

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

Институт Физико-технический
Направление подготовки Ядерные физика и технологии
Кафедра Технической физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Получение и исследование гибридных наноструктурных биокomпозитов на основе оксидных титановых нанотрубок и пленок гидроксипатита

УДК 57.089.002.3

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Чернозем Роман Викторович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Начальник «Центра технологий» кафедры ЭФ, доцент	Сурменев Р.А.	к.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры менеджмента	Верховская М.В.	к.э.н		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры ПФ	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. кафедрой	Шаманин И.В.	д.ф.-м.н		

Томск – 2016 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
Профессиональные компетенции	
P1	Способность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов, в соответствии с целями магистерской подготовки.
P2	Способность применять экспериментальные, теоретические и компьютерные методы исследований в профессиональной области.
P3	Способность самостоятельно выполнять экспериментальные или теоретические исследования для решения научных и производственных задач с использованием современной техники и методов расчета и исследования.
P4	Способность оценивать риск и определять меры безопасности для новых установок и технологий, составлять и анализировать сценарии потенциально возможных аварий, разрабатывать методы уменьшения риска их возникновения.
P5	Способность формулировать технические задания, использовать информационные технологии и пакеты прикладных программ при проектировании и расчете физических установок, использовать знания методов анализа эколого-экономической эффективности при проектировании и реализации проектов.
P6	Готовность решать инженерно-физические и экономические задачи с помощью пакетов прикладных программ.
P7	Способность эксплуатировать, проводить испытания и ремонт современных физических установок.
P8	Способность управлять персоналом с учетом мотивов поведения и способов развития делового поведения персонала, применять методы оценки качества и результативности труда персонала.
P9	Способность разрабатывать планы и программы организации инновационной деятельности на предприятии; осуществлять технико-экономическое обоснование инновационных проектов, управлять программами освоения новой продукции и технологии.
P10	Готовность к кооперации с коллегами и работе в коллективе, к организации работы коллективов исполнителей.

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

Физико-технический институт
Направление подготовки – Ядерные физика и технологии
Кафедра – Технической физики

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой ТФ

(Подпись) _____ (Дата) Шаманин И.В.
(Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ4Б	Чернозем Роману Викторовичу

Тема работы:

Получение и исследование гибридных наноструктурных биокomпозитов на основе оксидных титановых нанотрубок и пленок гидроксипатита	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

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 гибридные наноструктурные биокomпозиты на основе оксидных титановых нанотрубок, полученных методом электрохимического анодирования, и покрытий гидроксипатита, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления, на титановой подложке. Получить анатазную фазу оксида титана. Получить наноразмерную структуру гидроксипатита на поверхности нанотрубок.
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>	Обзор литературы по разделам: Электрохимического анодирования; способы получения кальций-фосфатных покрытий; ионно-плазменное напыление, высокочастотное магнетронное распыление и виды магнетронных систем; области применения полученных гибридных биокomпозитов; методы исследования биокomпозитов. Описание экспериментального оборудования, с помощью которого были получены и исследованы покрытия. Главная задача – получить упорядоченные вертикально ориентированные оксидные титановые нанотрубки с ГА-

подлежащих разработке; заключение по работе).	покрытием (напыленного методом ВЧ-магнетронного распыления) и без него. Сравнить полученные гибридные биокomпозиты между собой и имеющимися результатами в литературе. В результате должны быть: получены оксидные титановые нанотрубки разных размеров; напылены ГА-покрытия на поверхность нанотрубок; проведены измерения морфологии, микроструктуры, стехиометрии и физико-механических свойств. Кроме того, должен быть проведен анализ полученных результатов с литературными данными.
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)	- титульный лист; - актуальность работы; - цель работы и решаемые задачи; - схема получения пористого оксида титана; - магнетронная распылительная система; - схема вакуумной установки; - экспериментальные установки; - морфология поверхности; - твердость и модуль упругости, механизм деформации нанотрубок; - химический состав биокomпозита; - структура покрытий;
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках: экспериментальная часть.	

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

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Начальник «Центра технологий» кафедры ЭФ, доцент	Сурменев Р.А.	к.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Чернозем Роман Викторович		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ4Б	Чернозем Роману Викторовичу

Институт	ФТИ	Кафедра	ЭФ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Ядерные физика и технологии

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Стоимость ресурсов научного исследования включает в себя: — материальные затраты (исследуемый материал, материалы для обеспечения нормального технологического процесса, дополнительные материалы); — затраты на специальное оборудование для научных работ; — затраты на заработную плату участникам рабочей группы.
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Формирование бюджета на научное исследование производится из энергетических затрат, затрат на сырье, зарплат работников лаборатории, затрат на исследование полученных образцов, различные социальные нужды, отчисления и непредвиденные обстоятельства.
2. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Определение ресурсоэффективности производится в сравнении с конкурентами в данной области. Определение эффективности происходит на основании расчета интегрального показателя эффективности научного исследования, что связано с определением финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. оценка конкурентоспособности НТИ;
2. диаграмма Исикава;
3. матрица SWOT;
4. бюджет НТИ;
5. организационная структура НТИ;
6. матрица ответственности и план управления коммуникациями НТИ;
7. реестр рисков и оценка сравнительной эффективности НТИ.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры менеджмента	Верховская М.В.	к. ф. н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Чернозем Роман Викторович		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ4Б	Чернозем Роман Викторович

Институт	ФТИ	Кафедра	ТФ
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	Ядерная физика и технологии

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Описание рабочего места (рабочей зоны) на предмет возникновения:	– вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения); – опасных проявлений факторов производственной среды (электрической, пожарной и взрывной природы)
2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме:	– электробезопасность; – пожаровзрывобезопасность; – требования охраны труда при работе на ПЭВМ; – требования безопасности при работе на высокочастотном магнетроне; – химическая безопасность.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:	– действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (коллективные и индивидуальные).
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:	– электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ПФ	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Чернозем Рома Викторович		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 125 с., 33 рис., 22 табл., 49 источников, 1 прил.

Ключевые слова: нанотрубки диоксид титана (TiO_2), гидроксиапатит, электрохимическое анодирование, ВЧ-магнетронное распыление, биокомпозит, морфология, стехиометрия, микроструктура, механические свойства.

Объектом исследования являются гибридные наноструктурные биокомпозиты на основе нанотрубок диоксид сформированные электрохимическим анодированием и покрытий на основе гидроксиапатита сформированные методом ВЧ-магнетронного распыления на титановой подложке.

Цель работы – изучить морфологию, физико-химические и физико-механические свойства полученных гибридных биокомпозитов.

В процессе исследования определены оптимальные режимы получения нанотрубок диоксид титана, изучена морфология, микроструктура, химический состав и физико-механические свойства.

Область применения: биосовместимые материалы, применяемые в ортопедии и имплантологии.

Экономическая эффективность/значимость работы: инновационный материал на основе пористого оксида титана и покрытий гидроксиапатита, возможность улучшения физико-механических свойств и использовать, как систему доставки лекарств прямо в место вживления имплантата.

Содержание

Введение.....	11
1 Теоретическая часть.....	13
1.1 Электрохимическое анодированием.....	13
1.2 Методы получения кальций-фосфатных покрытий.....	16
1.3 Ионно-плазменное напыление	18
1.4 Высокочастотное магнетронное напыление.....	19
1.4.1 Магнетронные распылительные системы	20
1.5 Методы исследования структуры и элементного состава тонких пленок.....	37
1.6 Области применения гибридных биокomпозитов.	38
2 Экспериментальная часть.....	40
2.1 Получение оксидных титановых нанотрубок.....	40
2.2 Получение кальций-фосфатных покрытий.....	41
2.3 Сканирующая электронная микроскопия полученного биокomпозита	47
2.4 Рентгеновский фазовый анализ.....	48
2.5 Определение элементного состава биокomпозита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	49
2.6 Определение твердости и модуля Юнга методом наноиндентирования	52
3 Анализ и интерпретация полученных результатов	55
3.1 Исследование морфологии биокomпозита	55
3.2 Исследование структуры и фазового состава биокomпозита.....	60
3.3 Исследование элементного состава биокomпозита.....	61
3.4 Исследование механических свойства биокomпозита.....	66

4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	71
4.1	Потенциальные потребители результатов исследования.....	71
4.2	Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	72
4.3	Диаграмма Исикава	74
4.4	SWOT-анализ	75
4.5	Бюджет научного исследования	77
4.5.1	Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты.....	77
4.5.2	Специальное оборудование для научных работ	78
4.5.3	Основная заработная плата	79
4.5.4	Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала.....	80
4.5.5	Отчисления на социальные нужды	81
4.5.6	Научные и производственные командировки	81
4.5.7	Накладные расходы	81
4.6	Организационная структура проекта.....	82
4.7.	Матрица ответственности.....	82
4.8.	План управления коммуникациями проекта	83
4.9.	Реестр рисков проекта.....	83
4.10	Оценка сравнительной эффективности исследования	84
5	Социальная ответственность	86
5.1	Анализ опасных и вредных производственных факторов	87
5.2	Требования безопасности при выполнении работ в химических лабораториях	89

5.2.1. Общие требования.....	89
5.2.2. Характеристика вредных веществ.....	90
5.2.3. Действия работников при аварийных ситуациях	91
5.2.4 Оказание первой доврачебной помощи.....	92
5.3 Требования безопасности при выполнении работ с использованием персональных электронно-вычислительных машин.....	93
5.3.1 Организационные мероприятия.....	93
5.3.2 Технические мероприятия.....	93
5.3.3 Условия безопасной работы.....	96
5.4 Электробезопасность.....	99
5.4.1 Правила оказания первой помощи	101
5.5 Пожарная и взрывная безопасность	101
Заключение	104
Список публикаций.....	106
Список литературы	107
Приложение А	112
Introduction.....	114
1 Materials and methods.....	116
1.1 Fabrication of titanium nanotube layer	116
1.2 Deposition of the CaP coating	117
1.3 Characterization of the surface of prepared biocomposites.....	118
1.4 Characterization of the microstructure.....	119
1.5 Characterization of the chemical composition.....	121
1.6 Investigation of mechanical behavior	122

Введение

Современная медицина широко использует искусственные материалы для замены поврежденных тканей и органов. В зависимости от назначения вводимые в организм имплантаты должны замещаться живой тканью и / или функционировать длительное время. Большую часть используемых в настоящее время имплантатов изготавливают из титана (Ti) и титановых сплавов – материалов с приемлемыми (но небезупречными) коррозионными и коррозионно-механическими свойствами. Эти материалы не должны подвергаться коррозии и вызывать реакций иммунной системы, иметь характеристики, приближенные к механическим характеристикам костной ткани, интегрироваться с ней и стимулировать процесс остеогенеза [3]. Поэтому задача получения биоматериала на Ti основе со свойствами близкими к костной ткани является актуальной проблемой.

TiO₂ нанотрубки могут быть использованы в качестве одного из компонентов для создания подобных биокompозитов. Регулируя геометрические параметры оксидных титановых нанотрубок можно изменять физико-механические свойства покрытия, тем самым приближая их к свойствам той или иной костной ткани. Полая структура TiO₂ нанотрубок может быть использована в качестве системы доставки лекарств в место вживления имплантата. Кристаллическая структура TiO₂ нанотрубок способствует образованию гидроксиапатита (ГА, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) [2].

Для реконструктивной хирургии представляют интерес кальций-фосфатные (КФ) покрытия, повышающие прочность сцепления имплантатов с костной тканью, усиливающие их способность к остеоиндукции и остеокондукции. В качестве материала для получения биопокровов на металлических имплантатах для стоматологии и ортопедии традиционно используется ГА, который является основным минеральным компонентом костной ткани [44]. На данный момент основными методами, используемыми для формирования данных покрытий, являются метод плазменного

напыления, импульсного лазерного осаждения, электрофоретического осаждения, биомиметические методы, золь-гель метод и метод высокочастотного магнетронного напыления. Метод ВЧ-магнетронного напыления позволяет производить ГА-покрытия высокого качества с хорошим сопротивлением к износу, высокой адгезионной прочностью между подложкой и покрытием, и хорошей биологической реакцией, как в экспериментах с животными, так и в пробирках с клетками [1].

В литературе пока не описано результатов исследования гибридных биокompозитов на основе оксидных титановых нанотрубок и пленок ГА.

В рамках данной работы была поставлена цель: сформировать гибридные слои на основе оксидных титановых нанотрубок и покрытия ГА методами электрохимического анодирования и ВЧ-магнетронного распыления на Ti подложке и изучить физико-химические и механические свойства данного биокompозита.

Исходя из цели были сформулированы следующие задачи:

- Изучение методов получения наноструктурированных слоев оксида титана и наноструктурированного покрытия на основе ГА с заданными свойствами.
- Определение закономерностей процесса анодного окисления титана, установление влияния условий процесса электрохимического анодирования на геометрические характеристики получаемых покрытий и их морфологию.
- Проведение комплексного систематического исследования физико-химических и механических свойств полученного биокompозита.
- Исследование взаимосвязи параметров процесса получения, особенностей строения, состава, физических и функциональных свойств гибридных систем с различной архитектурой.

1 Теоретическая часть

1.1 Электрохимическое анодированием

Наноструктурные пленки диоксида титана, нанесенные на субстраты органического и неорганического происхождения, вызывают особый интерес во многих областях новой техники — оптике, электронике, катализе, сенсорных, газоразделительных устройствах и медицине. Это делает пленочные материалы TiO_2 более востребованными, по сравнению с порошковыми. Свойства таких пленок зависят от метода получения и определяются размером и формой частиц, фазовым составом, структурой и величиной пор пленки [31]. Пленки TiO_2 могут быть получены с помощью большого количества методов как химических, так и физических, при этом наибольший интерес вызывают пленки диоксида титана, полученные электрохимическим окислением металлического титана. Такие пленки состоят из нанотрубок диоксида титана, ориентированные перпендикулярно металлической подложки. Однако, свойства пористых пленок TiO_2 недостаточно изучены [31].

Анодирование (синонимы: анодное оксидирование, анодное окисление) — процесс создания оксидной плёнки на поверхности некоторых металлов и сплавов путём их анодной поляризации в проводящей среде. Существуют различные виды анодирования, в том числе электрохимическое анодирование — процесс получения оксидного покрытия на поверхности различных металлов (Al, Mg, Ti, Ta, Zr, Hf и др.) и сплавов (алюминиевых, титановых) в среде электролита, водного или неводного. Для получения наноструктурированных высокоупорядоченных слоев оксида титана, пластину из титана необходимо погрузить в F^- содержащий электролит и соединить с положительным источником полюса. Существует множество различных видов установок для электрохимического анодирования титана с целью получения пористых пленок TiO_2 для медицинского применения. Некоторые из них позволяют получать пористые пленки TiO_2 как с одной

стороны электрода, так и с двух сторон одновременно. На данный момент недостаточно охарактеризованы существующие системы для анодирования. Однако, наиболее изученная и распространенная – это классическая двух электродная система, где в ванну с электролитом погружают два электрода, где один обязательно из металла, на поверхности которого необходимо получить оксидную пленку, в данном случае это Ti, а другой из любого другого металла (Pt, Cu, Ti и т.д.). Для получения пористой пленки TiO_2 пластина из Ti в данной системе должна использоваться в качестве анода. На рисунке 1.1.1 представлено схематическое изображение двух электродной установки для получения пористой пленки TiO_2 .

