками зрительной работы: размер различаемого объекта (буквы, штрих рисунка и т.д.; коэффициент отражения фона; контраст между объектом и фоном). На этой основе разработаны требования к естественному и искусственному, совмещенному освещению жилых и общественных зданий[67]. Согласно им в лаборатории наноструктурных биоконпозитов норматив естественного освещения – 2,1%, он выполняется. Норматив общего искусственного освещения (по СНиП 23-05-95 [68]): 400 лк. Измерения на рабочем месте дали результат: 470 лк.

5.2.3 Гигиеническое нормирование шума

Ненормативные шумы могут повлечь за собой расстройство органов слуха и снижение их чувствительности, а также ухудшения общего состояния работающего.

При работе форвакуумного и турбомолекулярного насосов, а также вентиляции возникает производственный шум. Воздействие шума на организм человека вызывает негативные изменения, прежде всего в органах слуха, нервной и сердечно-сосудистой системах. В соответствии с СН 2.2.4/2.1.8.562-96 [66] допустимый уровень шума при работе, требующей сосредоточенности, работе с повышенными требованиями к процессам наблюдения и дистанционного управления производственными циклами на рабочих местах в помещениях лабораторий с шумным оборудованием, составляет 75 дБА. Зоны с

уровнем звука или эквивалентным уровнем звука выше 80 дБА обозначены знаками безопасности по ГОСТ 12.4.026.

Предельно допустимые уровни шума представлены в таблице 1.3.1.

Таблица 16 – Предельно допустимые уровни шума

Рабочее место	Уровни звукового давления, дБ									По шкале
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Насосная станция	107	95	87	82	78	75	73	71	69	80
Щит управления	96	83	74	68	63	60	57	55	54	65

Рекомендуется использовать следующие средства:

коллективной защиты: акустические экраны, выгородки, объемные поглотители звука, виброизолирующие опоры;

средства индивидуальной защиты: специальные наушники, вкладыши в ушную раковину, противошумные каски.

5.3 Требования к ПЭВМ и организация работы организационные мероприятия

Персонал обязан знать и строго соблюдать правила техники безопасности. Обучение персонала технике безопасности и производственной санитарии состоит из вводного инструктажа и инструктажа на рабочем месте ответственным лицом.

Лица, обслуживающие электроустановки не должны иметь увечий и болезней, мешающих производственной работе. Состояние здоровья устанавливается медицинским освидетельствованием.

Технические мероприятия

Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства (рисунок 35).

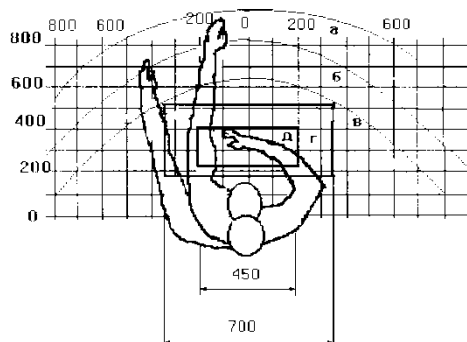


Рисунок 35 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости:

а - зона максимальной досягаемости рук;

б - зона досягаемости пальцев при вытянутой руке;

в - зона легкой досягаемости ладони;

г - оптимальное пространство для грубой ручной работы;

д - оптимальное пространство для тонкой ручной работы

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук: Дисплей размещается в зоне а (в центре); Клавиатура - в зоне г/д; Системный блок размещается в зоне б (слева); Принтер находится в зоне а (справа); Документация: в зоне легкой досягаемости ладони – в (слева) - литература и документация, необходимая при работе; в выдвижных ящиках стола - литература, не используемая постоянно.

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования.

Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680-800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура, должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной - не менее 500 мм, глубиной на уровне колен - не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног - не менее 650 мм.

Рабочее кресло должно быть подъёмно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а так же расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола 420-550 мм. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать: ширину и глубину

поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглублённым передним краем.

Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500-600 мм. Согласно нормам угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45 ° к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30 °. Кроме того должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

- по высоте +3 см;
- по наклону от 10 до 20 градусов относительно вертикали;
- в левом и правом направлениях.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края. Нормальным положением клавиатуры является её размещение на уровне локтя оператора с углом наклона к горизонтальной плоскости 15 °. Более удобно работать с клавишами, имеющими вогнутую поверхность, четырёхугольную форму с закруглёнными углами. Конструкция клавиши должна обеспечивать оператору ощущение щелчка. Цвет клавиш должен контрастировать с цветом панели.

При однообразной умственной работе, требующей значительного нервного напряжения и большого сосредоточения, рекомендуется выбирать неяркие, малоконтрастные цветочные оттенки, которые не рассеивают внимание (малонасыщенные оттенки холодного зеленого или голубого цветов). При работе, требующей интенсивной умственной или физической напряженности, рекомендуются оттенки тёплых тонов, которые возбуждают активность человека.

5.4. Защита от опасных производственных факторов

5.4.1. Защита от опасности электропоражения

Электропоражение персонала, работающего с электроустановками наступает при прикосновении его к сети не менее чем в двух точках.

Напряжение в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека является опасным фактором. При разработке коллективных и индивидуальных средств защиты от электропоражения необходимо, согласно правилам устройства электроустановок (ПУЭ), рассмотреть следующие вопросы:

1. Обоснование категории помещения по степени опасности поражения электрическим током;
2. Требования к электрооборудованию;
3. Анализ соответствия реального положения на производстве перечисленным требованиям;
4. Мероприятия по устранению обнаруженных несоответствий;
5. Обоснование мероприятий и средств защиты работающих от поражения электрическим током.

Помещения разделяются на три класса опасности: без повышенной опасности, и повышенной опасностью, особо опасные и наружные электроустановки. Согласно ПУЭ 7.4 «Правила устройства электроустановок» помещение, в котором находится установка, предназначенная для нанесения покрытий методом магнетронного распыления, относится к помещениям без повышенной опасности, в которых отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность. К таким условиям относятся: сырость (влажность более 75 %), токопроводящей пыли, токопроводящие полы (металлические, земляные, железобетонные, кирпичные и т.п.); высокие температуры (выше 35 °С); возможность одновременного прикосновения человека к имеющим соединение с землей технологическим аппаратам, механизмам, с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования - с другой. В лаборатории находятся электрические установки с классами напряжения до 10 кВ, в которых, согласно ГОСТ12.1.038-82 ССБТ, предельно допустимые безопасные значения тока, напряжения и сопротивления не должны превышать значений 0,1 мА, 36 В и 4 Ом соответственно.

Для предотвращения поражения электрическим током следует проводить следующие мероприятия [57]:

1. содержать оборудование в работоспособном состоянии и эксплуатировать его в соответствии с нормативно-техническими документами;
2. своевременно проводить техническое обслуживание;
3. соблюдать технику безопасности при работе с оборудованием;
4. проводить инструктаж для работников [58].

В качестве мероприятий по обеспечению безопасности работы с электрооборудованием могут быть использованы:

1. изоляция токоведущих частей;
2. малое напряжение в электрических цепях;
3. защитное заземление, зануление, защитное отключение;
4. применение разделяющих трансформаторов;
5. использование оболочек и блокировок для предотвращения возможности случайного прикосновения к токоведущим частям и ошибочных действий или операций;
6. средства индивидуальной защиты и предохранительные приспособления: диэлектрические перчатки, галоши, изолирующие штанги, изолирующие и электроизмерительные клещи, диэлектрические резиновые ковры, указатели напряжения.

5.4.2 Защита от пожаров

Пожары – настоящий бич современной индустриальной и бытовой части жизни, чреватый большими материальными издержками, а часто и человеческими жертвами. Это неудивительно: в любом производстве и быту есть горючие материалы, окислитель – кислород воздуха и источники зажигания: электродуговые разряды при коротких замыканиях в электрических цепях, коммутационные искровые разряды, перегретые провода при перегрузке электрической цепи и т.п.

Обеспечение пожаробезопасности начинается с определения класса взрывоопасной зоны или класса пожароопасной зоны данного производства.

Согласно НПБ 105-03 используемое помещение относится к категории пожароопасной В1-В4, т. е. в которых находятся горючие и трудногорючие жидкости, вещества и материалы (в том числе пыли и волокна), способные при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом только гореть, при условии, что помещения, в которых они находятся, не относятся к взрывопожароопасным категориям А или Б.