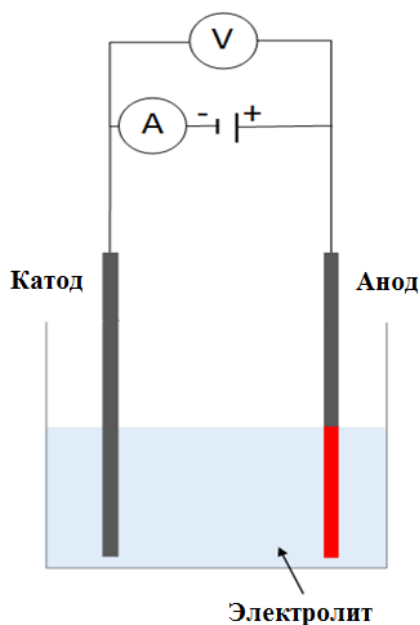
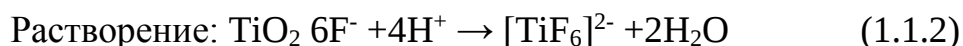
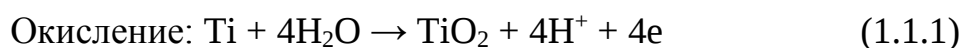


Рисунок 1.1.1 – Схема электрохимического анодирования. Часть анода красного цвета – это место роста оксидных нанотрубок

Первоначально, титан вступает в реакцию с электролитом с образованием TiO_2 слоя на поверхности. TiO_2 слой реагирует с NH_4F (или другим фтор содержащим соединением, как HF), когда F^- является доминирующим ионом в системе. В этом случае, плотная оксидная пленка начинает растворяться в некоторых областях (это известно, как травление). Скорость травления меняется на разных участках оксидного слоя из-за

различий в величине напряжения на поверхности оксидной пленки. Такое избирательное травление приводит к образованию пористых структур на поверхности. Пористый слой оксида титана формируется за счет протекания следующих двух процессов при электрохимическом анодировании: окисление титана и растворение оксида, которые можно обобщить в виде двух реакций следующим образом:



Внутри канала каждой поры существует две границы раздела сред: раствор-оксид и оксид-металл. Окисление титана, реакция (1.1.1), имеет место на границе раздела металл-оксид вблизи дна пор, когда кислородсодержащие ионы (O^- или OH^-) поступают из раствора в оксидный слой, вдоль направления роста пор (рисунок 1.1.2 (а)). В то же время, ионы Ti^{4+} мигрируют из металла на границу раздела раствор-оксид и растворяются в растворе (рисунок 1.1.2 (б)), реакция (1.1.2). С увеличением размера пор, электролит будет проникать к границе раздела оксид-металл, и второй оксидный слой будет формироваться и затем подвергаться травлению вновь из-за влияния электрического поля. Следовательно, оксид образуется и растворяется слой за слоем. До тех пор, пока напряженность электрического поля на дне поры значительно выше, чем на стенке, ионы титана будут расходоваться с высокой скоростью около дна поры, тем самым глубина поры будет увеличиваться. По мере увеличения глубины поры, трубка начинает сжиматься из-за поверхностного натяжения и будет увеличиваться площадь внутренней поверхности. Если соседние поры слишком сблизятся, то произойдет разделение оксида из-за поверхностного натяжения, в конечном счете это приводит к отделению пор друг от друга и образованию трубок (рисунок 1.1.2 в). Отметки на поверхности TiO_2 нанотрубок, показанные стрелками на рисунке 1.1.2 г, подтверждают механизм роста слой за слоем.

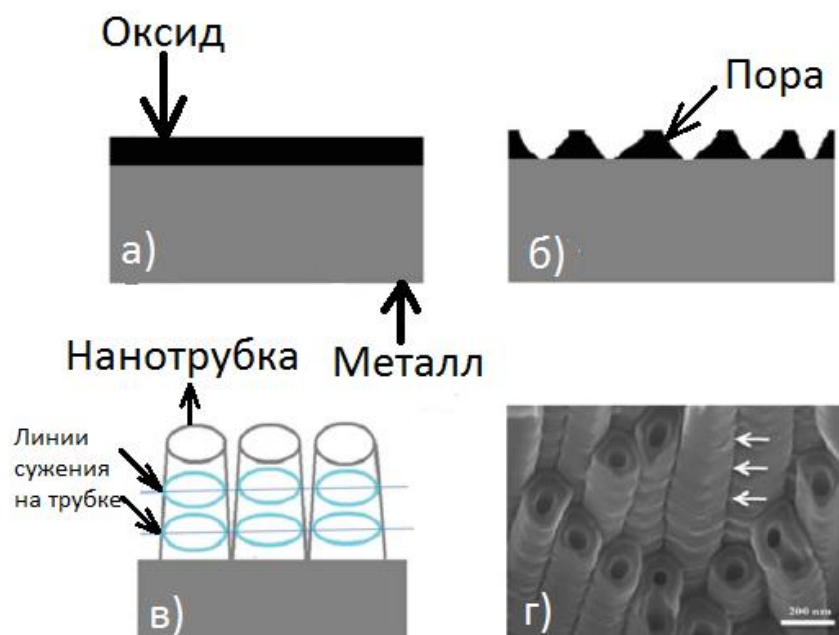


Рисунок 1.1.2 – Механизм роста слой за слоем оксидных титановых нанотрубок

1.2 Методы получения кальций-фосфатных покрытий

Одной из важных задач на сегодняшний день науки является разработка и модифицирование материалов, используемых в медицине. Поскольку медицинские имплантаты внедряются в организм, то они должны соответствовать определенным требованиям. Имплантат не должен вызывать негативных реакций в организме, напротив, он должен быть создан таким образом, чтобы улучшать регенерацию тканей. Поверхность костных имплантатов с целью быстрее заживления травмы должна быть биоактивной, что можно достичь, используя специальные покрытия. Покрытие должно обеспечивать хорошую адгезию и прочное сцепление имплантата с костью. Наиболее подходящим материалом для создания покрытий являются КФ-соединения, т.к. они соответствуют структуре и составу кости. Помимо этого, в зависимости от назначения имплантату необходимо выдерживать различные механические нагрузки в организме. В связи с этим для изготовления имплантатов выбирают материалы, имеющие высокие механические характеристики, например, металлы, такие как титан,

сталь и др. Необходимо также, чтобы не только материал имплантата имел требуемые физико-механические свойства, но и его КФ-покрытие [20].

Для решения различных клинических задач в травматологии и ортопедии необходимо создавать КФ-покрытия различной толщины, морфологии поверхности, скорости резорбции. Для этой цели используются различные технологии нанесения КФ-покрытий: плазменное напыление [23, 24]; золь-гель [29], электрохимическое, электрофорезное [28], биомиметическое осаждение [26, 27], микродуговое оксидирование, лазерное нанесение [25], ионно-лучевое распыление, высокочастотное магнетронное распыление [30] и др. Таким образом, при выборе метода модификации поверхности имплантата необходимо учитывать область его применения. Для травматологии, предполагающей моделирование имплантата под анатомические особенности пациента, требуются имплантаты с КФ покрытиями, которые способны улучшить прочность сцепления имплантата с костной тканью за счет своей морфологии и остеointеграционных свойств, и сохраняющих свою целостность в ходе выполнения медицинской технологии. С этой целью необходимо сделать выбор оптимального КФ покрытия, так как при увеличении его толщины увеличивается биологическая активность, но ухудшаются механические свойства. Поэтому в настоящее время активно ведётся разработка методов формирования биопокрытий, которые сочетают биологическую активность и высокую механическую прочность, что является актуальной задачей современного медицинского материаловедения [20].

Универсального метода осаждения КФ покрытий, подходящего для всех медицинских применений, не существует. При разработке метода формирования покрытий необходимо учитывать, в первую очередь, область применения имплантатов, требуемые свойства и характеристики КФ покрытий. Поэтому достичь поставленных задач можно путем интеграции существующих технологий, совмещающих различные методы, т.е. с помощью гибридных технологий. Например, формирование многослойного

покрытия, состоящего из оксидного или полимерного слоя и КФ покрытия, позволят обеспечить выполнение медико-технических требований, предъявляемых к покрытиям на имплантатах для хирургии. Такой подход на сегодняшний день является актуальным и перспективным [20].

1.3 Ионно-плазменное напыление

Ионно-плазменное напыление – это метод, в котором между двумя электродами зажигается электрическая дуга постоянного тока, в то время как через эту дугу проходит поток газа. Дуга превращает газ в высокотемпературную ионизованную плазму с высокой скоростью движения (до 400 м/с). Температура плазмы быстро падает как функция расстояния. Внутри дуги достигаются величины до 20000 К, тогда как на расстоянии 6 см от электродов, типичные температуры составляют $2000 \div 3000$ К. Металлические, керамические или даже полимерные порошки, взвешенные в газе-носителе, могут подаваться в плазму и направляться на поверхность в (частично) расплавленном или пластичном состоянии, что позволяет формировать пленку на поверхности подложки, сходную с исходным составом порошка. При плазменном напылении частично расплавленные частицы керамического порошка имеют внешнюю температуру не менее 1000°C , поэтому для исключения перегрева требуется применять соответствующие методы охлаждения поверхности материалов. Вследствие очень высокой температуры плазмы, термодинамическая нестабильность кальций-фосфатной керамики при таких температурах играет важную роль в окончательных свойствах нанесенного покрытия. В идеале, только тонкий внешний слой каждой частицы порошка должен переходить в расплавленное пластическое состояние, чтобы гарантировать формирование плотных с высокой адгезией покрытий. Выбирая оптимальное соотношение между размерами частиц, типом газа носителя, скоростью плазмы и процессом охлаждения поверхности, получают КФ-покрытия с желаемой фазой и степенью кристалличности [22]. Метод ионно-плазменного напыления

успешно используется для нанесения КФ-покрытий на имплантаты, вследствие его высокой скорости нанесения и способности покрывать большие площади [23]. К преимуществам КФ-покрытий можно отнести [20]:

- широкую распространенность и экономичность;
- высокую скорость нанесения;
- возможность нанесения покрытий на большие площади;
- высокую коррозионную и износостойкость [20].

К недостаткам можно отнести [20]:

- сложность контроля фазового состава из-за высоких температур;
- низкая адгезия;
- возможно образование пористых покрытий;
- воздействие высокой температуры плазменной струи на подложку, в результате чего она окисляется, а покрытие охрупчивается [20];

1.4 Высокочастотное магнетронное напыление

Использование метода магнетронного распыления для получения биосовместимых покрытий началось сравнительно недавно, но к настоящему времени уже достигнуты определенные результаты. С его помощью наносятся наноструктурные тонкопленочные биосовместимые покрытия на поверхность различных изделий для медицины [13]. Изделия, как правило, выполнены из фторопласта, пластика, нержавеющей стали, кобальтовых и титановых сплавов и др. Отработаны режимы, позволяющие получить безвредные покрытия, обладающие высокой биосовместимостью, тромбостойкостью (искусственные сосуды), отсутствием токсичности и различными вариантами реакций фибробластов и остеобластов (по результатам лабораторных исследований *in vitro*, *in vivo*) [13]. Метод позволяет наносить многокомпонентные покрытия (пять и более элементов) в широких диапазонах химического состава. Покрытия обладают свойствами: высоким уровнем физико-механических свойств (твердость до 40 – 45 ГПа, износо- и коррозионная стойкость в агрессивных биологических средах),

прочностью, низким коэффициентом трения, долговечностью, стойкостью к окислению и коррозии. Коэффициент трения составляет 0,19 – 0,22, упругое восстановление 75%, износостойкость – до 9,5 мм³/Н×м. Все это говорит о большой перспективе использования метода магнетронного распыления для получения биосовместимых покрытий [13].

1.4.1 Магнетронные распылительные системы

Магнетронные распылительные системы получили свое название от СВЧ приборов М-типа (магнетронных устройств), хотя, кроме наличия скрещенных электрического и магнитного полей ничего общего с ними не имеют. Магнетронные системы относятся к системам распыления диодного типа, в которых распыление материала происходит за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа, образующимся в плазме аномально тлеющего разряда. Высокая скорость распыления, характерная для этих систем, достигается увеличением плотности ионного тока за счет локализации плазмы у распыляемой поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля [14, 16].

Основными элементами устройства являются катод-мишень, анод и магнитная система. Силовые линии магнитного поля замыкаются между полюсами магнитной системы. Поверхность мишени, расположенная между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы [14].

При подаче постоянного напряжения между мишенью (отрицательный потенциал) и анодом (положительный или отрицательный потенциал) возникает неоднородное электрическое поле и возбуждает аномальный тлеющий разряд. Наличие замкнутого магнитного поля у распыляемой поверхности мишени позволяет локализовать плазму разряда непосредственно у мишени. Эмитированные с катода под действием ионной бомбардировки электроны захватываются магнитным полем, им сообщается

сложное циклоидальное движение по замкнутым траекториям у поверхности мишени. Электроны оказываются как бы в ловушке, создаваемой с одной стороны магнитным полем, возвращаемым электроны на катод, а с другой стороны – поверхностью мишени, отталкивающей электроны. Электроны циклируют в этой ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых электрон потеряет полученную от электрического поля энергию. Таким образом, большая часть энергии электрона, прежде чем он попадет на анод, используется на ионизацию и возбуждение, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности катода. Что в свою очередь обуславливает увеличение интенсивности ионной бомбардировки поверхности мишени и значительный рост скорости распыления, а, следовательно, и скорости осаждения пленки [16].

Конструкции современных магнетронных распылительных систем весьма разнообразны. Прообразом их является устройство, изображенное на рисунке 1.4.1а и описанное в [16]. Катод представляет собой цилиндрический стержень, расположенный в центре камеры, а подложки располагаются по цилиндрической поверхности анода вокруг катода. Коаксиальные конструкции электродов, имея в основном аналогичные с планарными конструкциями рабочие характеристики, позволяют значительно увеличить (в 3 – 5 раз) производительность за счет увеличения площади одновременно обрабатываемых подложек. Кроме того, в этих системах на порядок меньше интенсивность бомбардировки подложек вторичными электронами, что достигается наличием аксиального магнитного поля и заземленных экранов по торцам цилиндрического катода. Еще более снижает бомбардировку подложек вторичными электронами наличие между катодом и держателем подложек цилиндрического сетчатого анода. При длительной работе температура подложек в такой системе не превышает 320 К. Но в то же время

из-за сетчатого анода (улавливающего электрода) уменьшается скорость осаждения пленки.

Усовершенствование коаксиальных систем в целях увеличения скорости осаждения привело к созданию катода в виде катода с дисками по торцам (рисунок 1.4.1б). Такая конструкция позволяет значительно увеличить интенсивность разряда благодаря осцилляции электронов вдоль поверхности катода между его торцевыми дисками, достичь плотностей тока 300 А/м^2 и скоростей осаждения до 17 нм/с . Однако существенным недостатком этой системы является низкая равномерность распределения пленки по толщине, связанная с неравномерным распылением мишени: более сильным в центральной части и слабым у торцевых дисков, что обуславливается неравномерным распределением плотности ионного тока вдоль поверхности мишени. Исследования характеристик такой системы и их зависимости от геометрии катода приведены в [16].