В лаборатории разработаны инструкции о мерах пожарной безопасности для каждого взрывопожароопасного и пожароопасного участка (мастерской, цеха и т. п.). На рисунке 36 представлен план эвакуации из 224 комнаты 3 корпуса ИФПМ СО РАН, где находится установка по напылению.



Рисунок 36 – План эвакуации при пожаре из помещений ИФПМ СО
РАН

Согласно[70] работники допускаются к работе только после прохождения инструктажа о мерах пожарной безопасности, во всех помещениях вывешены таблички с указанием номера телефона вызовапожарной охраны и таблички с направлением пути эвакуации и план эвакуации.

Согласно [70] в здании, где ведутся работы, предусмотрены инженерно-технические решения, которые обеспечивают в случае пожара эвакуацию людей (аварийные выходы), подачу средств пожаротушения к очагу, есть сигнализация и работает оповещение о пожаре.

Пожарные краны, огнетушители и другая пожарная техника для защиты объектов соответствует (ГОСТ 12.1.004-91 с измен. 21.10.1993 г [74]).

При работе на установке используются баллоны с аргоном и кислородом. Эксплуатация баллонов связана с рядом опасных факторов. Наполненный сжатым газом баллон обладает большой энергией, и если в нем образуется отверстие, то газ истекает из него с критической скоростью.

Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, находящихся под высоким давлением описаны в [75,76]. В целях безопасности, выполнены общие правила эксплуатации баллонов:

1. Баллоны установлены вертикально и надежно закреплены в таком положении металлическим хомутом, а также защищены от падения на них сверху каких либо предметов.

2. Баллоны с газом, устанавливаемые в помещении находятся от радиаторов отопления и других отопительных приборов на расстоянии не менее 1 метра и от печей и других источников тепла с открытым огнем не менее 5 метров. При невозможности выдержать необходимое расстояние, необходимо применять защитные экраны, предохраняющие баллоны от местного разогрева, располагая баллон не ближе 0.1 м от экрана. Установленные баллоны также необходимо предохранять от действия солнечных лучей.

3. Выпуск газов из баллона производится через редуктор, предназначенный исключительно для данного газа и окрашенный в соответствующий цвет. Камера низкого давления редуктора имеет манометр и пружинный предохранительный клапан, отрегулированный на соответствующее давление в емкости; во всех случаях открывать и закрывать вентиль баллона необходимо медленно.

5.4.3 Защита окружающей среды

Работа в лаборатории сопряжена с образованием и выделением газообразных, жидких и твердых отходов.

Газообразные отходы, загрязняющие воздух помещения: естественные выделения - углекислый газ, пары воды, летучие органические соединения - ЛОС (альдегиды, кетоны), азотистые соединения и др. органов дыхания человека; бытовая пыль; ЛОС, выделяющиеся в процессе эксплуатации отделочных материалов, лакокрасочных покрытий мебели и др. Перед выбросом воздух помещений подвергается обязательной очистке в фильтровентиляционных системах, что предотвращает атмосферу от загрязнения. Жидкие отходы - бытовые отходы, образующиеся в процессах влажной уборки помещений, при пользовании водопроводом, туалетом и т.п., сбрасываются в городскую канализацию и далее поступают в системы централизованной очистки на городских очистных сооружениях.

При обращении с твердыми отходами: бытовой мусор (отходы бумаги, отработанные специальные ткани для протирки офисного оборудования и экранов мониторов, пищевые отходы); отработанные люминесцентные лампы; офисная техника, комплектующие и запчасти, утратившие в результате износа потребительские свойства – надлежит руководствоваться Постановлением Администрации г. Томска от 11.11.2009 г. №1110 (с изменениями от 24.12.2014) [71]: бытовой мусор после предварительной сортировки складировать в специальные контейнеры для бытового мусора (затем специализированные службы вывозят мусор на городскую свалку); утратившее потребительские свойства офисное оборудование передают специальным службам (предприятиям) для сортировки, вторичного использования или складирования на городских мусорных полигонах. Отработанные люминесцентные лампы утилизируются в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 03.09.2010 №681 [71]. Люминесцентные лампы, применяемые для искусственного освещения, являются ртутьсодержащими и относятся к 1 классу опасности. Ртуть люминесцентных ламп способна к

активной воздушной и водной миграции. Интоксикация возможна только в случае разгерметизации колбы, поэтому основным требованием экологической безопасности является сохранность целостности отработанных ртутьсодержащих ламп. Отработанные газоразрядные лампы помещают в защитную упаковку, предотвращающую повреждение стеклянной колбы, и передают специализированной организации для обезвреживания и переработки. В случае боя ртутьсодержащих ламп осколки собирают щеткой или скребком в герметичный металлический контейнер с плотно закрывающейся крышкой, заполненный раствором марганцевокислого калия. Поверхности, загрязненные боем лампы, необходимо обработать раствором марганцевокислого калия и смыть водой. Контейнер и его внутренняя поверхность должны быть изготовлены из неадсорбирующего ртуть материала (винипласта).

К сфере защиты ОС и рационального использования природных ресурсов относится и экономия ресурсов, в частности, энергетических. Реальным вкладом здесь может стать экономия электрической и тепловой энергии на территории предприятия. Во-первых, это улучшает экономические показатели деятельности предприятия (уменьшение расходов на электротепловую энергию). Во-вторых, экономия энергии означает уменьшение газа, мазута, угля, сжигаемого в топках котлов ТЭС и электроустановок (котельных) промпредприятий города Томска и области и одновременное уменьшение выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Несмотря на кажущуюся малость вклада в энергосбережение и в защиту атмосферного воздуха от загрязнения массовое движение в этом направлении, в том числе, в быту, принесет значимый эффект.

5.4.4Предотвращение ЧС и устранение их последствий

Наиболее вероятные чрезвычайные ситуации на насосной станции: возникновение пожара и электропоражение.

Основными причинами пожара могут быть: перегрузка проводов, короткое замыкание, большие переходные сопротивления в электрических цепях, электрическая дуга, искрение и неисправности оборудования.

Согласно [70], пожарная профилактика обеспечивается: системой предотвращения пожара; системой противопожарной защиты; организационно - техническими мероприятиями. К мерам предотвращения пожара относятся: применение средств защитного отключения возможных источников загорания (защитного зануления); применение искробезопасного оборудования; применение устройства молниезащиты здания; выполнение правил (инструкций) по пожарной безопасности.

К мерам противопожарной защиты относятся: применение пожарных извещателей; средств коллективной и индивидуальной защиты от факторов пожара; системы автоматической пожарной сигнализации; порошковых или углекислотных огнетушителей, два ящика с песком 0,5 м³.

Организационно-технические мероприятия: наглядная агитация и инструктаж работающих по пожарной безопасности; разработка схемы действий администрации и работающих в случае пожара и организация эвакуации людей; организация внештатной пожарной дружины.

При обнаружении загорания рабочий немедленно сообщает по телефону 01 в пожарную охрану, сообщает руководителю, приступают к эвакуации людей и материальных ценностей. Тушение пожара организуется первичными средствами с момента обнаружения пожара. Пострадавшим при пожаре обеспечивается скорая медицинская помощь.

Современная система электробезопасности обеспечивает защиту от поражения в двух наиболее вероятных и опасных случаях:

- при прямом прикосновении к токоведущим частям электрооборудования;
- при косвенном прикосновении.

Под косвенным прикосновением понимается прикосновение человека к открытым проводящим частям оборудования, на которых в нормальном режиме

(исправном состоянии) электроустановки отсутствует электрический потенциал, но при каких-либо неисправностях, вызвавших нарушение изоляции или ее пробой на корпус, на этих частях возможно появление опасного для жизни человека потенциала.

Для защиты от прямого прикосновения к токоведущим частям, согласно [77] п.412. служат изоляция токоведущих частей, применение ограждений и оболочек, установка барьеров, размещение вне зоны досягаемости, устройства защитного отключения (УЗО).

Для защиты от косвенного прикосновения применяются: защитное заземление и защитное зануление [78].

Даже если при электропоражении работающий внешне сохранил формат нормального самочувствия, он должен быть осмотрен врачом с заключением о состоянии здоровья, т.е. пострадавшему должна быть обеспечена скорая медицинская помощь. Предварительно пострадавший должен быть освобожден от действия электрического тока. Если при этом отключить напряжение быстро невозможно, освобождение от электричества пострадавшего необходимо производить, изолировав себя диэлектрическими перчатками или галошами. При необходимости перерезать провода (каждый в отдельности) инструментом с изолированными ручками. Если есть необходимость (при потере сознания, остановке сердца и т.п.) оказания первой помощи, то до прибытия медработника необходимо начать делать: наружный массаж сердца, искусственное дыхание.