Наиболее эффективными магнетронными системами коаксиального типа являются конструкции, приведенные на рисунке 1.4.1в, г. Катод из распыляемого материала выполняется в виде трубы (при этом распыляется внешняя поверхность катода, рисунок 1.4.1в), либо вокруг нее (распылению подвергается внутренняя поверхность катода, рисунок 1.4.1г). Плазма локализуется у распыляемой поверхности с помощью кольцевого арочного магнитного поля [16].

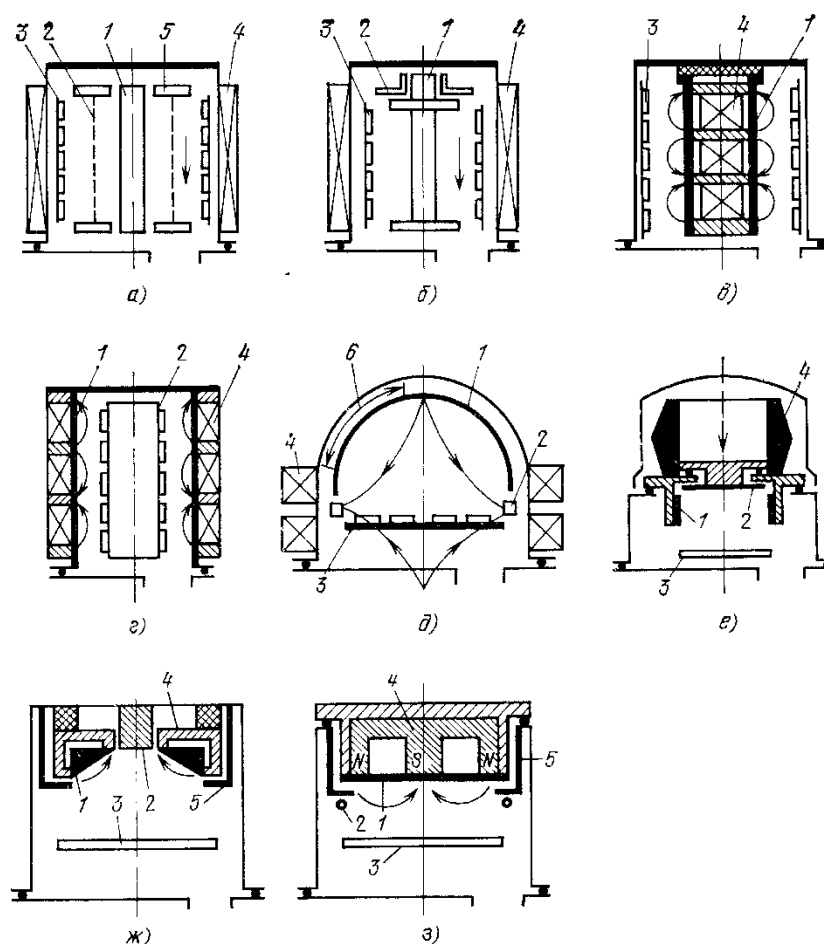


Рисунок 1.4.1 – Конструктивные схемы магнетронных систем распыления:

1– катод-мишень; 2 – анод; 3 – подложкодержатель; 4 – магнитная система; 5 – экран; 6 – зона распыления. (Стрелками показано направление силовых линий магнитного поля.)

Подложки располагаются вокруг катода (при внешнем распылении) или внутри вдоль его оси (при внутреннем распылении), причем в последнем случае достигается более высокий коэффициент использования материала мишени. Для приведенных систем характерны плотности тока 600 А/см^2 и достаточно высокая равномерность наносимых покрытий [14, 16].

На рисунке 1.4.1д показана магнетронная система, состоящая из полусферического вогнутого катода, дискового подложкодержателя под ним, кольцевого анода, а также двух электромагнитных катушек, создающих квадрупольное магнитное поле в области разряда [16]. При зажигании разряда перед катодом образуется кольцеобразная область, в которой

магнитное и электрическое поля пересекаются под прямым углом. В этой области наиболее высокая степень ионизации атомов рабочего газа, вследствие чего катод на кольцевом участке между экватором и полюсом интенсивно распыляется. Таким образом, описанная МРС имитирует кольцевой источник распыляемого материала. При использовании медного катода параметры разряда критичны к колебаниям давления, величине и геометрии магнитного поля и меняются, и меняются при увеличении температуры катода во время распыления [16]. Поэтому, не смотря на хорошую адгезию медных пленок к стеклянным подложкам, большую скорость осаждения (до 17 нм/с) и довольно высокую равномерность распределения пленки по толщине (96 – 97 %), применение этой МРС ограничено из-за невысокой стабильности и воспроизводимости параметров разряда, а также сложности выполнения полусферического катода [16].

На рисунке 1.4.1е приведена конструкция с цилиндрическим полым катодом [16]. Магнетронная система распыления выполнена в виде автономного источника распыляемого материала, который может быть пристыкован к любой вакуумной камере, причем в вакууме находятся только катодный и анодный блоки, а вся остальная часть источника, в том числе и магнитная система, располагается вне камеры. Исследования показали, что данная конструкция системы имеет ряд недостатков: значительная часть распыляемого материала перераспределяется внутри источника и не попадает на подложки; высокая неравномерность распределения конденсата по толщине не позволяет осаждать пленки на большие площади без использования планетарных механизмов вращения подложек; недостаточна эффективна магнитная система, которая не обеспечивает в полной мере защиту подложек от бомбардировки заряженными частицами [16].

Магнетронная система с коническим катодом обеспечивает более полное использование распыляемого материала (рисунок 1.4.1ж). Кроме того, магнитная система дает возможность сконцентрировать магнитное поле

у распыляемой поверхности мишени, что позволяет вдвое увеличить плотность тока на катоде и достигнуть более высоких скоростей осаждения [16]. Однако размещение магнитной системы внутри вакуумной камеры вносит дополнительные загрязнения в рабочий объем установки. Хотя в системе с коническим катодом достигается более равномерное нанесение пленок, для увеличения площади одновременно обрабатываемых подложек с высокой равномерностью распределения конденсата по толщине также необходимо использовать планетарные внутрикамерные устройства [16].

Дальнейшее развитие магнетронных распылителей привело к созданию планетарных систем (рисунок 1.4.13), в которых эффект экранирования потока распыленных атомов полностью устранен. Магнитная система монтируется в водоохлаждаемом держателе и не вносит загрязнений в рабочую камеру [16]. Планетарные магнетронные системы позволяют создать еще более высокие плотности тока и достичь скоростей осаждения, сравнимых со скоростями, характерных для метода термического испарения в высоком вакууме. В то же время недостатком такой системы является то, что распылению подвергается узкая кольцеобразная область мишени и коэффициент использования составляет 26% объема мишени [16].

В настоящее время известно множество конструктивных вариантов магнетронных распылительных систем [14, 15, 16], но наибольшее распространение в промышленности получили системы с мишенями конической и плоской форм. Конструкции магнетронных систем должны обеспечивать высокую скорость распыления, минимальное отрицательное воздействие на обрабатываемые структуры, высокий коэффициент использования материала мишени, возможность распыления разнообразных материалов, нанесение пленочных покрытий на большие площади с минимальной неравномерностью по толщине, высокую надежность работы, большой срок службы и другие. Большинство из этих требований удовлетворяется правильным выбором конструкции магнетронной и формы мишени [14,16].

Магнитная система, являющаяся одним из конструктивных элементов магнетронной системы, должна формировать у поверхности мишени поле заданной конфигурации и величины с минимальным рассеянием для создания эффективной магнитной ловушки для электронов. Исследования по макетированию магнитных полей позволили выявить наиболее целесообразные варианты конструкции магнитной системы с точки зрения простоты и возможности получения магнитного поля требуемой геометрии и величины [14].

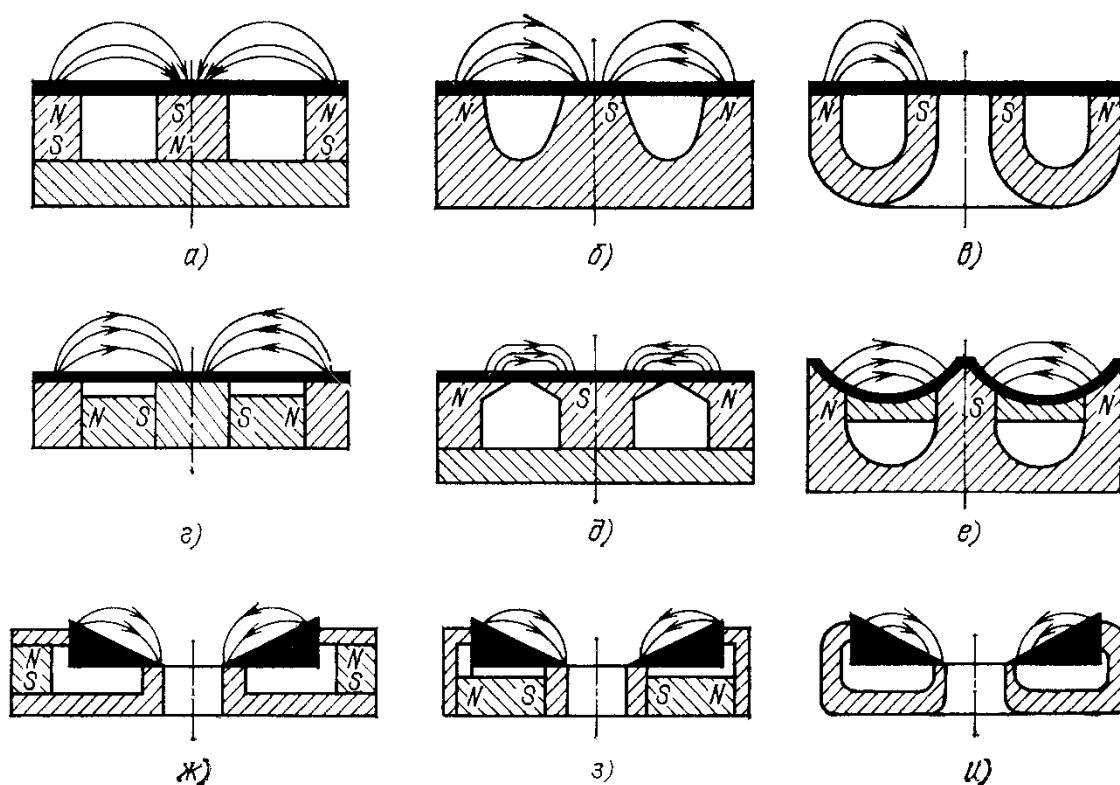


Рисунок 1.4.2 – Конструкции магнитных систем магнетронных распылителей

Магнитная система, изображенная на рисунке 1.4.2а, является достаточно простой и обеспечивает эффективную локализацию плазмы. В этой конструкции можно использовать наборные магнитные блоки, перекрывая их сверху общим полюсным наконечником [16]. Более эффективно сконцентрировать поле в рабочем зазоре с минимальными потерями позволяет магнитная система, приведенная на рисунке 1.4.2б. Однако она представляет собой магнит специфической формы и требует

специального изготовления. Аналогичный эффект достигается при использовании магнитов подковообразной формы (рисунок 1.4.2в). Магнитную систему можно сделать более компактной, если использовать кольцевые магниты с радиальным намагничиванием (рисунок 1.4.2г), но изготовление таких магнитов достаточно сложно. Кроме того, приведенная конструкция характеризуется значительным рассеянием магнитного поля снизу катодного блока. Форму магнитного поля можно изменять, используя полюсные наконечники определенной геометрии. Для создания в прикатодной области сильного магнитного поля, силовые линии которого почти параллельны распыляемой поверхности (что необходимо для более равномерного распыления поверхности мишени), можно использовать магнитную систему, показанную на рисунке 1.4.2д. Однако в такой конструкции при сильно развитых наконечниках индукция магнитного поля резко уменьшается с увеличением расстояния от мишени, поэтому эффективное распыление достигается только для достаточно тонких мишеней [16]. В случае толстых мишеней не следует сильно увеличивать площадь полюсных наконечников. Максимальная степень локализации плазмы характеризует магнитную систему, изображенную на рисунке 1.4.2е. Несмотря на некоторую сложность изготовления, она является одной из самых эффективных. Для магнетронных распылительных систем с конической мишенью обычно используется магнитная система, приведенная на рисунке 1.4.2ж. Она хотя и недостаточно эффективна, поскольку поле рассеивается по периметру системы, но проста в изготовлении. На рисунке 1.4.2, з показана аналогичная система с использованием радиальных магнитов. Наибольшая эффективность достигается в системе, в которой рассеяние поля отсутствует (рисунок 1.4.2и), однако она требует изготовления магнита специальной формы [16].