Заключение

Методом ВЧ магнетронного распыления СаР мишеней получены тонкие биопокрывтия состава ГАП-0,4Zn и ГАП на подложках титана VT1-0. Метод ВЧ магнетронного распыления позволили получить покрытия с различным элементным составом, морфологией и толщиной для применения в области биомедицинских технологий. Для комплексного исследования покрытий использованы методы неразрушающего и разрушающего (ВР ПЭМ) контроля. Нижеследующие результаты представлены как комплексное исследование основных параметров биомедицинских покрытий, требуемых международными стандартами ISO и ГОСТ.

Метод **ВР ПЭМ** применен для исследования структуры покрытия. Результаты показали наличие равноосной безтекстурированной зеренной структуры с ориентацией зерен (122), (200) и (101) покрытия полученного при стандартном режиме напыления ГАП-0,4Zn (250Вт, 3 часа). Используя микрофотографии, были измерены межплоскостные расстояния решетки кристаллического ГАП-0,4Zn (2,39, 3,50, 4,07, 5,25 Å). Данные совпали с табличными для гексагонального ГАП. Покрытие имеет градиентную структуру и изменяется от квазиаморфного слоя до кристаллического слоя, а размер зерна – от 10 ± 3 нм до 27 ± 3 нм. Таким образом, структура покрытия является поликристаллической с тонким квазиаморфным субслоем ГАП, равным 8 нм и находящимся на интерфейсе подложки и покрытия.

Атомная силовая микроскопия позволила исследовать топографию поверхности покрытия и выполнить измерение параметров поверхности покрытия. С увеличением температуры подложки при напылении, структурные элементы видоизменяются и равноосная зеренная структура превращается в колонковую структуру. Максимальный эффект наблюдается при температуре подложки 400°C. Средний размер структурных элементов равен 260 нм для покрытия, напыляемого без подогрева подложки. В этом случае температура подложки при напылении не превышала 50°C.

Рамановская спектроскопия при исследовании покрытий показала пики интенсивности, характерные для ГАП. Эти линии соответствовали линиям колебаний PO_4 групп, и представляют две колебательных моды $\nu_1\text{PO}_4$ и $\nu_3\text{PO}_4$. Усиление пика $\nu_1\text{PO}_4$ при исследовании покрытия, напыленного при температуре 400°C , говорит об структурных изменениях материала, что подтверждается РФА.

РФА и ЭДРА позволили получить уточненные данные по изменению элементного состава и структуры покрытия при воздействии температуры в процессе напыления и. По результатам ЭДРА отношение атомных концентраций кальция и фосфора в покрытии равна 1,67, что соответствует стехиометрическому ГАП. Так же было зарегистрировано наличие цинка небольшой концентрации. Результаты РФА показали, что увеличение температуры подложки до $300\text{--}400^\circ\text{C}$ при распылении мишени на основе ГА приводит к формированию покрытия с образованием текстуры с преимущественной ориентацией кристаллов ГАП (002) и (112). В работе показано, что изменяя параметры и режимы напыления возможно менять морфологию и структуру покрытия.

Измерение величины **пробивного напряжения** было предложено в качестве метода неразрушающего контроля кальций фосфатных покрытий. Показано, что значение этого параметра зависит от концентрации кальция и фосфора в составе покрытия. Также установлено, что максимальные значения пробивного напряжения имеет стехиометрический ГАП в сравнении с субстехиометрическим ГАП. Данная техника позволяет отслеживать изменения в элементном составе, толщине, плотности и шероховатости покрытия. В тоже время электрические свойства ГАП остаются актуальной темой для исследования и в будущем.

Таким образом, применение совокупности методов неразрушающего и разрушающего контроля позволило определить требуемые международными стандартами ISO и ГОСТ параметры покрытий для медицины, такие как

толщина покрытия, фазовый состав покрытия, кристаллическое состояние, соотношение Ca/P, микроструктура и морфология поверхности.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю профессору Шаркееву Ю. П. за предоставление возможности выполнить научную работу и каждодневное обсуждение результатов исследования, ценные комментарии и новые идеи. На ряду с этим выражаю благодарность коллективу лаборатории физики наноструктурных биокomпозитов ИФПМ СО РАН за поддержку работы и постоянные обсуждения, Поповой К.С. за консультации по части РФА исследований, Белявской О.А. за предоставленные синтезированные CaP мишени, Глушко Ю.А. за помощь по напылению кальцийфосфатных покрытий. Искренняя благодарность профессору Чайкиной М.В. за синтез порошка ГАП и ГАП-0,4Zn в институте химии твердого тела и механохимии СО РАН. Также выражаю благодарность руководству Национального исследовательского томского политехнического университета за предоставление возможности обучаться по программе двойного диплома и непосредственно директору ИНК Борикову В.Н., зам. Директора по учебной работе ИНК Силушкину С.В., начальнику учебно-методического отдела Данейкину Ю.В. и зав. каф. ОФ Лидеру А.М.. Особая благодарность профессору Boller C. и проект менеджеру Smitkewicz J. за возможность обучаться по программе двойного диплома в Дрезденском международном университете, город Дрезден, Германия (Dresden International University, Dresden, Germany). Выражаю благодарность за предоставление возможности пройти преддипломную практику и выполнить важную часть магистерской работы с использованием метода ВР ПЭМ профессору Zschech E из Дрезденского института керамики (Dresden IKTS).

Выражаю огромную благодарность своим родителям за каждодневную поддержку во время всего периода обучения.

Список литературы

1. Пичугин В. Ф. и др. Исследование физико-химических и биологических свойств кальций-фосфатных покрытий, созданных методом вч-магнетронного распыления кремнийзамещенного гидроксиапатита //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – №. 9. – С. 54-61.
2. Quirynen M., De Soete M., Van Steenberghe D. Infectious risks for oral implants: a review of the literature //Clinical oral implants research. – 2002. – Т. 13. – №. 1. – С. 1-19.
3. Vehemente V. A. et al. Risk factors affecting dental implant survival //Journal of Oral Implantology. – 2002. – Т. 28. – №. 2. – С. 74-81.
4. Ong J. L., Chan D. C. N. Hydroxyapatite and their use as coatings in dental implants: a review //Critical Reviews™ in Biomedical Engineering. – 2000. – Т. 28. – №. 5&6.
5. Савич В. и др. Модификация поверхности титановых имплантатов и ее влияние на их физико-химические и биомеханические параметры в биологических средах. – Litres, 2014.
6. Косяков А. Н. и др. Биосовместимость материалов эндопротеза нового поколения при тотальном эндопротезировании тазобедренного сустава //Ортопедия, травматология и протезирование. Харьков. Украина. – 2010. – №. 4. – С. 105-115.
7. БИБЛИОТЕКЕ О. В31 Верещагин ВИ Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины: учебное пособие: ЭБ/ВИ Верещагин, ТА Кабас, ЕА Кулинич, ВП Игнатов.-Томск: Изд-во Томского политехнического института, 2011.-148 с //ЗАКОН. – 2005. – №. 247.
8. Park E. et al. Characterization of hydroxyapatite: before and after plasma spraying //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2002. – Т. 13. – №. 2. – С. 211-218.
9. Blac J. Systemic effects of biomaterials //Biomaterials. – 1984. – Т. 5. – №. 1. – С. 11-18.

10. Liu D. M., Yang Q., Troczynski T. In-vitro forming of calcium phosphate layer on sol-gel hydroxyapatite-coated metal substrates //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2002. – Т. 13. – №. 10. – С. 965-971.
11. Zhang Y. et al. Electrochemical deposition of hydroxyapatite coatings on titanium //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2006. – Т. 16. – №. 3. – С. 633-637.
12. Кудинов В. В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. – 1992.
13. Лясников В. Н. и др. Формирование равномерной пористой структуры титановых и гидроксилapatитовых покрытий на дентальных имплантатах при ультразвуковом плазменном напылении //Клиническая имплантология и стоматология. – 2000. – №. 3-4. – С. 13-14.
14. Карлов А. В., Шахов В. П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики //Томск: Стт. – 2001. – Т. 480. – С. 9.
15. Kim T. N. et al. Highly adhesive hydroxyapatite coatings on alumina substrates prepared by ion-beam assisted deposition //Surface and Coatings Technology. – 1998. – Т. 99. – №. 1. – С. 20-23.
16. Luo Z. S. et al. In vitro and in vivo evaluation of degradability of hydroxyapatite coatings synthesized by ion beam-assisted deposition //Surface and coatings Technology. – 2000. – Т. 131. – №. 1. – С. 192-195.
17. Алимбиев С. С. и др. Нанесение биосовместимых покрытий лазерным осаждением //Стоматология. – 1996. – №. 5. – С. 64-67.
18. Князев А. В., Кузнецова Н. Ю. Электронное учебное пособие.. – нижний новгород: нижегородский госуниверситет, 2010. – 102 с
19. Шашкина Г. А. Получение кальций-фосфатного покрытия микродуговым методом. Структура и свойства биокompозита на основе титана с кальций-фосфатным покрытием //Структура и свойства биокompозита на основе титана с кальций-фосфатными покрытиями: дис.... канд. техн. наук. Томск. – 2006.

20. Шмелева И. Н., Михайленко Н. Ю., Батрак И. К. Плазменное нанесение биоактивных покрытий на медицинские имплантаты и эндопротезы //Стекло и керамика. – 1997. – №. 1. – С. 25-27.

21. Пшеничникова Г. В., Иванова Е. С. ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА. // стекло и керамика. – 2008. – № 11. – с.32- 35 6.

22. Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Неволин В.М., Получение керамических пигментов на основе природного волластонита с использованием гель-метода // стекло и керамика. – 2005. – № 1. – с.25 – 27

23. Данильченко С. М., Данильченко С. Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (обзор). – 2007.

24. Синтез и структура гидроксиапатита методические указания к выполнению практических и лабораторных работ для студентов биотехнических специальностей министерство образования и науки российской федерации саратовский государственный технический университет

25. . Бутовский К. Г. и др. Биоактивные материалы и покрытия в дентальной имплантологии //Уч. пособие. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т. – 2004.:

26. Кукушкин С. А., Слезов В. В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких пленок. – СПб. : Наука: ТОО" Мифрил", 1996.

27. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С. Диффузионный перенос массы в островковых пленках //Успехи физических наук. – 1978. – Т. 125. – №. 7. – С. 489-525.

28. Тумаркин А. В. и др. Влияние температуры подложки на начальные стадии роста пленок титаната бария– стронция на сапфире //Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – №. 2.

29. Soballe K., Overgaard S. The current status of hydroxyapatite coating of prostheses //Bone & Joint Journal. – 1996. – Т. 78. – №. 5. – С. 689.

30. Marie P. J., Felsenberg D., Brandi M. L. How strontium ranelate, via opposite effects on bone resorption and formation, prevents osteoporosis //Osteoporosis International. – 2011. – T. 22. – №. 6. – C. 1659-1667.

31. Reginster J. Y. et al. Strontium ranelate reduces the risk of non vertebral fractures in women with postmenopausal osteoporosis //Osteoporosis International. – 2003. – T. 14. – №. Suppl. 7. – C. S51-52.

32. Zhang E., Zou C., Yu G. Surface microstructure and cell biocompatibility of silicon-substituted hydroxyapatite coating on titanium substrate prepared by a biomimetic process //Materials Science and Engineering: C. – 2009. – T. 29. – №. 1. – C. 298-305.

33. Yang F. et al. Osteoblast response to porous titanium surfaces coated with zinc-substituted hydroxyapatite //Oral surgery, oral medicine, oral pathology and oral radiology. – 2012. – T. 113. – №. 3. – C. 313-318.

34. Matsunaga K. et al. Mechanism of incorporation of zinc into hydroxyapatite //Acta biomaterialia. – 2010. – T. 6. – №. 6. – C. 2289-2293.

35. Fielding G. A. et al. Antibacterial and biological characteristics of silver containing and strontium doped plasma sprayed hydroxyapatite coatings //Acta biomaterialia. – 2012. – T. 8. – №. 8. – C. 3144-3152.

36. Chen W. et al. In vitro anti-bacterial and biological properties of magnetron co-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating //Biomaterials. – 2006. – T. 27. – №. 32. – C. 5512-5517.

37. Goudouri O. M. et al. Antibacterial properties of metal and metalloid ions in chronic periodontitis and peri-implantitis therapy //Acta Biomaterialia. – 2014. – T. 10. – №. 8. – C. 3795-3810.

38. Iso standard : iso 13779:2-2008:
http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=43827

39. Гост 2789-73 шероховатость поверхности. Параметры и характеристики;

40. Гост р 15.013-94 система разработки и постановки продукции на производство. Медицинские изделия;
41. Гост 473.4-81 изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости.
42. Gittings J. P. et al. Electrical characterization of hydroxyapatite-based bioceramics //Acta Biomaterialia. – 2009. – Т. 5. – №. 2. – С. 743-754.
43. Quilitz M., Steingröver K., Veith M. Effect of the Ca/P ratio on the dielectric properties of nanoscaled substoichiometric hydroxyapatite //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2010. – Т. 21. – №. 2. – С. 399-405.
44. Horiuchi N. et al. Dielectric properties of stoichiometric and defect-induced hydroxyapatite //Journal of Applied Physics. – 2013. – Т. 113. – №. 13. – С. 134905.
45. Hoepfner T. P., Case E. D. The porosity dependence of the dielectric constant for sintered hydroxyapatite //Journal of biomedical materials research. – 2002. – Т. 60. – №. 4. – С. 643-650.
46. Giannuzzi L. A. et al. (ed.). Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques and practice. – Springer Science & Business Media, 2006.
47. Chao A. W. et al. (ed.). Handbook of accelerator physics and engineering. – World scientific, 2013.
48. Миронов В. Л., основы сканирующей зондовой микроскопии учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений российская академия наук, институт физики микроструктур г. Нижний новгород, 2004 г.
49. Курзина И.А., Рентгенофазовый анализ нанопорошков. Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «отрасли наноиндустрии. Области применения наноматериалов» для магистрантов, обучающихся по направлению 150600 «материаловедение и технология новых

материалов» / сост. Курзина И.А., Годымчук А.Ю., Качаев А.А. – томск: изд-во томского политехнического университета, 2010. – 14 с

50. Громилов С.А. введение в рентгенографию поликристаллов / учебно-методическое пособие.- новосибирск. – 2008. – с. 50.

51. Трушин В.Н., Андреев П.В., Фаддеев М.А., Рентгеновский фазовый анализ поликристаллических материалов / электронное учебно-методическое пособие. – ниж.новгород. – 2012. – с. 89.

52. Миронов Ю. М., Храповицкая Ю. В., Макеев М. О., Нелюб В. А., Бородулин А. С., Исследование наномодифицированных полимерных композиционных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния // наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2011. №12.

53. Коваленко А. А., елисеев а. А. Спектроскопия комбинационного рассеяния. – москва. –2011. – с. 37.

54. Клышко Д.В. рассеяние света // наука и жизнь. – 1988. – с.121.

55. Nist standard reference database [internet resource] – <http://webbook.nist.gov/chemistry> [июнь 2016].

56. Kun l., Lianjie z., Tengfei j., Youguang s. Mesoporous TiO₂ micro-nanometer composite structure: synthesis, optoelectric properties, and photocatalytic selectivity // international journal of photoenergy. – 2012. – p. 1-9.

57. Raman C. V., Krishnan K. S. The optical analogue of the Compton effect //Nature. – 1928. – T. 121. – C. 711.

58. Reimer L. Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. – Springer, 2013. – Т. 36. .

59. Ma H. et al. Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) //Nature and Science. – 2006. – С. 14.

60. РАЙЗЕР Ю. П. Высокочастотный емкостной разряд и его приложения. – 1999.

61. Тумаркин А. В. и др. Влияние температуры подложки на начальные стадии роста пленок титаната бария– стронция на сапфире //Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – №. 2.
62. Garellick G. et al. Swedish Hip Arthroplasty Register: Annual Report 2008 //Department of Orthopaedics, Sahlgrenska University Hospital. – 2009.
63. ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
64. СанПиН 2.2.4.548-96. 2.2.4. Физические факторы производственной среды. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Санитарные правила и нормы.
65. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенически требования к воздуху рабочей зоны.
66. СН 2.2.4/2.1.8.562-96.Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки.
67. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.
68. СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение.
69. СП 5.13130.2009. Системы противопожарной защиты. Установки пожарной сигнализации и пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования.
70. СП 9.13130.2009. Техника пожарная. Огнетушители. Требования к эксплуатации.
71. Постановление Правительства РФ от 03.09. 2010 №681 "Об утверждении Правил обращения с отходами производства и потребления в части осветительных устройств, электрических ламп, ненадлежащие сбор, накопление, использование, обезвреживание, транспортирование и размещение которых может повлечь причинение вреда жизни, здоровью граждан, вреда животным, растениям и окружающей среде".

72. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
73. Международный стандарт IC CSR-26000:2011 [интернет ресурс] - http://www.amu.kz/smkso/files/standartSO_IC%20CSR_26000.pdf [доступ июнь 2016]
74. ГОСТ 12.1.004-91 Пожарная безопасность. Общие требования.
75. ПБ 03-576-03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».
76. ГОСТ 12.2.085-2002 «Сосуды, работающие под давлением. Клапаны предохранительные. Требования безопасности».
77. ГОСТ 12.1.019. (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
78. ПУЭ-7 Правила устройства электроустановок 2009 г.

Приложение А

(обязательное)

1. Literature review

(Обзор литературы)

2. Materials & Methods

(Экспериментальные методы исследования)

3. Summary Conclusion

(Заключение)

Thin RF Magnetron Sputtered Zinc-Doped Hydroxyapatite Coatings Investigation and Analysis

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1БМ4Н	Просолов Константин Александрович		

Консультант – лингвист кафедры ИЯФТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Демьяненко Наталия Владимировна			

Introduction

Post-operative period and a significant amount of antibiotics used by patients, to diminish colonization of unwanted bacteria at the implant site are tremendous.[1]

Mechanisms of infection spreading are well known. In 90% of all the cases, the infection might get into the wound in an exogenous manner. Other means of bacteria causing infection spreading should not forget, such as violation of sterility and since endoprosthesis surgery typically holds in the open air, there will always be a risk of bacteria spreading to a wound during surgical operation [2,3,4].

To effectively diminish colonization of unwanted bacteria and fight an infection, the functional coating on the surface of implants has been suggested as a possible solution. Furthermore, one should not forget that coatings for orthopedic and dental surgery should meet standards and requirements of US Food and Drug Administration as well as International Organization for Standardization. The critical quality specifications for hydroxyapatite (HA) coatings include thickness, phase composition, crystallinity, Ca/P ratio, microstructure, surface roughness, porosity, implant type and surface texture, which influence the resulting mechanical properties of the implant, such as cohesive and bond strength, tensile strength, shear strength, Young's modulus, residual stress and fatigue life. [24] Changes to these parameters can produce coatings with varied bioactivity and durability [22].

Since the procedure of creating HA doped with Zn with RF magnetron sputtering was not yet established and influence of various parameters on resulting coating functions is not clear there is a need to analyze coating regarding its structural composition and orientation determination.

Modern production lines strive to have NDT quality control of the product manufactured. Whereas, the biomedical field is not an exception due to the high complexity and highly priced products they produce. To have an opportunity to provide a high quality of the final product and not losing money on the samples that need to be destroyed during quality control procedure many of the companies trying to have NDT techniques in their production lines. However, NDT of the thin coatings ($\leq 1\mu\text{m}$) is rarely possible. In GOST 9.302-88 "Metal and non-metal inorganic

coatings. Control methods.” it is stated that thickness of non-metallic coatings on the Ti substrate can be inspected with eddy currents and radiology. On the other hand, radiology testing is rather complex technique and connected with radioactive sources that bring additional demands on inspectors and procedure of testing. It is hard to call radiology an express method of testing. Eddy currents method is hardly applicable to thin coatings. Therefore, one of the main motivations of the thesis in the implementation of a technique that gives qualitative data, which is crucial to the future application without significant influence on the durability and quality of the product under investigation. As well as well-known Focused Ion Beam (FIB) technique that was also applied in this thesis is claimed to be a quasi-non-destructive method, due to the small area of influence ($<1\mu\text{m}$).

Metals and metal alloys

One can distinguish between two main groups of biocompatible metals. The first group is the noble metals which are Au, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd, and Os. Those metals keep their metallic properties and surface unaffected by the aggressive environment of organic fluids. The other type is so-called “valve metals” or capsular metals which are Ti, Yr, Nb, Ta, Cr. Above mentioned metals react with water or oxygen to form dense, passive, protecting oxide layer. This oxide coating provides exceptional resistance to corrosion in many aggressive environments. Nowadays more than 500 different alloys are used in medical applications. Stainless steels are widely used in the manufacturing of surgical equipment and other metallic constructions used in medicine. The main danger of these metals is in the absence of biocompatibility of doping elements such as Co, Cr, Ni, etc. The ions of transition metal group give negative influence to a human body.

Titanium is well-known as one of the best metals in the field of medicine due to its outstanding mechanical properties and high resistance towards corrosion in body fluids. Titanium – chemical element with an atomic number of 22 and an atomic mass of 47.867. Titanium has a hexagonal crystal structure. Youngs modulus of titanium is equal to 116 GPa. It is possible to increase mechanical properties of this

metal with applying of severe plastic deformation. However, even with such a great properties that seem to be a perfect solution to a problem of choosing a perfect material for implants manufacturing there is one significant issue. This issue is a migration of ions of metal into human tissues. That process is caused by electrical conductivity and high electrolytic activity of titanium alloys. Due to that fact, after a significant time of implant staying in human body immunosuppression is happening. That leads to post-operational complications. Titanium can be detected in human lungs, liver, kidneys and in the lymph nodes after several months since the operation.

To decrease migration of metals in the human body, coatings of bioceramics are used. Furthermore, bioceramics provide much higher adhesion of human tissue to its surface than metallic materials. Thus, problems connected to the biocompatibility of materials inserted in the human body and implants fixation in bone tissue, the fastening of the healing process, prolongation of implants service are resolving by calcium phosphate coating deposition [25].

Calcium phosphate coatings

The development of various biomaterials has broadened the diversity of their applications. Bioactive ceramics such as bioglass (BG) and hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, were developed over the last two decades and brought into clinical practice. Hydroxyapatite is one of the most important members of the bioceramic family due to its similarity to natural bone mineral. Although there is clear evidence of bone growth on the surface of hydroxyapatite after implantation, hydroxyapatite has drawbacks in comparison to other bioactive materials [26]. Mainly, the comparatively slow biodegradation of microcrystalline (sintered) hydroxyapatite has raised concerns [2]. Representation of the CaP coatings osteoconductive properties illustrated in the figure1.

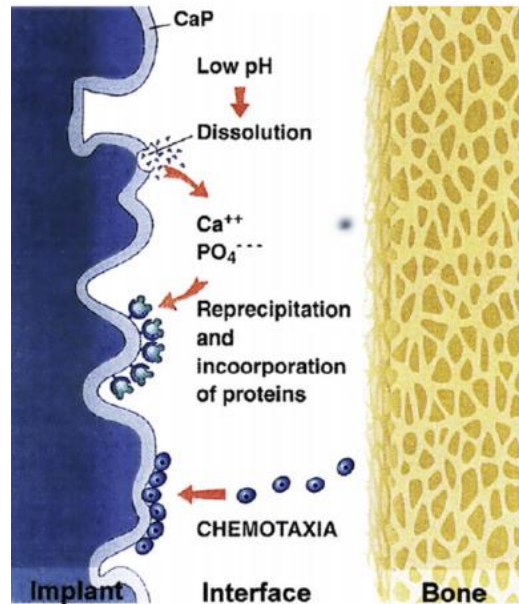


Figure 1 –Schematic representation of osteoconduction induced by CaP coating [21]

A decrease in the local pH leads to the partial dissolution of the coating and subsequent release of calcium and phosphate ions. The ions reprecipitate and incorporate into apatite crystals with the collagen matrix.[28] The increased concentrations of calcium and phosphate ions stimulate chemotaxis.[27] One of the most important parameters for the HA is its Ca/P ratio. Stoichiometric hydroxyapatite has Ca/P ratio equals to 1.67. It is showed that stoichiometric hydroxyapatite shows the best mechanical properties. In the report of S. Ramesh *et al.* [29] is shown comparative data on the mechanical properties of HA of different Ca/P ratio of 1.57, 1.67 and 1.87. Results of the investigation showed that Young's modulus, Vickers hardness, and fracture toughness is higher with stoichiometric HA and respectively equals to 121 GPa, 7.23 GPa, and 1.28 MPam^{1/2}. Much worse results showed Non-stoichiometricHA. Thus, Ca/P ratio is the most important parameter that needs to be investigated.