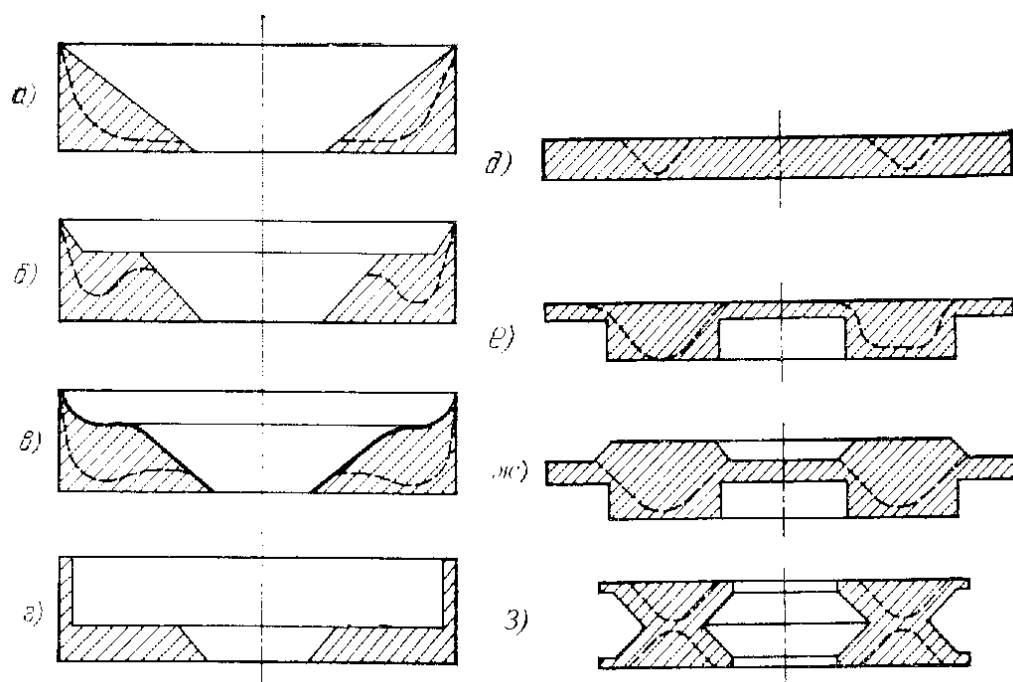


Рисунок 1.4.3 – Формы конических мишеней (а - г) и плоских мишеней (д - з)

Форма мишени обуславливается видом распыляемого материала и геометрией магнитной системы. Мишень должна обеспечивать высокий коэффициент использования ее материала (что особенно важно, поскольку распыление мишени не равномерно, стоимость мишени высока), хороший электрический и тепловой контакты с водоохлаждаемым держателем, удобство замены, минимальное экранирование магнитного поля [16]. На рисунке 1.4.3 показаны некоторые конструктивные варианты конических мишеней. Обычная коническая мишень (рисунок 1.4.3а) проста в изготовлении, ее форма удобна для нанесения на нее слоя толщиной до 2,5 мм при исследовании процесса распыления дорогостоящих материалов, она равномерно прогревается, что исключает расплавление поверхности при распылении легкоплавких материалов [16]. Однако рабочее давление при такой мишени достаточно высокое (1 Па), а главное, по мере ее распыления сильно меняются электрические характеристики разряда, что не обеспечивает воспроизводимости параметров процесса осаждения пленки. При использовании мишени, показанной на рисунке 1.4.3б, эти недостатки

устраняются. Однако, образуемая по мере распыления глубокая и достаточно узкая выемка, уменьшает срок службы мишени и коэффициент полезного использования распыляемого материала. Мишень на рисунке 1.4.3, в наиболее пригодна для промышленного применения и обеспечивает максимальное использование распыляемого материала, причем за весь срок службы мишени характеристики процесса остаются неизменными, что позволяет его полностью автоматизировать. Правда, эта мишень сложна в изготовлении. На рисунке 1.4.3г показана мишень для распыления магнитных материалов. Боковая стенка мишени тонкая (до 1,5 мм), и магнитное поле проникает через нее, окружая нижнюю распыляемую часть мишени, толщина которой во избежание экранирования не должна превышать 5 мм. Такую мишень можно сделать составной из тонкостенного кольца и диска. Рабочее давление 0,5 Па, напряжение 500 В, ток 8 А [16].

Следует отметить, что конические мишени не требуют специального крепления, поскольку они самоуплотняются в водоохлаждаемом держателе вследствие их расширения при нагревании, обеспечивая в дальнейшем надежный тепловой и электрический контакты, что особенно важно при распылении легкоплавких материалов [16]. При разработке магнетронных систем с плоскими мишенями наиболее остро встает проблема их охлаждения. Значительные плотности тока на распыляемой поверхности приводят к неравномерному разогреву мишени, что приводит к ее короблению, а в местах плохого контакта с держателем – к ее расплавлению. При этом традиционный метод крепления винтами не эффективен. Большой эффект дает приклеивание мишени к держателю с помощью специальных поводящих клеев, однако наличие локальных областей перегрева при недостаточном охлаждении может вызвать сильное газовыделение и разрушение клеевого слоя. Надежным и эффективным способом крепления мишеней является пайка с помощью припоев на основе олова, индия или их сплавов. В то же время крепление мишеней с помощью клеев и припоев затрудняет замену мишеней, а сами клеи и припои могут влиять на состав

газовой среды вакуумного рабочего объема. Поэтому чаще предпочтение отдается тем формам мишени, которые обеспечивают надежный тепловой контакт с водоохлаждаемым держателем и легко снимаются [16].

В последнее время эта проблема решена и для плоских мишеней, конструктивные варианты которых приведены на рисунках 1.4.3д – з. В отличие от традиционной плоской формы (рисунок 1.4.3д), мишень выполняется с утолщением в области зоны эрозии (рисунок 1.4.3е) а в держателе делается канавка аналогичной формы. Такая мишень в процессе распыления обеспечивает хороший тепловой контакт за счет ее термического расширения. Помимо хорошего охлаждения при этом достигается и более высокий коэффициент использования распыляемого материала по сравнению с равнотолщинной мишенью. Еще выше этот эффект для мишеней, показанных на рисунках 1.4.3ж и з (до 70% и 90% соответственно) [16].

Типичные конструкции магнетронных распылительных систем с плоскими мишенями приведены на рисунке 1.4.4. В простейшем случае (рисунок 1.4.4а) система включает в себя магнитный блок, вмонтированный в водоохлаждаемый корпус, являющийся одновременно и держателем мишени. Вокруг корпуса располагается анод в виде цилиндра или медной трубки с проточной водой, установленный по периметру мишени вблизи ее. Анод обычно заземляется. Для более полного устранения бомбардировки подложек вторичными электронами катодный блок окружается заземленным экраном, а по периметру мишени и в центре устанавливаются изолированные аноды, имеющие небольшой (50 В) положительный потенциал относительно земли. Аноды перекрывают места входа и выхода силовых линий магнитного поля и улавливают рассеиваемые вдоль силовых линий вторичные электроны, оставляя открытой только ту область мишени, где силовые линии параллельны распыляемой поверхности и скорость распыления максимальна (рисунок 1.4.4б). Экранирование слабо распыляемых участков мишени улучшает свойства получаемых пленок [14, 16, 17]. При изготовлении чувствительных к радиационным воздействиям приборов целесообразно

дополнительно улавливать летящие в сторону подложки ионы, которые, например, могут образоваться в результате ионизации распыленных атомов мишени. В этом случае над поверхностью положительного анода устанавливается дополнительный отрицательный электрод (рисунок 1.4.4, в). На рисунке 1.4.4г представлена конструкция магнетронной распылительной системы, использующей мишень специальной формы — четыре составные части из стержней с заданным профилем сечения, расположенных вдоль прямоугольной зоны распыления. Каждая часть крепится к центру и по периметру брусками из магнитного материала, которые являются в данном случае полюсными наконечниками, выводящими силовые линии магнитного поля от полюсов магнитной системы на поверхность мишени. Это позволяет распылять достаточно толстые мишени [16, 17]. После распыления половины материала мишени она переворачивается и производится распыление остальной части, что обеспечивает повышение коэффициента использования материала мишени до 90% [16,17].

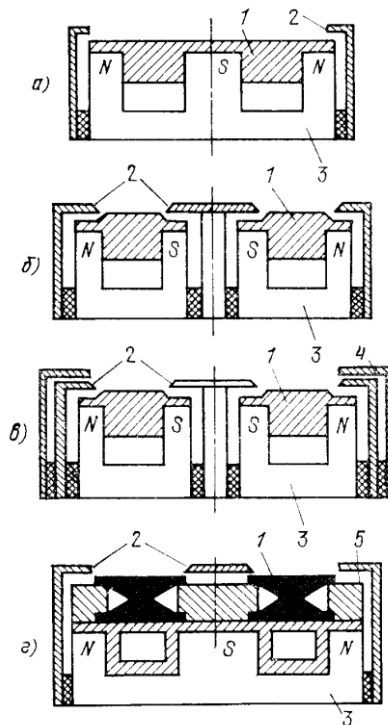


Рисунок 1.4.4 – Конструкции магнетронных распылительных систем с плоскими мишенями: 1 – мишень; 2 – анод; 3 – магнитная система; 4 – дополнительный электрод; 5 – полюсные наконечники

Типичная конструкция магнетронной распылительной системы с конической мишенью показана на рисунке 1.4.5а. Магнитная система с держателем и мишенью помещается в заземленный корпус, который играет роль дополнительного анода. Основной анод располагается в центре, и на него может быть подано положительное смещение. Недостатком такой магнетронной системы является сложность изготовления магнитной системы, обеспечивающей фокусировку силовых линий магнитного поля между полюсными наконечниками. Обычно наблюдаются искажение и рассеяние силовых линий у верхнего внешнего полюсного наконечника, что затрудняет локализацию плазмы в центральной наиболее толстой части мишени [16].

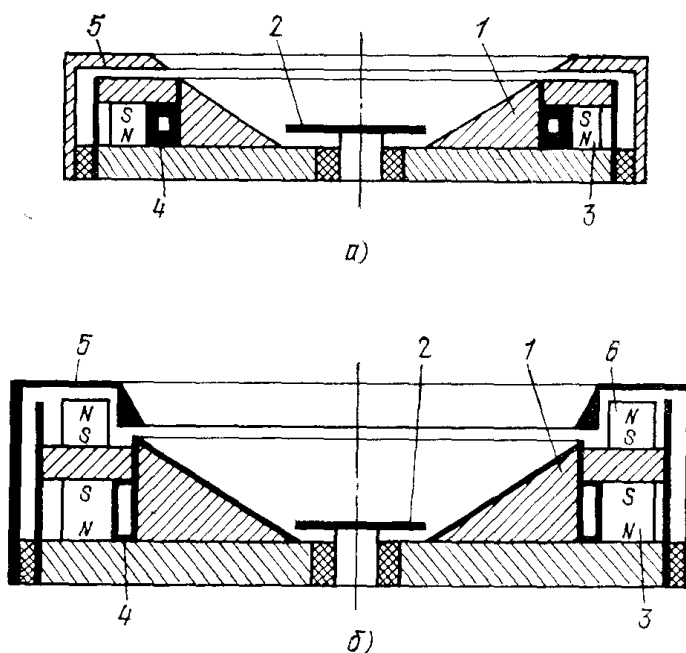


Рисунок 1.4.5 – Конструкции магнетронных распылительных систем с конической мишенью: 1 – мишень; 2 – анод; 3 – магнитная система; 4 – водоохлаждаемый держатель; 5 – экран; 6 – дополнительный магнит

Положительного результата можно достигнуть, используя дополнительную магнитную систему, расположенную над верхним

полюсным наконечником непосредственно под дополнительным анодом (рисунок 1.4.5б) [16].

Для магнитной системы могут быть использованы электромагниты, однако это влечет за собой увеличение габаритов, необходимость стабилизированного электропитания постоянным током и электрической изоляции в условиях интенсивного водяного охлаждения. Поэтому в промышленных условиях целесообразно применять постоянные магниты, а электромагниты — при экспериментальных исследованиях для выбора оптимальной величины магнитного поля применительно к конкретным условиям и конструкции магнетронной распылительной системы [16].

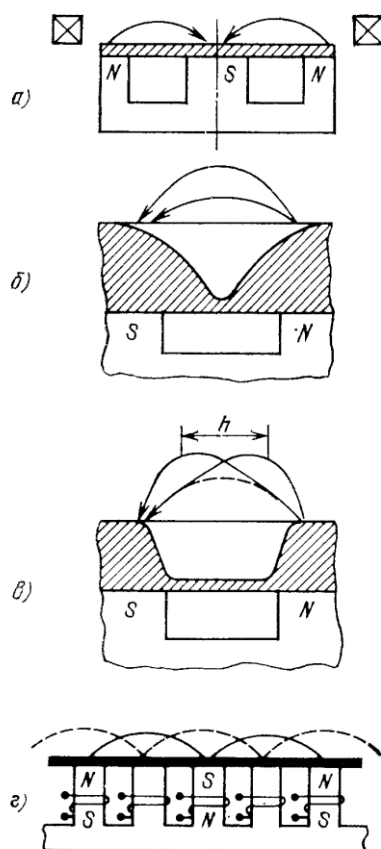


Рисунок 1.4.6 – Конструкции магнетронных распылительных систем с переменным магнитным полем

С коэффициентом использования распыляемого материала тесно связана проблема равномерности распыления мишени. Выше были показаны пути повышения коэффициента использования распыляемого материала

выбором мишени определенной геометрии [16]. Однако существует еще один путь — применение сканирующего магнитного поля. Существуют два способа перемещения магнитного поля по поверхности мишени: электромагнитный и механический. В первом случае вокруг мишени устанавливают электромагнит, который создает дополнительное переменное магнитное поле, перпендикулярное поверхности мишени (рисунок 1.4.6а). При неподвижном постоянном поле арочной конфигурации профиль зоны распыления имеет вид, показанный на рисунке 1.4.6б. Использование дополнительного переменного поля производит деформацию основного поля: вершина арки начинает смещаться от средней линии, в результате чего происходит симметричное смещение зоны максимальной эрозии, и профиль распыления становится почти прямоугольным (рисунок 1.4.6в). Равномерность распыления мишени можно значительно увеличить, используя многоячеистую электромагнитную систему, питающуюся от сети переменного тока (рисунок 1.4.6 г) [16].

Форма и размеры магнетронных систем могут быть самыми разнообразными. Имеются сведения о конструкциях с мишенями длиной 2 м и шириной до 20 см [18]. При использовании мишеней большой площади с целью более равномерного их распыления создается несколько зон распыления. Например, известны системы с дисковыми мишенями диаметром более 60 см, в которых создавалось до шести зон распыления в виде концентрических колец, при этом коэффициент использования материал мишени достигал 80%. Для повышения производительности в установках непрерывного действия можно применять прямоугольные магнетронные системы с несколькими зонами распыления, каждая из которых будет представлять собой линейные источники распыляемого материала, поперек которых перемещается подложка. Естественно, что увеличение распыляемой площади требует приложения больших мощностей, и на упомянутую выше

мишень размером 200×20 см, используемую при производстве зеркал и в автомобильной промышленности, нужно подавать мощность до 100 кВт [18].

К основным достоинствам МРС можно отнести [13]:

- универсальность процесса, позволяющая получать пленки металлов, сплавов, полупроводников и диэлектриков [13];

- высокая скорость осаждения (до нескольких мкм/м) и возможность ее регулирования в широких пределах [13];

- сохранение соотношения основных компонентов при распылении веществ сложного состава [13];

- высокая чистота пленок [13];

- высокая адгезия пленок к подложке [13];

- возможность изменения структуры и свойств пленок за счет потенциала смещения на подложке, давления и состава газовой среды, одновременного распыления нескольких мишеней и других способов [13];

- низкая пористость пленок даже при малых толщинах [13];

- более низкое по сравнению с обычной диодной РС радиационное и тепловое воздействие на обрабатываемую структуру [13];

- возможность проведения процесса в реактивной среде разреженного газа, что позволяет получать пленки нитридов, карбидов, оксидов и других соединений [13];

- способность ряда материалов при высоких плотностях тока на мишени к самораспылению [13];

- более высокая энергетическая эффективность процесса по сравнению с обычными распылительными системами диодного и триодного типов [13];

- способность процесса к формализации, т.е. возможность составления (на основе аналитических зависимостей технологических параметров получаемых структур от операционных параметров процесса) математического описания (алгоритма) процесса и последующего управления им с помощью ЭВМ или микропроцессора [13];

-инверсность процесса, позволяющая использовать его для осаждения и травления широкого класса материалов [13];

-адаптивность (жизненность) процесса, т.е. способность длительного существования в условиях непрерывного появления новых конкурентоспособных процессов [13];

-возможность создания линий непрерывного действия, поскольку мишени обладают достаточно большим запасом распыляемого материала, а использование количественных соотношений между различными параметрами процесса позволяет автоматически управлять режимами осаждения тонких пленок [13].

К недостаткам МРС можно отнести [13]:

-сравнительно невысокий коэффициент использования материала мишени (около 25% для плоской мишени) и необходимость для его увеличения усложнения формы мишени или конструкции магнитной системы [13];

-сравнительно высокая неравномерность осаждаемой пленки по толщине за счет распыления материала из узкой зоны эрозии, имеющей форму кольца или эллипса в виде V-образной канавки. Углубление этой канавки по мере распыления мишени уменьшает пространственный угол распыления, вследствие чего уменьшается равномерность пленки по толщине. Повышение равномерности пленки требует планетарного или возвратно-поступательного перемещения подложек, что существенно усложняет конструкцию внутрикамерного устройства [13];

-появление сильноточечных дуг на поверхности мишени или между мишенью (катодом) и анодом вследствие структурных неоднородностей, а также наличие оксидных пленок и загрязнений на поверхности мишени, что вызывает нестабильность процесса осаждения и ухудшает качество формируемых пленок. Для устранения дуг необходимо высокое качество материала мишени, ее предварительная тренировка. Кроме того, система

электропитания должна быть устойчива к сильным перегрузкам, которые могут возникать при появлении дуги [13];

-наличие потока высокоэнергетических электронов, создающих основную температурную нагрузку на подложку (до 60%); это требует изоляции держателя подложек от корпуса установки, а также использования дополнительной диафрагмы (анода), позволяющих ограничить попадание на подложку высокоэнергетических электронов [13];

-наличие потока отраженных нейтрализованных ионов Ar энергией до 160эВ, требующее их термализации, когда осаждение пленок производится на тонкие изоляционные слои [13];

-сравнительно высокое давление рабочего газа [0,3-1,5Па], требующее его эффективной очистки для устранения загрязнения пленок посторонними газовыми включениями [13].

1.5 Методы исследования структуры и элементного состава тонких пленок

Глубина и характер оценки физико-химических и физико-механических свойств биосовместимых материалов зависят от предполагаемой области его применения, поэтому в Таблице 1.5.1 суммированы только рекомендуемые, но не обязательные методы исследования. Вполне понятно, что невозможно, да и нет необходимости, применять все приведенные методы для характеристики биоматериала. Например, для гарантии воспроизводимости медико-биологических испытаний лабораторных или опытных партий полимеров медицинского назначения можно ограничиться методами идентификации материала и определением степени его химической чистоты [34].

Таблица 1.5.1 – Рекомендуемые методы исследования

Изучаемая характеристика	Методы исследования
Структура	Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия и т.д.
Механические свойства: модуль упругости, твердость и др.	Методы статических и усталостных физико-механических испытаний
Характеристики поверхности: • энергетические свойства • электрические свойства • химический состав поверхностного слоя • топография (текстура)	Измерение контактного угла. Измерение ζ -потенциала и потенциала покоя. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Романовская спектроскопия. Сканирующая электронная микроскопия.

Необходимо обратить внимание на то, что использование тех или иных тестов должно быть тесно связано с условиями функционирования изделий (статика, динамика, наличие циклической нагрузки, длительность контакта с кровью). Так, при разработке или исследовании материалов, предназначенных для изготовления изделий, контактирующих с кровью без циклических нагрузок, не обязательно проверять их на усталостную прочность [34].

Используемые методы исследования и оборудование описаны подробно в 2 разделе.

1.6 Области применения гибридных биокomпозитов.

Как хорошо известно, что Ti и его сплавы широко используются в медицине за свои отличительные свойства уже многие десятилетия. На рисунке 1.6.1 представлены некоторые области использования Ti и его сплавов в медицине. Однако, не бывает совершенного материала и Ti не исключение. Ti является биоинертным материалом, поэтому проведение

исследований по созданию биоактивных покрытий на его поверхности являются актуальными.

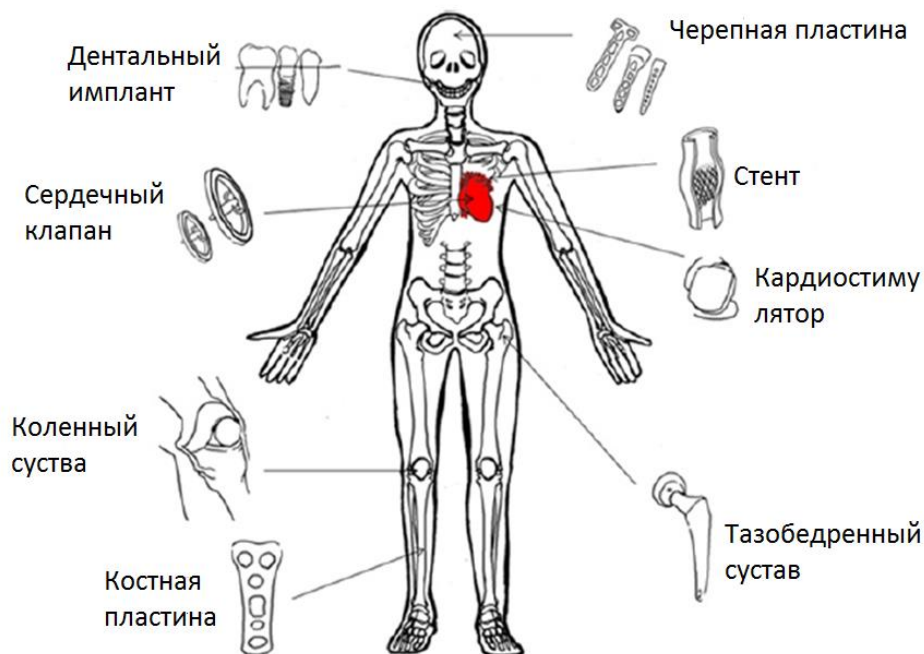


Рисунок 1.6.1 – Области применения Ti и его сплавов в медицине

Оксидные титановые нанотрубки могут быть использованы в качестве одного из компонентов для гибридных наноструктурированных биоккомпозитов. Нанотрубки могут быть выращены на поверхности титана методом электрохимического анодирования. Данный метод является экономически эффективным. Модуль Юнга TiO_2 нанотрубок значительно ниже, чем у Ti подложки. Кроме того, TiO_2 нанотрубки с 3-D микро/нанопористой структурой могут усиливать процесс образования ГА при осаждении по сравнению с неструктурированным оксидом титана [2]. Авторы работы [2] сообщили, что TiO_2 нанотрубки являются альтернативой КФ-покрытиям. Однако Пизарек и другие наблюдали значительное увеличение активности остеобластов на поверхности нанотрубок с КФ-покрытиями по сравнению с не покрытыми нанотрубками, что в свою очередь является очень важным для использования данных биоматериалов в медицине [33].

Кальций и фосфор – базовые элементы для костей и зубов, наиболее используемая форма данных элементов – это ГА [1]. Физические и химические свойства ГА обеспечивают идеальную биосовместимость, активно стимулируя остеогенез и восстановление костной ткани. Изделия из ГА в настоящее время применяют в травматологии, стоматологии, ортопедии и косметологии как биосовместимый биоактивный материал для регенерации костной ткани, идентичный по химическому составу ее минеральной компоненте [3]. Существует несколько методов используемых для создания данного покрытия, например, метод плазменного напыления, импульсного лазерного осаждения, электрофоретического осаждения. биомиметические методы, золь гель метод и метод высокочастотного магнетронного напыления. Метод ВЧ-магнетронного напыления позволяет формировать ГА-покрытия высокого качества с хорошим сопротивлением к износу и хорошей биологической реакцией, как в экспериментах с животными, так и в пробирках с клетками [1].

2 Экспериментальная часть

2.1 Получение оксидных титановых нанотрубок

Для получения TiO_2 нанотрубок использовался метод электрохимического анодирования. Титановые образцы с размерами 2 см × 5 см и 0,11 мм толщиной использовались в качестве подложки для получения TiO_2 нанотрубок. Область окисления (роста нанотрубок) составляла 1 см × 2 см. Экспериментальная установка включала в себя два титановых электрода, которые использовались как анод и катод, источник постоянного напряжения и емкость для проведения процесса. Расстояние между электродами составляло 25 мм.

Перед анодированием подложки химически очищались/протравливались в азотной кислоте, деионизированной воде и соляной кислоте в пропорциях 2:1:1 соответственно, после чего промывались в деионизированной воде и сушились на воздухе. Процесс проводился при

комнатной температуре. Электролит состоял из 5 мл деионизированной воды и 0,4% фторида аммония по весу от 50 мл этилен гликоля. Анодирование проводилось при напряжении 30 В и 60 В, в течении 30, 60, 240 мин. После анодирования все образцы промывались в депонированной воде и сушились. Для удобства проведения последующих экспериментальных работ верхняя часть образца, не подвергнутая окислению, была отрезана после сушки образцов.

2.2 Получение кальций-фосфатных покрытий

Метод ВЧ-магнетронного распыления был использован для получения ГА-покрытий на поверхности оксидных титановых нанотрубок. Напыления проводились в «Центре технологий», в 3-ем корпусе в 018 аудитории на кафедре Экспериментальной физики, НИ ТПУ. На рисунке 2.2.1 представлено изображение используемой автоматизированной вакуумной ионно-плазменной установки модифицирования поверхности материалов медицинского назначения. В состав установки входят:

- технологический модуль (корпус);
- стойка управления установкой.



Рисунок 2.2.1 – Автоматическая ионно-плазменная установка, «Центр технологий» ТПУ

Основные составные части технологического модуля:

- рабочая (вакуумная) камера;
- ВЧ-магнетрон;
- вакуумная система;
- система водяного охлаждения;
- механизм вращения стола;
- система напуска газа.

Вакуумная камера выполнена в форме горизонтального цилиндрического сосуда с верхней крышкой. Охлаждение камеры осуществляется путем протекания воды через водяную рубашку крышки вакуумной камеры.

На нижней плоскости корпуса имеется фланец для установки магнетрона и вводы механизма вращения. На корпусе имеются патрубки и фланцы для присоединения вакуумной системы, подачи рабочего газа, смотровые окна.

ВЧ-магнетрон расположен снизу вакуумной камеры и состоит из катодного узла и анода, установленных на едином коаксиальном вводе.

Система вакуумная обеспечивает создание в рабочей камере необходимого рабочего давления и состоит из форвакуумного насоса, турбомолекулярного насоса, клапанов вакуумных с электропневматическим приводом, затвора вакуумного с электропневматическим приводом, датчиков вакуума на основе ламп ПМТ-2, ПМТ-6 и ПМИ-10. На рисунке 2.2.2 представлена мнемосхема вакуумной системы установки, где:

NL – форвакуумный насос;

NR – высоковакуумный насос;

VP1, VP3, VP4 – клапаны предназначенные для соединения вакуумной камеры и насосов;

VE1 – клапан для напуска атмосферы в вакуумную систему;

VP2 – клапан для напуска атмосферы на прямую в вакуумную камеру;

VF1, VF2, VF3 – клапаны предназначенные для обеспечения возможности контролируемого напуска смеси газов;

PT1, PT2, PT3 – датчики давления на основе ламп ПМТ-2, ПМТ-6 и ПМИ-10.

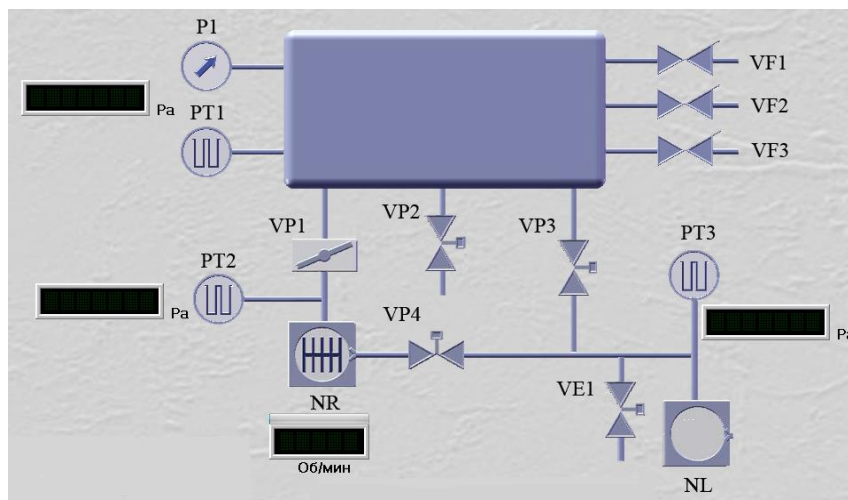


Рисунок 2.2.2 – мнемосхема вакуумной системы установки

Система водяного охлаждения состоит из входного, выходного коллекторов и трубопроводов. Все водоохлаждаемые узлы установки питаются от магистрали, давление воды в которой должно быть не ниже 0,2 МПа (кгс/см²) и не выше 0,4 МПа (кгс/см²). На выходном коллекторе установлены датчики протока, которые при прекращении подачи воды включают звуковую и световую сигнализации. Давление воды в выходном коллекторе должно быть не выше 0,05 МПа (кгс/см²).

Механизм вращения имеет электромеханический привод, состоящий из асинхронного электродвигателя переменного тока и редуктора. Электродвигатель позволяет изменять число оборотов.

Вращение на вал от редуктора передается через шлицевое соединение. Подвод напряжения к валу осуществляется через электроконтактные щетки. Вал устанавливается в корпус, который крепится через электроизоляционный материал ко дну рабочей камеры с наружной стороны.

С внутренней стороны рабочей камеры на вращающемся валу крепится корпус стола, на котором, через изолированные стойки с подшипниками

установлен держатель образцов. Привод вращения держателя образцов осуществляется роликовой цепью от вала (рисунок 2.4). Кроме того, корпус стола имеет возможность независимого качания с амплитудой 40 мм для повышения равномерности напыления покрытий.

Для обеспечения возможности контролируемого напуска смеси газов при напылении покрытий на установке предусмотрена 3х канальная система напуска рабочих газов.

В стойке управления расположены:

- персональный компьютер;
- источник бесперебойного питания;
- монитор с сенсорной панелью, источник питания ВЧ-генератора;
- источник отрицательного смещения на детали;
- щит автоматической системы управления.

Управление источниками питания осуществляется от системы автоматизированного управления установки.

В таблице 2.2.1 представлены технические характеристики используемой автоматической ионно-плазменной установки биомедицинского назначения.

Таблица 2.2.1 – Технические данные ионно-плазменной установки

1	Габаритные размеры составных частей установки, мм:	
	Технологический модуль (корпус)	1300x800x1600.
	Стойка управления	800x600x2000.
2	Размеры рабочей камеры, мм:	
	Диаметр	800
	Высота	180
3	Масса установки, кг, не более	1000
4	Масса ВЧ-магнетрон	1
5	Максимальная скорость нанесения покрытий, мкм/ч,	0,2
6	Максимальная нагрузка на ось держателя деталей (стола), кг	2
7	Потребляемая мощность, кВт, не более	10
8	Напряжение питающей сети, В	380±19 / 220±11

9	Число фаз питающего напряжения	3
10	Частота напряжения питания, Гц	50-60
11	Предельное давление в рабочей камере, Па, не более	$6,7 \cdot 10^{-2}$
12	Расход воды в системе охлаждения, м ³ /час, не более	1
13	Загрузка и выгрузка деталей	ручная
14	Поддержание давления газов в камере на заданном уровне	автоматическое

Напыление проводилось в атмосфере Ag при подводимой мощности к ВЧ-магнетрону 300 Вт и рабочем давлении в камере 0,4 Па. Данные значения мощности генератора и давления являются оптимальными для быстрого равномерного роста ГА-покрытий на данной установке.