Coating deposition methods

There are many techniques to produce coatings on the substrate surfaces. In the following subsections brief information on the several methods are provided, namely: Micro-arc oxidation, Sol-gel method, RF magnetron sputtering. Key benefits and drawbacks are discussed.

Micro-arc oxidation

One of the methods to form biocompatible coatings on the metal substrate is Micro-arc oxidation. This method based on excitation of micro arc charge on the substrate surface. Sample embedded in the electrolyte of particular chemical composition takes the place of an anode when the bath is a cathode. Excitation of a charge on the sample's surface is formed by voltage impulse of a particular geometry. Big amount of local charges leads to forming of plasma on the materials surface.[49] Due to that fact conjunction of material and dissolved chemicals in the electrolyte are happening. The speed of the coating growth dramatically decreases within the time. Current density is one of the governing parameters of the coating deposition process. This method allows altering metals surface and deposit bioceramics on the surface of complex geometry. With the chemical composition of electrolyte used and parameters of the micro arc oxidation element composition and mechano-physical properties of the coating could be varied and modeled.[50] Micro-arc oxidation enables to form porose dielectric ceramic coatings with a pore size scattering from 0.1 micrometers to 10 micrometers. A significant drawback of this method is difficulties to control coatings thickness and significant porosity of bioceramics formed.

Key benefits of the method are.

- High adhesion to the substrate;
- Optimal elemental composition in the coating;
- High mechanical properties.

Drawbacks of the method are.

- Multiphase elemental composition;
- Restriction to the depositing material;
- Low Ca/P ratio.

Sol-gel method

Sol- a stable suspension of colloidal solid particles or polymers in a liquid.
Gel - porous, three-dimensional, continuous solid network surrounding a continuous liquid phase

A sol is a stable dispersion of colloidal particles or polymers in a solvent. The particles may be amorphous or crystalline. An aerosol is particles in a gas phase while a sol is particles in a liquid. A gel consists of a continuous three-dimensional network, which encloses a liquid phase, in a colloidal gel, the network is built from the agglomeration of colloidal particles.[30]

Among the alternative methods, Sol–gel synthesis of HAceramics has recently attracted much attention, due to its many advantages, which include high product purity and homogeneous composition. Low-temperature formation and fusion of the apatite crystals have been the main contributions of the sol–gel process, in comparison with conventional methods. For instance, temperatures higher than 1000 °C are usually required to sinter the fine apatite crystals prepared by the wet precipitation method, while several hundred degree Celsius lower than above are needed to densify sol–gel HA.Sol–gel process for HA preparing usually can produce fine-grain microstructure containing a mixture of nano-to-submicron crystals.These crystals can be better accepted by the host tissue [31].The sol–gel product is characterized by a nano-size dimension of the primary particles. This small domain is a critical parameter for improvement of the contact reaction and the stability of the artificial/natural bone interface. Moreover, the high reactivity of the sol–gel powder allows a reduction of processing temperature and any degradation phenomena occurring during sintering [32]

Key benefits of the method are.

- High purity of the product;
- Low amount of used material, hence low cost of the product.

Drawbacks of the method are.

- High sintering temperatures;
- Large volume shrinkage and cracking.

Radio-frequency magnetron sputtering

The current situation on the RF magnetrons was described perfectly in the review of P.J. Kelly *et. al.*[33] Magnetron sputtering has developed rapidly over the last decade to the point where it has become established the process of choice for the deposition of a wide range of industrially important coatings. The driving force behind this development has been the increasing demand for high-quality functional coatings in many diverse market sectors.

In the basic sputtering process, a target (or cathode) plate is bombarded by energetic ions generated in glow discharge plasma, situated in front of the target. The bombardment process causes the removal, i.e., sputtering', of target atoms, which may then condense on a substrate as a thin coating. Secondary electrons are also emitted from the target surface as a result of the ion bombardment, and these electrons play a significant role in maintaining the plasma. Magnetrons make use of the fact that a magnetic parallel to the target surface can constrain secondary electron motion to the vicinity of the target. The magnets are arranged in such a way that one pole is positioned at the central axis of the target and the second pole is formed by a ring of magnets around the outer edge of the target. Trapping the electrons in this way substantially increases the probability of an ionizing electron-atom collision occurring. The increased ionization efficiency of a magnetron results in a dense plasma in the target region. This, in turn, leads to increased bombardment of the target, giving higher sputtering rates and, therefore, higher deposition rates at the substrate.[33] Sketch of the typical RF magnetron sputtering process illustrated in the figure 2.

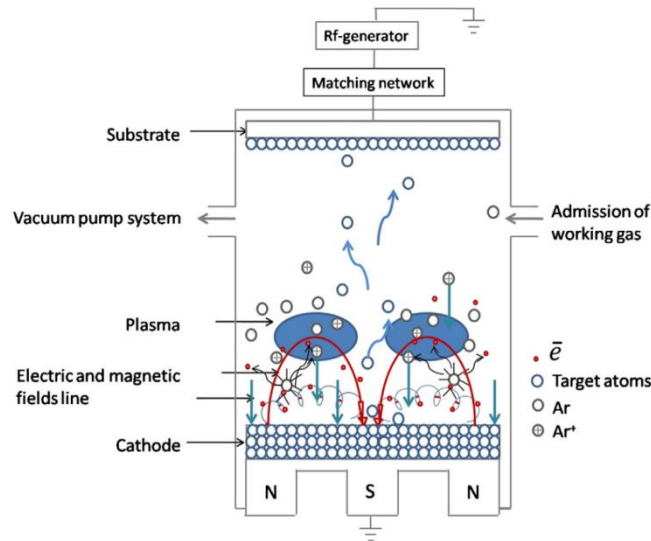


Figure 2 – Schematic diagram of the typical RF magnetron sputtering process [34]

The interesting feature of the RF magnetron sputtering systems is the presence of the matching network. Sputtering system needs to be matched with RF power supply. Full impedance is dependent on the working pressure in the vacuum chamber and sizes of electrodes. The matching network should maintain specific resistivity that inputs in the sputtering system from the generator. Only, in this case, RF magnetron system has high efficiency and transfer loading to the nominal power. The absence of the matching network leads to the decrease in efficiency and power losses. The process of sputtering, in this case, becomes uncontrollable and not repeatable.

Discharge potential, discharge current, working pressure and induction of the magnetic field near to the target is governing the speed of the target sputtering process.

The main advantage of the RF magnetron sputtering method is as following. Coatings of the multicomponent material deposited with this method having the same elemental composition as the material of the sputtered target. This fact holds even for the materials with significantly different sputtering speed coefficients.

Key benefits of the method are.

- High deposition speed;
- The absence of the heat influence on the substrate material.

- High coatings homogeneity;
- Low level of coatings contamination, due to the low pressure in the vacuum chamber.

Drawbacks of the method are.

- When RF magnetron sputtering is used, usually insulating materials are taken as targets, which have pure temperature conducting properties. These materials also tend to be brittle. With high temperature on the target surface cracking is frequently occurring;

- High system complexity.

RF magnetron sputtering is extremely interesting from having a highly controlled process. From the variation of sputtering parameters, one can control coating thickness, crystallinity, chemical composition and other features of a coating.[34] Out of this statements RF magnetron sputtering was chosen as the coating deposition method.

Influence of substrate temperature on coatings structure and morphology

In the last decade, the topic of thin coatings deposition extensively investigated. The most doubtful and unclear is the stage of first stages of coatings crystallization and thin structure formation. The highest attention paid on the physics of atoms and their interaction in the first moment of deposition. This information is needed for the understanding of homogeneous coatings formation from the vapor environment. The massive amount of investigations and results tells about properties of thin coatings (grain sizes, different phase precipitations, stoichiometric composition). There are three modes of the film growth that were nicely and briefly explained by Anne Feliciano[35]. Schematic visualization of the modes presented in the figure 3.

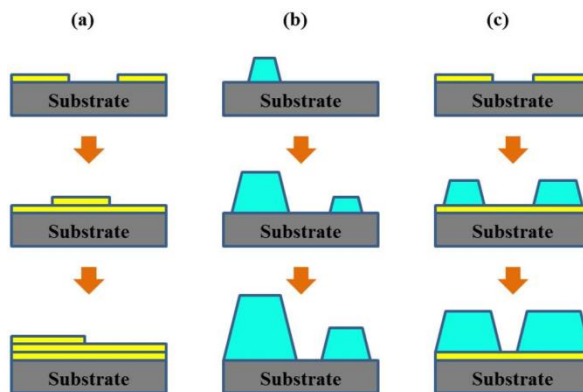


Figure 3 – Schematic visualization of the thin film growth modes [36]

- (a) 2D or layer-by-layer growth, also known as Frank-van der Merwe (FVDM) mode. The condensing particles have a strong affinity for the substrate atoms: they bond to the substrate rather than to each other;
- (b) 3D or island growth mode, also known as Volmer-Weber (VW) mode. The adatoms have a strong affinity with each other and build 3D islands that grow in all directions, including the direction normal to the surface. The growing islands eventually coalesce and form a continuous film;
- (c) A mixed mode that starts with 2D growth that switches into island mode after one or more monolayers; this mode is also known as the Stranski-Krastanov(SK) mode.