Образцы располагались на заземленном подложкодержателе, который вращался. Для определения толщины полученного ГА-покрытия использовались зеркальные подложки из Si. На рисунке 2.2.3 представлено изображение расположения исследуемых образцов и подложек из Si на подложкодержателе после напыления в ионно-плазменной установке.

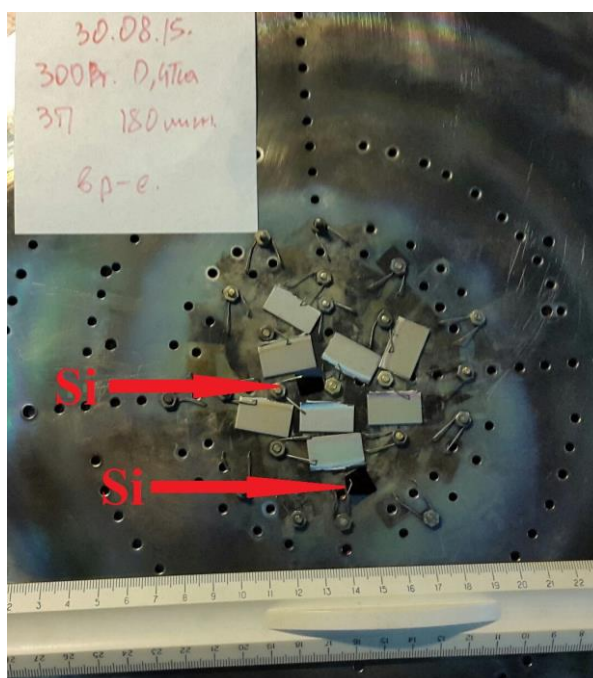


Рисунок 2.2.3 – Изображение расположения образцов на подложкодержателе

Дистанция между ГА-мишенью и подложкодержателем составляла 40 мм. Мишень была изготовлена из механосинтезированного порошка ГА

($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), который спрессовали, и затем спекали в течении 1 часа при температуре 1000°C [1]. На рисунке 2.2.4 представлено изображение мишени, расположенной в вакуумной камере.



Рисунок 2.2.4 – Вакуумная камера используемой установки с размещенной мишенью ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) внутри

После напыления все образцы отжигались при температуре 500°C в течении 3 часов для кристаллизации модифицированной поверхности титана. Скорость нагрева и охлаждения составляла $1^\circ\text{C} \times \text{мин}^{-1}$. Переход нанотрубок из аморфной в кристаллическую фазу способствует образованию апатита [2]. Из кристаллических структур оксида титана, структура анатаза является более благоприятной для зарождения и роста ГА-покрытий по сравнению со структурой рутила за счет схожести кристаллической решетки с решеткой ГА [3,4]. Температура фазового перехода из анатаза в рутил зависит от нескольких факторов, например, наличие примесей, деформации, наличии стресса в покрытие и его размера. Чаще всего фазовый переход из анатаза в рутил происходит при температуре отжига выше 600°C [2], поэтому для отжига образцов была выбрана температура 500°C .

2.3 Сканирующая электронная микроскопия полученного биокompозита

Морфология всех образцов была исследована при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ – один из видов электронной микроскопии, в котором для зондирования исследуемой поверхности используется сканирование по ней при помощи сфокусированного электронного пучка. Для формирования изображения используется детектирование получаемых сигналов: обратно рассеянные электроны, вторичные электроны, ток через образец и рентгеновское излучение. Двухмерная картинка регистрируемого сигнала и представляет собой изображение исследуемой поверхности.

СЭМ изображения были получены на установке Quanta 3D в «Центре коллективного пользования», 2-ой учебный корпус, НИ ТГУ. Энергия пучка электронов подбиралась экспериментально для получения лучшего качества изображения покрытий и составляла 15 кэВ. Изображение данной установки представлено на рисунке 2.3.1.



Рисунок 2.3.1 – Сканирующий электронный микроскоп Quanta 3D

2.4 Рентгеновский фазовый анализ

Структура полученных покрытий, была определена методом рентгеновского фазового анализа. Рентгеновский фазовый анализ – является методом качественного и количественного анализа фазового состава поликристаллических материалов, основан на изучении дифракции рентгеновского излучения. Поскольку каждая фаза поликристаллического образца имеет кристаллическую решетку с характерным набором расстояний d между параллельными кристаллографическими плоскостями, рентгеновские лучи отражаются от кристаллографических плоскостей (и дифрагируют) с характерным только для данной фазы набором брэгговских углов θ (угол между падающим лучом и отражающей плоскостью) и относительных интенсивностей дифракционных отражений. Последние регистрируют с помощью дифрактометров. Дифракционная картина многофазного образца представляет собой наложение дифракционных картин отдельных фаз. По положению дифракционных максимумов (пиков на дифрактограмме или линий на рентгенограмме) определяют углы θ , после этого значения d рассчитывают в соответствии с условием Брэгга-Вульфа по уравнению: $2d / \sin \theta = \lambda$ (λ -длина волны рентгеновского излучения) или из таблиц, в которых указываются значения $d(\theta)$ при различных λ .

Рентгенограммы были получены на дифрактометре Rigaku Smartlab с излучением CuK_α в Технологическом Институте Карлсруэ, Германия. Источник рентгеновских лучей работал при величине напряжении 43 кВ и тока 150 мА. Каждая рентгенограмма была получена в диапазоне двойного угла θ от 20° до 55° с шагом 0,05° выдержки в каждой точки 20 с. Шаг и время измерения в каждой точки подбирались экспериментально с учетом разрешения спектров и общим временем измерения одного образца. Данный диапазон углов двойного угла θ был выбран с учетом типичных пиков ГА и кристаллического оксида титана. Для расшифровки дифракционных спектров использовались карты с номерами 00-021-1272 JCPDS (оксид титана) и 09-

432 JCPDS (ГА) базы данных международного дифракционного центра (ICDD – The International Centre for Diffraction Data). На рисунке 2.4.1 представлен используемый дифрактометр.



Рисунок 2.4.1 – Дифрактометр Rigaku Smartlab, Технологический Институт Карлсруэ

2.5 Определение элементного состава биокompозита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Молекулярный состав оксидных титановых нанотрубок и ГА-покрытий на их поверхности были получены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС основана на явлении фотоэффекта с использованием монохроматического рентгеновского излучения и позволяет определять энергии электронных уровней на основании измеренных кинетических энергий фотоэлектронов. Распределение эмитированных фотоэлектронов по кинетическим энергиям представляет собой фотоэлектронный спектр. Спектры рентгеновской фотоэмиссии несут в себе ценную информацию о природе химической связи изучаемых элементов и соединений. Интенсивность фотоэлектронных линий в спектре отражает плотность занятых электронных состояний в приповерхностном слое [7].

В результате взаимодействия с налетающим квантом в одной из внутренних или внешних оболочек атома, или молекулы образуется электронная вакансия ("дырка"), а вне системы появляется выбитый

электрон. Закон сохранения энергии, в случае фотоэффекта, описывается уравнением Эйнштейна, выведенным еще в 1905 году [7]:

$$h \nu = E_{св} + E_{кин} + E_{отд}, \quad (2.5.1)$$

где $h \nu$ – энергия кванта, $E_{св}$ – энергия связи внутреннего или валентного электрона в атоме, определяемая как энергия, необходимая для удаления электрона на бесконечность с нулевой кинетической энергией, $E_{кин}$ – кинетическая энергия фотоэлектрона после ионизации, $E_{отд}$ – энергия отдачи при эмиссии электрона. При $h \nu \sim 1500$ эВ, $E_{отд} < 0,1$ эВ, и ею можно пренебречь [5].

Таким образом, после измерения $E_{кин}$ по разности энергий ($h \nu - E_{кин}$) легко определить энергию связи (или ионизации) электрона ($E_{св}^e$) на данном энергетическом уровне относительно уровня вакуума. Для молекул в газовой фазе имеем:

$$h \nu = E_{св}^e + E_{кин}, \quad (2.5.2)$$

Каждый химический элемент при любом Z (заряд ядра) имеет свой специфический набор значений энергий связи для внутренних электронов, по которым можно его идентифицировать и судить об элементном составе образца [7].

С помощью РФЭС можно исследовать без разрушения образца поверхность твердых тел, адсорбированные на ней молекулы, поверхностные процессы (коррозия, адсорбция, катализ и т.п.) [7]. Глубина выхода фотоэлектронов из образца составляет не более 5 нм (50 Å) или 10–15 монослоев атомов, поэтому метод чувствителен только к верхнему поверхностному слою [5,6]. Важно, чтобы вещество не было покрыто чужеродной пленкой. На основании зависимости энергии связи от эффективного заряда, степени окисления и характера химической связи изучаемого атома с соседними атомами можно изучать электронные и геометрические характеристики химических соединений [7].

Метод РФЭС позволяет исследовать и определять в химическом соединении все элементы, кроме водорода и гелия, в любом агрегатном состоянии. Обычно эксперимент проводят с твердыми веществами в виде порошков или пластин. Для исследования легколетучих образцов или жидкостей прибегают к замораживанию [7].

Если для возбуждения фотоэлектронов используется рентгеновское излучение, то спектры фотоэлектронов называются рентгеноэлектронными спектрами (РЭС) или рентгенофотоэлектронными спектрами (РФЭС) [7].

Для экспериментов использовался монохроматор с источником рентгеновских лучей $Mg K_{\alpha}$, работавший в диапазоне энергий от 1100 до 20 эВ с шагом 0,5 эВ. При измерениях в камере обеспечивалось давление $2,6 \times 10^{-8}$ торр. Для расчетов концентраций компонентов и калибровки РФЭС спектров по пику углерода $C1s$ энергией связи 285 эВ использовалась программа CasaXPS2316PR1.

2.6 Определение твердости и модуля Юнга методом наноиндентирования

Для характеристики механических свойств полученных покрытий в наношкале [8–10] использовался метод наноиндентирования (синонимы — кинетическое или непрерывное индентирование, depth sensing testing, ultra-low-load indentation, instrumented indentation) — безусловный лидер такого рода испытаний [11].

Методика наноиндентирования позволяет локально и без разрушения всего образца определять механические свойства материала подложки и тонких покрытий [11].

Механические свойства исследуемых покрытий в значительной мере определяют многие эксплуатационные характеристики имплантатов. Учитывая размеры толщины исследуемых покрытий, эксплуатационные механические характеристики необходимо измерять при глубинах от нескольких десятков до нескольких сотен нм, т.е. физико-механические свойства пленок необходимо определять на наноуровне.

Из-за высокой шероховатости исследованных образцов можно сделать вывод о том, что физико-механические свойства покрытий необходимо определять в локально ровных участках материала с характерными линейными размерами поверхности порядка единиц – десятков мкм.

Это делает необходимым для определения механических свойств покрытий использование локальных методов исследования, и в частности, методов наноиндентирования. Поэтому в качестве прибора для исследований был выбран Нанотрибоиндентометр TI-950 Triboindenter (Hysitron, USA), который может определять локальные физико-механические свойства материала (твердость – H и модуль Юнга – E) в диапазоне от нескольких десятков нм – до нескольких мкм.

Нанотрибоиндентометр TI-950 Triboindenter (HysitronInc., США) представляет собой многофункциональный комплекс для полного спектра

наномеханических испытаний материалов посредством динамического наноиндентирования.

Определение твердости и модуля Юнга основано на методике Оливера и Фарра, которая заключается в непрерывном измерении величины приложенной силы – P и глубине отпечатка – h и построении характерных $P(h)$ диаграмм, которые схематически показаны на рисунке 2.6.1, и учета реальной геометрии, используемого индентора.

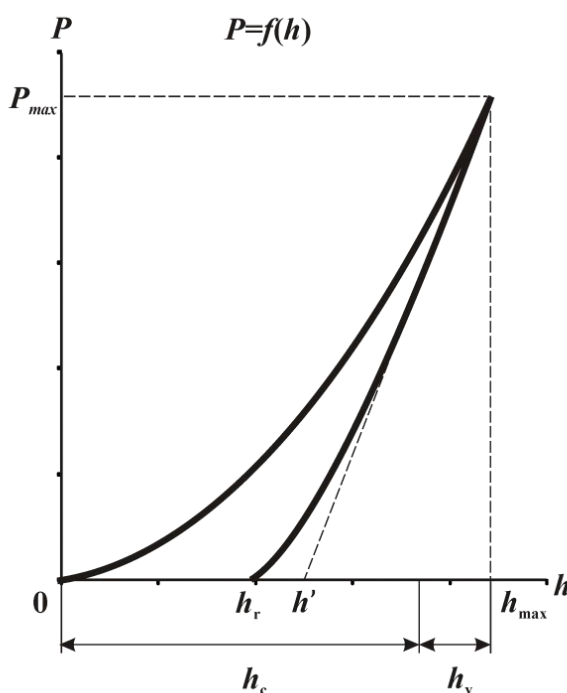


Рисунок 2.6.1 – Схематическая диаграмма $P(h)$ диаграмма «нагружения – разгрузки» и ее анализ по методу Оливера – Фарра:

- h' – точка пересечения касательной к разгрузочной кривой с осью h ;
- h_c – глубина пластического отпечатка при максимальной нагрузке на индентор;
- h_s – упругий прогиб поверхности образца;
- $h_{\max}$ – максимальная глубина отпечатка при максимальной нагрузке $P_{\max}$.

Твёрдость определяется как отношение максимальной приложенной нагрузки к площади проекции пластического отпечатка и рассчитывается по формуле:

$$H = P_{max}/A_c, \quad (2.6.1)$$

где P_{max} – значение максимальной нагрузки, приложенной к материалу; A_c – площадь проекции отпечатка с учетом функции формы используемого индентора.

Для используемого индентора A_c получают в виде экспериментальной зависимости $A_c = f(h_p)$, которую аппроксимируют кривой вида:

$$A_c = C_0 h_c^2 + \sum_{i=1}^n C_i h_c^{1/m}, \quad (2.6.2)$$

где $m = 1, 2, 4, 8, 16, 32$; h_c – глубина пластического отпечатка. Коэффициенты C_i учитывают реальную форму индентора (для индентора Берковича - $C_0=24,5$) – рассчитываются в процессе предварительной калибровки используемого индентора.

Модуль Юнга определяется из соотношения:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (2.6.3)$$

где E и E_i – модули Юнга, ν и ν_i – коэффициенты Пуассона соответственно испытуемого материала и индентора. E_r – приведенный модуль Юнга, который определяется из соотношения:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c}, \quad (2.6.4)$$

где $S = dP/dh$, жесткость контакта исследуемый материал – индентор, определяемая на начальном участке ветви разгрузки, β поправочный коэффициент учитывающий форму индентора.

3 Анализ и интерпретация полученных результатов

3.1 Исследование морфологии биокompозита

Для изучения поверхности полученных гибридных биокompозитов использовался метод СЭМ. Описание метода и изображение установки представлены в п. 2.3.

На рисунках 3.1.1 – 3.1.3 представлены СЭМ изображения отожжённых TiO_2 нанотрубок полученных в NH_4F -содержащем электролите при напряжении анодирования 30 и 60 В в течении 30, 60, 240 мин. Авторы в работе [35] показали, что морфология кристаллических TiO_2 нанотрубок не имеет значительных отличий с только что синтезированными TiO_2 нанотрубок.

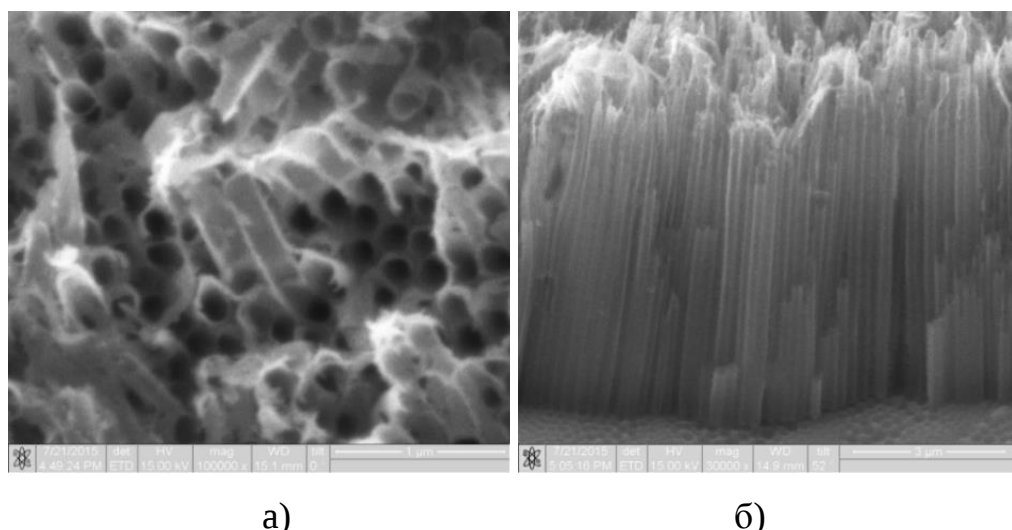
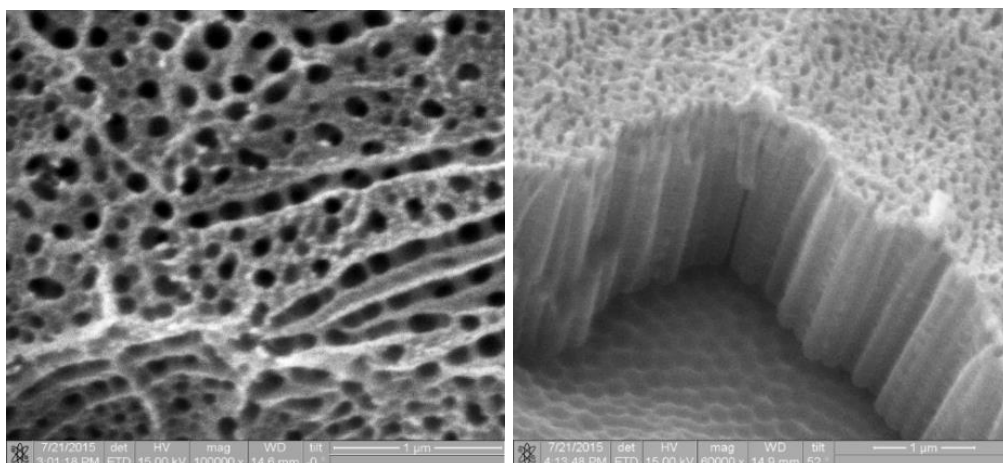


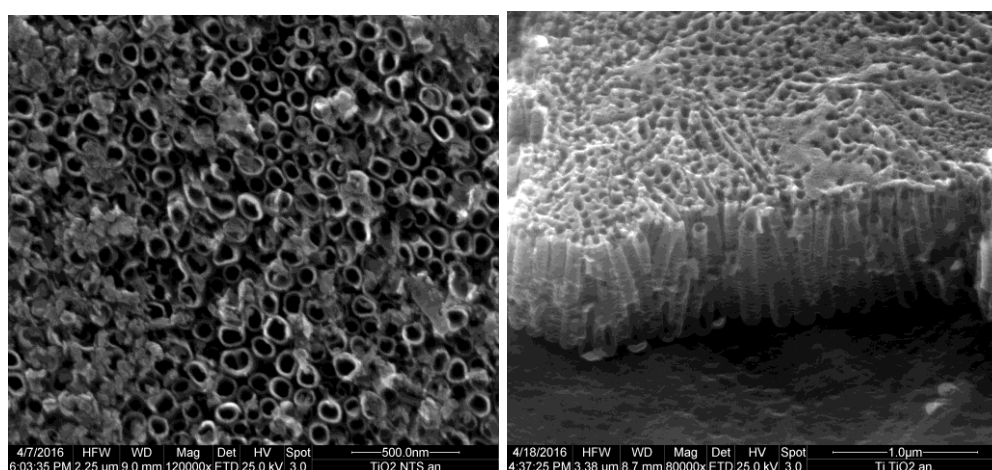
Рисунок 3.1.1 – СЭМ изображения вида сверху (а) и вида сбоку (б) TiO_2 нанотрубок, полученных методом электрохимического анодирования в NH_4F -содержащем электролите, при напряжении 60 В в течении 240 мин



а)

б)

Рисунок 3.1.2 – СЭМ изображения вида сверху (а) и вида сбоку (б) TiO_2 нанотрубок, полученных методом электрохимического анодирования в NH_4F -содержащем электролите при напряжении 60 В в течении 60 мин



а)

б)

Рисунок 3.1.3 – СЭМ изображения вида сверху (а) и вида с боку (б) TiO_2 нанотрубок, полученных методом электрохимического анодирования в NH_4F -содержащем электролите при напряжении 30 В в течении 30 мин

В таблице 3.1.1 представлены геометрические параметры полученных нанотрубок. Как видно из таблицы 3.1.1 увеличение времени и напряжения анодирования оказывает существенный эффект на диаметр, толщину стенок и длину нанотрубок. Происходит увеличение геометрических параметров

нанотрубок при увеличении времени анодирования от 30 до 240 мин, а также при увеличении напряжения от 30 до 60 В.

Таблица 3.1.1 – Геометрические параметры TiO_2 нанотрубок полученных методом электрохимического анодирования в NH_4F -содержащем электролите.

Напряжение анодирования, В	Время анодирования, мин	Размеры нанотрубок, нм		
		Длина трубок	Внутренний диаметр	Толщина стенок
60	30	1410±60	98±16	52±26
60	240	6270±360	156±28	33±8
30	30	909±50	53±10	51±11

СЭМ изображения видов сбоку позволили определить толщину полученных покрытий. Было замечено значительное увеличение толщины покрытия при увеличении времени анодирования от 30 до 240 мин. Результаты показали, что средняя скорость роста нанотрубок при времени анодирования 30 и 240 мин составила 47 и 26 нм/мин, соответственно. В то время как, при напряжении анодирования 30 и 60 В средняя скорость роста составила 30 и 47 нм/мин, соответственно. Следовательно, для получения более толстых гибридных биокompозитных покрытий и оптимизации процесса получения более выгодным является увеличение напряжения, по сравнению с временем анодирования.

На геометрические параметры TiO_2 нанотрубок по мимо изменения времени и напряжения анодирования оказывает влияние и кислотность раствора (рН). На рисунке 3.1.4 представлена зависимость диаметра нанотрубок от рН электролита. Диаметр нанотрубок зависит от процесса растворения оксида титана (реакция растворения в разделе 1.1) [12]. Процесс формирования нанотрубок описан в разделе 1.1.

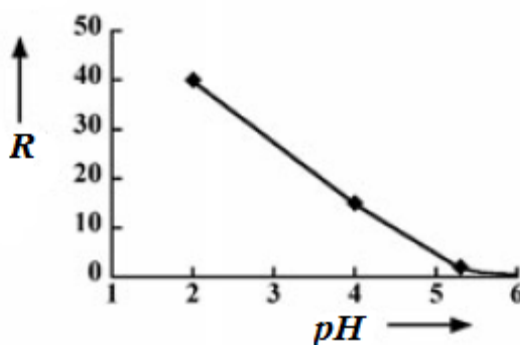


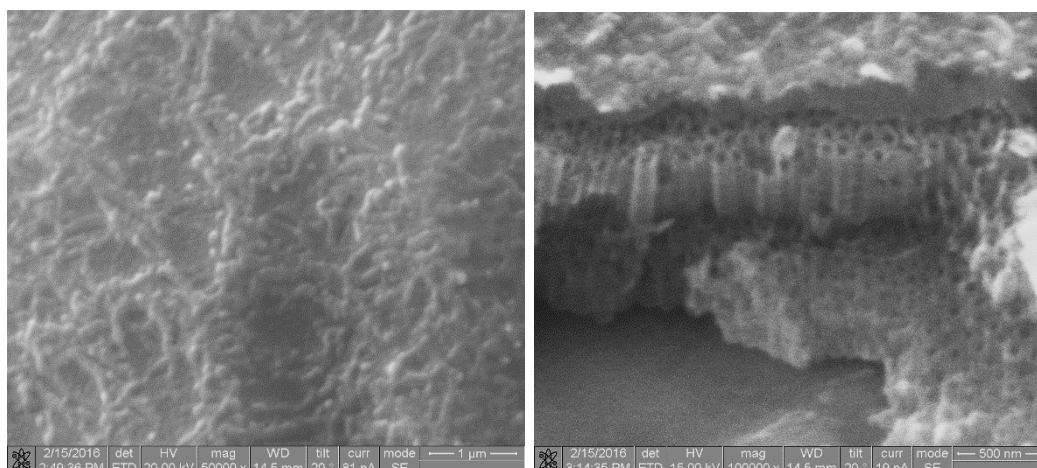
Рисунок 3.1.4 – Зависимость диаметра нанотрубок от pH электролита

Авторы в работе [2] сообщают, что размеры пор влияют на такие механические свойства, как модуль Юнга, нанотвердость и т.д. Результаты наноиндентирования показали более высокие значения модуля Юнга для более тонких слоев нанотрубок [2]

Геометрические параметры TiO_2 нанотрубок оказывают значительное влияние на скорость растворения ГА и клеточную реакцию [13]. Авторы в работе [13] сообщили, что на 21 день исследований щелочной фосфатазы (ALP) наивысший уровень активности остеобластов был зарегистрирован на ГА-покрытие осажденном на поверхность TiO_2 нанотрубок с средним диаметром пор 30 ± 7 нм и длиной $1,3 \pm 0,2$ мкм.

Таким образом, из полученных результатов был определен характер влияния времени анодирования и напряжения на геометрические параметры нанотрубок диоксид титана (TiO_2) (см. заключение). Данный этап исследований необходим для определения характера зависимостей и выбора оптимальных режимов для получения нанотрубок с определенными геометрическими параметрами.

Основываясь на полученных результатах и анализе литературы для дальнейшего исследования гибридных биокomпозитов на основе нанотрубок и ГА-покрытия был выбран следующий режим получения нанотрубок: 1) напряжение анодирования 30 В и время 30 мин.



а)

б)

Рисунок 3.1.5 – СЭМ изображения вида сверху (а) и вида сбоку (б) TiO_2 нанотрубок, полученных при напряжении анодирования 30 В в течении 30 мин с ГА-покрытием

На рисунке 3.5 представлены СЭМ изображения вида сверху (а) и вида с боку (б) TiO_2 нанотрубок, полученных при напряжении анодирования 30 В в течении 30 мин, с ГА-покрытием, нанесенным на поверхность нанотрубок при помощи ионно-плазменного метода. Как видно из рисунка, TiO_2 нанотрубки полностью покрыты ГА. Так же видно, что покрытие не является равномерным, что вызвано высокой шероховатостью модифицированной поверхности титана.

Определение толщины напыленного слоя ГА на поверхность TiO_2 нанотрубок осуществлялось методом оптической эллипсометрии. Для этого на подложкодержателе вместе с образцами, содержащими TiO_2 нанотрубки были размещены зеркальные подложки из Si. Толщина измеренного слоя ГА на Si подложке составила 95 ± 5 нм.

3.2 Исследование структуры и фазового состава биокompозита

После проведения изучения имеющейся в литературе информации были выбраны образцы, полученные при 30 В в течении 30 мин, для проведения последующих экспериментов, результаты которых описаны ниже в разделах 3.2, 3.3, 3.4. Структура полученных гибридных наноструктурированных биокompозитов определялась методом рентгеновского фазового анализа. Используемое для этого оборудование и условия экспериментов описаны в разделе 2.4.

На рисунке 3.2.1 представлены дифрактограммы TiO_2 нанотрубок, полученных при 30 В в течении 30 мин, без КФ-покрытия и с КФ-покрытием напыленным в ВЧ-магнетроне. На представленном рисунке хорошо видны сигналы металлического титана (Ti) вместе с пиками анатазной (A) фазы оксида титана. Пик соответствующий КФ-покрытиям различного химического состава был зафиксирован при 32° двойного угла тэта (рисунок 3.2.1).

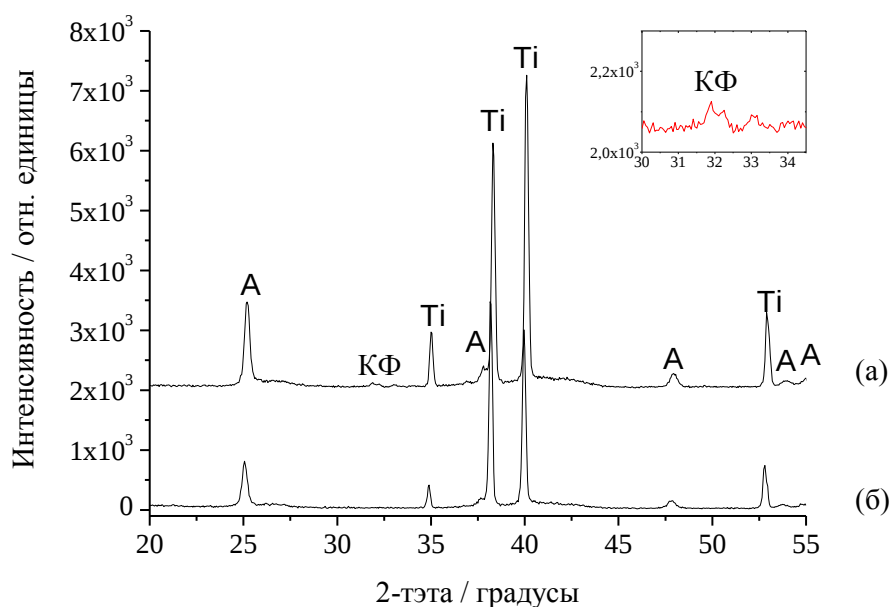


Рисунок 3.2.1 – Дифрактограммы ($\lambda=0,154 \text{ nm}$) отожжённых оксидных титановых нанотрубок, полученных при 30 В в течении 30 мин, с КФ-покрытием на поверхности нанотрубок (a) и без него (б)

Известно, что сразу после анодирования нанотрубки имеют аморфную структуру. Структура TiO_2 нанотрубок может быть преобразована из аморфной в кристаллическую путем термического отжига на воздухе [6, 7]. Кристаллический оксид титана может находиться либо в виде структуры анатаза, либо рутила. Температура фазового перехода из анатаза в рутил зависит от нескольких таких факторов, как наличие примесей в структуре, геометрических размеров покрытия, текстуры и наличия стресса в покрытии [19]. Фазовый переход из анатаза в рутил обычно имеет место при температуре отжига выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Что касается кальций-фосфата, авторы в работе [8] сообщили, что переход нанотрубок из аморфной в кристаллическую структуру способствует образованию апатита. Кроме того, в работах [9, 10] сообщалось, что структура анатаза благоприятнее для зарождения и роста ГА из раствора по сравнению со структурой рутила за счет схожести кристаллической решетки по сравнению с решеткой ГА. Расположение типичных пиков КФ-покрытий совпадает с пиками оксида титана, однако один пик КФ-покрытий в области 32° двойного угла 2θ может быть зарегистрирован отдельно от пиков оксида титана. Данный пик был зарегистрирован (рисунок 3.2.1а). Так же видно на рисунке 3.2.1а не большое увеличение интенсивности пиков анатазной фазы титана по сравнению пиками на рисунке 3.2.1б, что может быть вызвано наложением типичных пиков КФ-покрытий и анатазной структуры.