All these parameters depend on conditions in which islands of matter nucleation on the top of the substrate happened. From the theory and experimental results, with increasing of deposition temperature on the substrate surface special condition are presented. This conditions governing the direction of the future coatings crystal growth by free surface energy dependencies. In order to successfully governing structure growth of thin film, one should understand how substrate temperature influences on this or that material. Hence, deposition processes with different substrate temperatures were performed and discussed in this work.

Antibacterial coatings

For several years among many of scientific groups, there was a challenge of finding and successfully creating coatings that provide antimicrobial properties. It has been reported, that nowadays major interest for scientific groups are Ag-doped

coating. Graph figure 4 also follows that fact.[7] For centuries humanity used silver as one of the best element regarding its bactericidal properties and such an effect is well known to the scientific community.

Bactericidal effect of Ag takes place starting with 0.1-0.2 mg\l concentration when the time of contact varies from 10 to 60 minutes. On the other hand, there was a report [22] which shows that coatings doped with Ag are highly active against bacteria that prevent the proliferation of osteoblasts, therefore, it leads to a decrease of coating osteoconductivity.

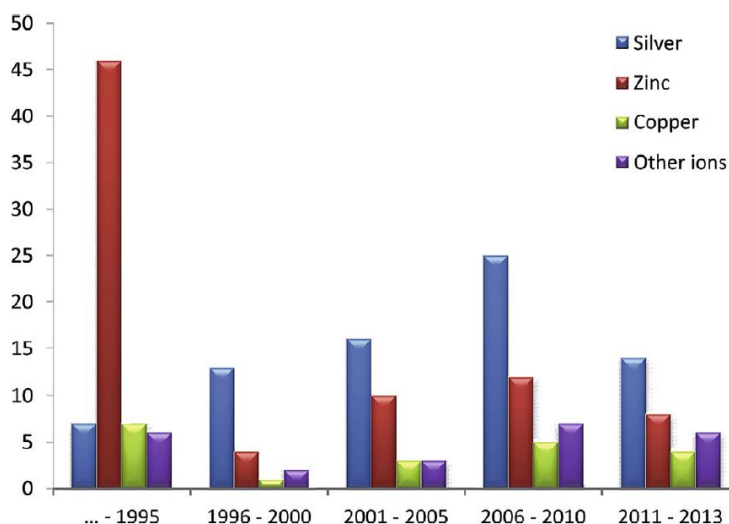


Figure 4 – Flow chart of the number of publications for the most studied metal ions (silver, zinc and copper) vs. year of publication. The literature search was conducted using web-of-science, with “metal ions”, “silver”, “zinc”, “copper”, “periodontitis”, “gingivitis” and “peri-implantitis” as keywords [5]

Thus, the decision was made for coating doped with Zn as the second most promising element that have not only bactericidal but osteoconductive property as well. Zinc is a well-known antibacterial element in several applications. One can read impressive amounts of papers on its antimicrobial properties [16-20]. Zinc is trace elements for the development, growth, and differentiation of all living systems, including bacteria, serving as structural proteins and pigment, or used in redox processes, the regulation of osmotic pressure, and the maintenance of ionic balance and enzyme component of cells [5].According to Fan Yang et al., HA-Zn coating enhances proliferation and differentiation of osteoblasts, which has the potential benefit to enhance implant osseointegration [8]. Zn was chosen as the doping

element, due to the major interest to make a system that not only prevents pathogen bacteria colonization, but also promotes bone growth.

In the past, there were studies about Zn as not only a metal that can offer antimicrobial resistance but as bone growth promoting element. Zinc promotes bone growth, inhibits bone restoration, provides antimicrobial resistance, and unmatched potential for imparting multifunctionality in bone implants. Availability of Zn determines the performance, and the structure parameters can control this. Calcium phosphates have numerous substitutions and defect states and allow the release of zinc to be tuned [9].

Standards and regulations for biomedical coatings

Requirements for the material depend on its biomedical application. Nature of the human tissue with which material interacts, as well as service life, should be considered. Besides, it is crucial to know where the material will be suited it is either external or internal usage (permanent or temporary).

Basic requirements for the materials biomedical application could be formulated as such.

1. Material to environment biocompatibility. The absence of toxic influence on the human body, allergies, proteins denaturation. Especially important hemocompatibility and thrombus resistivity of the material. Contact of abiotic material to the human tissues shouldn't provoke inflammation.

2. Stability of the material and its properties during the whole period needed before full recovery of the patient.

3. The possibility of sterilizing material prior the implantation without changes in material quality, properties, and structure.

It is needed to evaluate the parameters of coatings with respect to ISO and US Food and Drug Administration.

- Coating's thickness;
- Coating's elemental composition;
- Level of crystallinity;

- Ca/P ratio;
- Microstructure;
- Coating roughness;
- Level of porosity;
- Implant type;
- Surface morphology.

From the above-mentioned list coating parameters mechanical properties come as follows.

- Level of coating to substrate adhesion;
- Share modulus;
- Young's modulus;
- Level of residual stresses;
- Cyclic fatigue

It is known that implants coatings for orthopedy should have low porosity ($\leq 1\mu\text{m}$), high adhesive property, high crystallinity and high chemical and phase stability[58]. HA's chemical purity should be 95% or higher. Ca/P ratio should correspond to stoichiometric HA and equals to 1.67. There is no predefined parameter of the crystallinity, but in the most research papers, this parameter is on the level of 70%. Variation of the mechano-chemical parameters could be possible with applying different techniques for the coating deposition.

Following GOST's should be considered for the Russian market.

- GOST 9.302-88 "Unified system of corrosion and aging protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods".
- GOST 2789-79 "Surface Roughness. Parameters and characteristics."
- GOST P 15.013-94 "System of products development and launching into manufacture. Medical products."
- GOST 473.4-81 "Chemically resistant and heat resistant ceramic wears. The method for determination of apparent density and apparent sponginess."

Breakdown voltage technique as NDT quality control for HA coatings

Some years ago, hydroxyapatite was claimed to have dielectric properties. One can find growing amount of papers [37-40] regarding electromagnetic influences on HA. The reason for that interest is the fact in all mentioned above papers – electrical fields can accelerate the healing of fractured bones. It is also mentioned that electrical stimulation enhances bone tissue growth and increases HAs bioactivity. To protect implant from electrochemical corrosion in the human body, it must be coated with dielectric material. Once again hydroxyapatite suits this requirement. Out of these facts, it is clear those electrical properties of the HA coating manufactured by RF magnetron sputtering needs to be evaluated.

Furthermore, in the GOST 9.302-88 “Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods” mentioned that dielectric properties of coatings can be estimated by breakdown voltage method, and there is strong dependence on its thickness. As HA showing good dielectric properties, one can estimate its thickness is paying attention to breakdown voltage data.

However, in the papers [40,38] scientific groups detected changing of dielectric properties and hence the dependence of the breakdown voltage of HA on elemental composition and porosity. Both parameters are also crucial to the future coating and implant composite. There are also dependencies on the roughness of a substrate and humidity. Thus, influence on the results of breakdown voltage investigation comes from a set of the coatings parameters. However, exact mechanism regarding hydroxyapatites electrical properties is not clear. Different scientific groups are gathering various data on the HAs dielectric constant. It is mentioned that dielectric constant varied from 6-20 for HA.

Besides, J.P. Gittings *et al.* [37], in his investigation of the frequency-dependent relative permittivity of HA, trying to explain conductivity mechanism in HA. In the paper also mentioned that overall mechanism of conduction in HA remains unclear. However, by the literature analysis he concluded. Conducting species in the HA being ions, namely protons (H^+), oxide ions (O^{2-}) or the lattice hydroxyl ions (OH^-). Thus, OH^- group claimed to be charge carriers in the HA. In this

paper also mentioned that Ca^{2+} and (PO_4^{3-}) ions are not thought to contribute to the conductivity. However, M. Quilitz *et.al.* [38] in his investigation about “effect of the Ca/P ratio on the dielectric properties of nanoscaled substoichiometric hydroxyapatite” it is pointed out that “The dielectric constants tends to increase with increasing Ca content”. Values of the dielectric constants were varied from 10 to 20 between frequencies of 1 kHz to 1 MHz. That is only one from many controversial results about the mechanism of conduction in HA.

In conclusion of the chapter following parameters which influencing dielectric constant and hence breakdown voltage should be pointed out:

- Density\porosity of the coating;
- Elemental composition, namely Ca/P ratio;
- Materials thickness;
- Roughness of the substrate;
- The humidity of the air.

One could make the majority of the parameters mentioned above as constant and picking one of them as a parameter under investigation – breakdown voltage results might be a powerful and express method of materials testing.

Materials & Methods

Goals and objects of research

The main objective of the thesis was to establish general approach in the analysis of morphology, structure and quality of the thin Zn-doped HA coatings formed by RF magnetron sputtering with the implementation of methods of microscopy and methods connected with non-destructive testing.

To achieve the goal, following tasks were suggested.

1. Implementation of state-of-the-art investigation on following topics: a review of the latest papers about RF magnetron sputtering and other methods of HA coatings deposition. A literature search of ISO and standards connected with the quality control of the HA coatings.

2. Deposition of the HA-0.4Zn coatings by RF magnetron sputtering method with different parameters. To carry out mechanical treatment regarding grinding and polishing of commercially pure titanium before the deposition step.

3. Implementation of a set of investigations to determine coating's elemental composition, structure, morphology and topography by different microscopy techniques and non-destructive techniques.

4. The conclusion in regard to breakdown voltage testing as a technique of quality control of hydroxyapatite coatings.

Objects of research were commercially pure titanium specimens with different geometry. This material was taken as the main construction material of implants and surgical instruments in medicine. Set of specimens with sizes 10x10x1 mm³ were used notched and unnotched. Another two sets of specimens were disks with the diameter of 10 and 25 mm respectively. Another specimen was titanium plate with sizes of 140x140x1 mm³. This plate was used to show an imprint of sputtered material, its geometry, and color.

Calcium phosphate coatings deposition by RF magnetron sputtering

Vacuum installation equipped with an RF magnetron source operated at 13.56 MHz was used to deposit the HA coatings on Ti samples. Vacuum installation presented in the figure 5 is presented.



Figure 5 – Vacuum installation equipped with the source of ions, magnetron system and rotating table with a heating plate

The HA powder of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ was prepared by mechanochemical activation with the incorporation of 0.4 molar Zn dopant concentration.[41] The chemical composition of the target and the powder of HA were confirmed via X-ray diffraction (XRD) analysis. The powder was pressed in a press mold and then sintered in air at 1100 °C for one hour. Manufacturing of the target was followed by GOST 10779-78. The result after sintering presented in the fig.6. After that, the target was glued on the magnetron base for the sputtering process.



Figure 6 – Sintered target of HA that will be placed on the magnetron

Before deposition step, substrate surface was cleaned with ions of Ar in the vacuum with the energy of 1.5-2.9 eV, the current was 10-30 mA, and working pressure was 0.1-0.2 Pa. Cleaning was done during 15 minutes. The coating was made using magnetron sputtering at an RF-power level of 250 W in an argon atmosphere for 3 hours. Target to substrate distance was 80mm. During coating deposition working pressures in the vacuum chamber was 0.7 Pa. That pressure was chosen on the basis of the target to the substrate distance should be smaller than mean free path of Ca and P in order to have a uniform layer on top of the material. With higher pressures Ca/P ratio are decreasing by 30%.

Series of coating deposition with the target to substrate distance variation was done. As a sputtered material pure HA target was used (Table 1).

Table 1 – Magnetron sputtering parameters for the set of depositions with changing target to substrate distances

Magnetron power, W	Pressure in the vacuum chamber, Pa	Target to substrate distance, mm	Duration of the sputtering process	Amount of specimen Ti disks
250	0.7	95	3	3
250	0.7	95	3	3
250	0.7	95	3	3
250	0.7	60	3	3
250	0.7	40	3	3
250	0.7	80	3	3

The reason for the set of the deposition sessions was as such. To have coatings with different Ca/P ratio in order to establish dependencies between breakdown voltage and elemental composition or material thickness if there is one. The other reason would be to determine optimal working distance and radius where there is optimal Ca/P ratio concentration.

Another sputtering session was made at different substrate temperatures. In order to understand dependency between the substrate temperature and the coatings structure and morphology following sputtering, sessions were done. Time of the sputtering was 3 hours for all the samples. As a sputtered material target of HA-0.4Zn was used. The temperature was measured near the substrates by the thermocouple (Table 2).

Table 2 – Sputtering parameters for the depositions with changing substrates temperature

Magnetron power, W	Pressure, Pa	Target to substrate distance, mm	Substrate temperature, °C	Amount of specimen
250	0.7	95	<50	3
250	0.7	95	100	3
250	0.7	95	200	3
250	0.7	60	300	3
250	0.7	40	400	3

Methods

In the following sections, methods for the investigation of deposited coatings are described. Namely: SEM, AFM, XRD, Raman spectroscopy, High-resolution TEM, breakdown voltage. Most of these techniques are non-destructive. Others used to characterize coatings properties more precisely (XTEM).

Summary Conclusion

The thin HA-0.4Zn and HA coatings were successfully deposited by RF magnetron sputtering method on the commercially pure titanium substrates. The RF magnetron sputtering is an efficient technique that allows forming coatings with different structure and morphology including CaP coatings for biomedical application. All the results were mainly obtained by non-destructive methods.

Following results of master thesis work from the different techniques were obtained in order to provide a complex investigation of the deposited coatings.

XTEM of the coatings that were deposited under standard conditions (Magnetron power = 250W, Time = 3h) and showed the presence of equiaxed grain structure with lattice planes orientation corresponding to the (122), (200) and (101) of HA-0.4Zn. There were no columnar-like structures detected. Interplanar d-spacing were calculated (2.39, 3.50, 4.07, 5.25 Å) and were the same with the standard values for hexagonal HA. Coating of HA-0.4Zn was determined as a polycrystalline material with a thin amorphous layer (≈ 8 nm) of the coating interface to the surface site.

AFM revealed different topography of the coated implants with the different substrate temperatures. The average size of the structure elements is ≈ 260 nm. By increasing substrate temperature coating surface becomes smoother and material structure elements become smaller or even indistinguishable. The columnar-like structure is seen on the samples deposited on the substrate under $T=400^{\circ}\text{C}$.

Raman spectroscopy confirmed the presence of the HA in the coatings by highlighting its characteristic peaks which are PO_4 groups ($\nu_1\text{PO}_4$ and $\nu_3\text{PO}_4$ vibration modes). There was significant intensity increase of the $\nu_1\text{PO}_4$ vibration mode in the coating that was deposited at $T_{\text{substrate}}=400^{\circ}\text{C}$. This fact may be explained by materials structure transformation and formation of another structure type that was confirmed by XRD.

XRD and EDX helped to understand materials elemental composition and transformation of the coatings structure. EDX showed that coatings of HA-0.4Zn have similar to the stoichiometric HA Ca/P ratio equals to 1.67. Due to the small concentration of the doping material (Zn), there is a low-intensity peak of Zn. XRD

showed structure and morphology transformation of the coatings deposited with different Ti_{substrate}. Columnar-like structure started to form from T_{substrate}=300°C. More pronounced structure transformation started at T_{substrate}=400°C. Preferred crystal orientations were (002) and (112) which are usual for HA.

First steps of proving **breakdown voltage** as an express and non-destructive technique of Hap coatings evaluation has been made. It was shown that breakdown voltage depends on the calcium and phosphorous concentrations. With the increase of those elements concentrations in the coatings, values of the breakdown voltage are increasing as well. Hence, there is the dependence on the Ca/P ratio of breakdown voltage values. Also, it was shown that with Ca/P ratio of stoichiometric or substoichiometric HA, values of the breakdown voltage are the highest. However, when Ca/P ratio was growing above 1.67 materials insulating properties are decreasing. On the other hand, there is a possibility to have information about coatings density. This dependency gives an opportunity for breakdown voltage determination technique to be a method of HA coatings quality evaluation. However, further investigation of electric properties and dependencies of Ca/P ratio of the breakdown voltage value are needed. On the basis of investigation presented in the thesis, a scientific paper was written.