3.3 Исследование элементного состава биокompозита

Химический состав подготовленных образцов определялся методом РФЭС (РФЭ). Используемые экспериментальные параметры и суть метода изложены в разделе 2.5.

В таблице 1 представлены количественные данные относительных атомных концентраций, определенных из спектров высокого разрешения для участков O 1s, Ti 2p, Ca 2p и P 2p. Среднее значение отношения Ca/P

составило $1,02 \pm 0,02$. Данное значение значительно ниже, чем стехиометрическое значение отношения для ГА, которое равно 1,67. Не было зарегистрировано пиков титана (Ti 2p) для образцов с ГА-покрытием, что в свою очередь свидетельствует о том, что титановые нанотрубки были полностью покрыты ГА при глубине РФЭС анализа 3–5 нм. Кроме того, не было зарегистрировано пиков фтора (F 1s) на поверхности титановых оксидных нанотрубок после отжига, фтор может адсорбироваться на поверхности нанотрубок после анодирования. Соотношение атомов кислорода к атомам титана с поверхности оксидных титановых нанотрубок соответствует литературным данным [45].

Таблица 3.3.1 — Относительные атомные концентрации химических элементов, полученных при исследовании гибридных биокomпозитов

Тип образца	Напряжение анодирования, В	Атомные концентрации (%)					Отношение Ca/P
		O 1s	Ti 2p	Ca 2p	C 1s	P 2p	
TiO ₂ + CaP film	30	44,0±0,8	–	21,2±0,3	13,7±1,5	20,8 ±0,3	1,02±0,02
TiO ₂	30	47,5±1,6	24,8±0,5	–	24,9±0,6	–	–

На рисунке 3.3.1 представлен измеренный РФЭС спектр оксидных титановых нанотрубок (а) и спектры высокого разрешения для участков O 1s (б), Ti 2p (в). Типичный сигнал титана зарегистрирован при энергии связи 458,8 эВ, соответствующий Ti 2p_{3/2}. Форма пика и энергия связи соответствуют оксиду титана (TiO₂). Помимо того энергия связи зарегистрированного пика титана соответствует энергии связи анатазной фазы оксида титана [36]. Пик кислорода был зарегистрирован при 530,6 эВ. Данная энергия связи соответствует кислороду в оксиде титана [37].

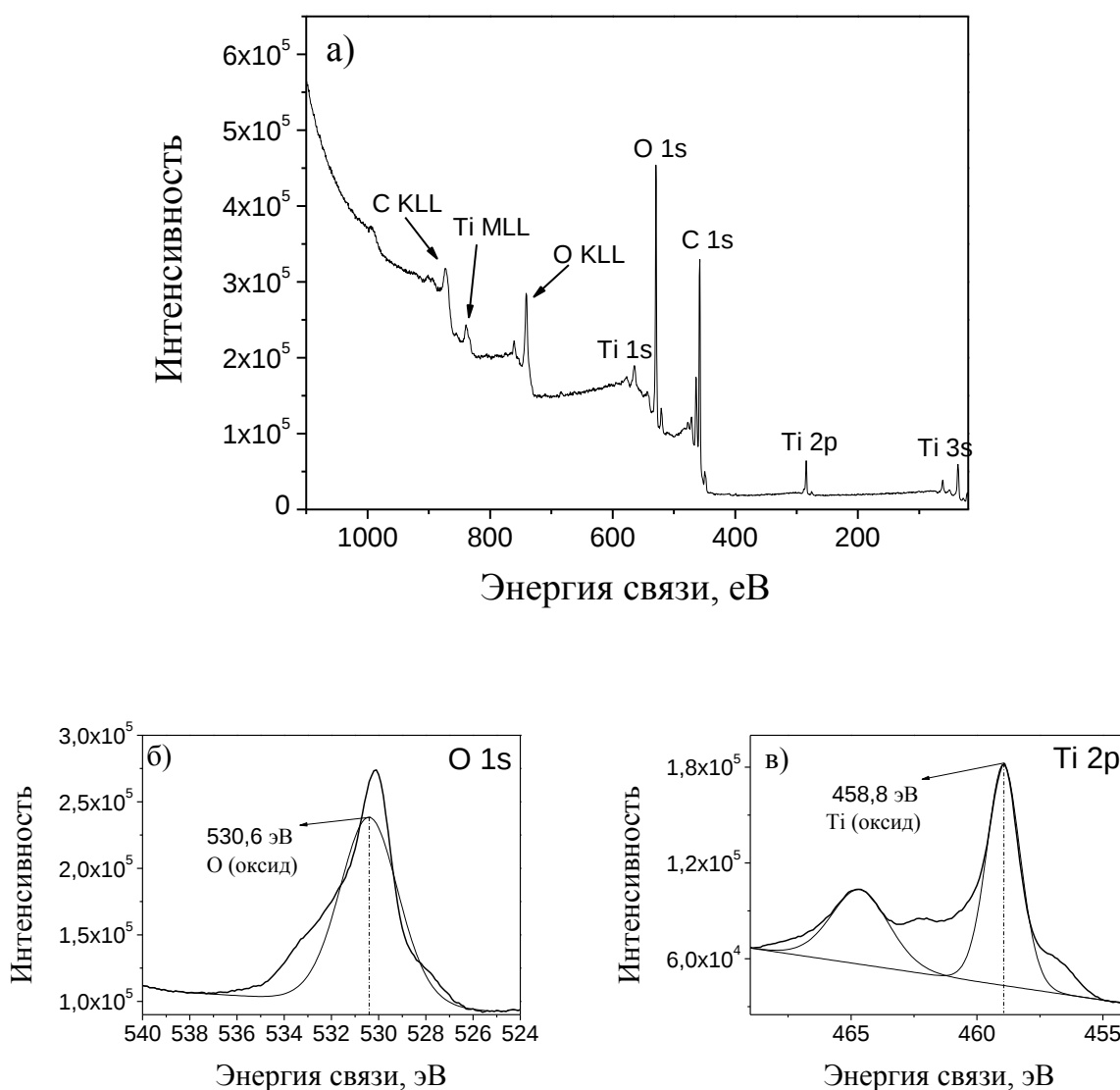
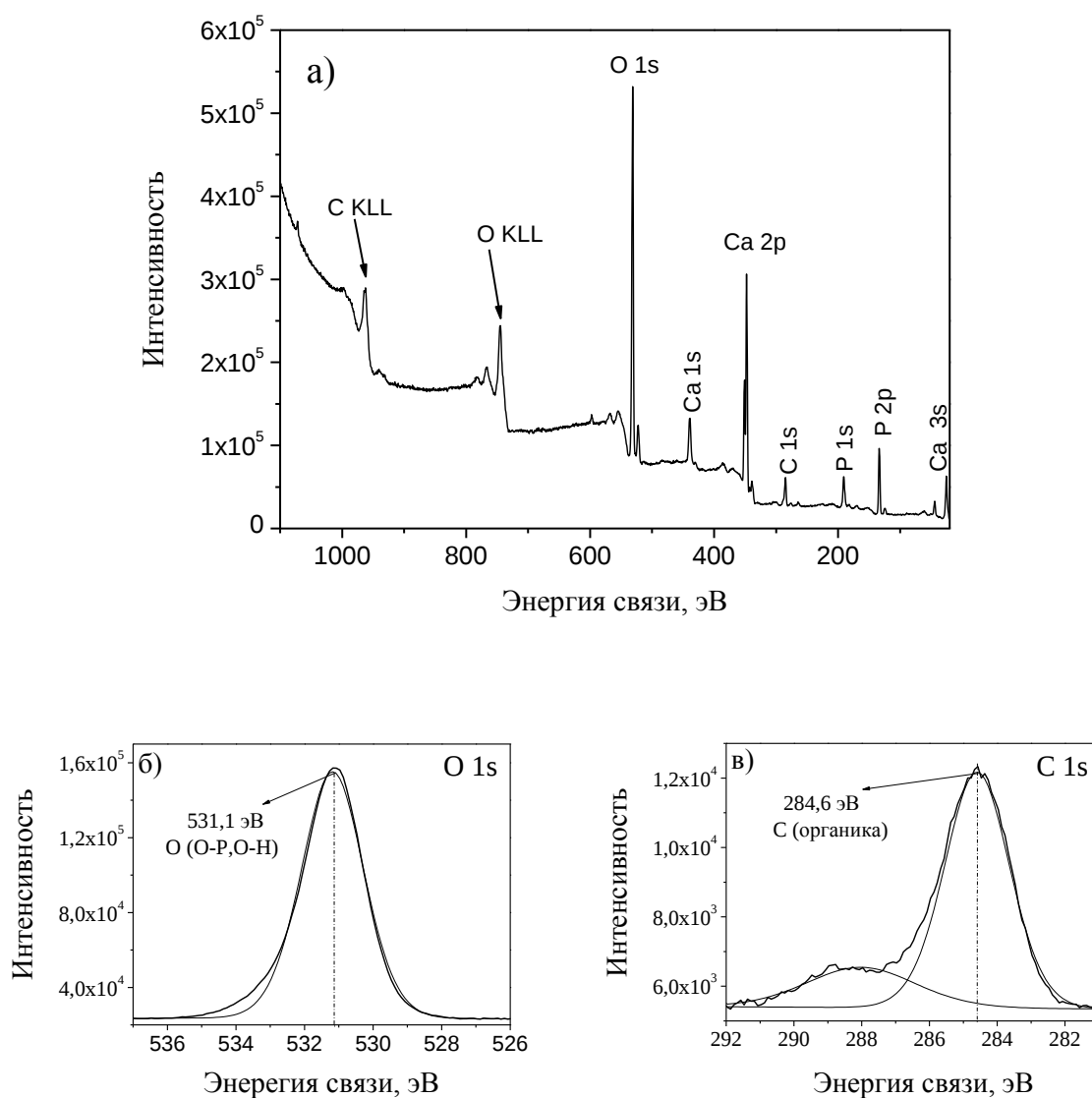


Рисунок 3.3.1 – РФЭС спектр TiO_2 нанотрубок (а) и спектры высокого разрешения для участков O 1s (б), Ti 2p (в)

На рисунке 3.3.2 а представлен полный РФЭС спектр поверхности пористого оксида титана с ГА-покрытием, на котором видны типичные полосы кислорода, углерода, кальция и фосфора. Спектры были откалиброваны согласно рефлексу C 1s, который должен находиться при энергии 284,6 эВ, что соответствует органическим соединениям (рисунок 3.3.2в) [41]. Пик O 1s был зарегистрирован при энергии связи 531,1 эВ (рисунок 3.3.2б), которая соответствует кислороду в фосфатных группах

$(\text{PO}_4)^{-3}$, OH^- группах и CO_3^{-2} группах [38,39]. На рисунке 3.3.2 а представлен спектр высокого разрешения для пика С 2р. Записанная энергия связи для данного пика составила 347,2 эВ, которая соответствует Са-О связям: положениям Са_I и Са_{II} в атомарной структуре ГА, так же свидетельствует о Са-Са и Са-ОН связях при положении атома кальция Са_{II} в атомарной структуре ГА [38,39,40]. Пик Р 2р был зарегистрирован при энергии связи 132,9 эВ (рисунок 3.3.2д), которая соответствует связям фосфора с кислородом в $(\text{PO}_4)^{-3}$ группах, которые в свою очередь входят в структуру ГА [38,39].



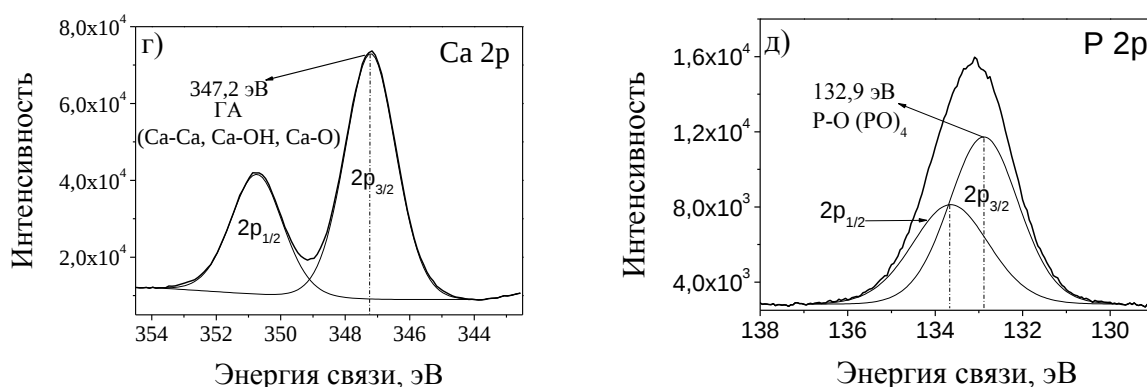


Рисунок 3.3.2 – РФЭС спектр TiO_2 нанотрубок (а) и спектры высокого разрешения для участков О 1s (б), С 1s (в), Са 2р (г) и Р 2р (д)

Значение Са/Р отношения соответствует дигидрату двухосновного фосфата кальция [4]. Не смотря на низкое значение отношения Са/Р, которое не характерно для стехиометрического ГА, энергии пиков Са 2р, Р 2р и О 1s соответствуют структуре ГА [38,39,40]. Результаты РФА также свидетельствуют о наличии кристаллической структуры ГА, но данный пик имеет очень низкую интенсивность по сравнению с другими рефлексам. Вероятнее всего на поверхности оксидных титановых нанотрубок сформировался биоккомпозит, состоящий из кристаллической наноразмерной фазы ГА и аморфного КФ. Это объясняет полученные результаты РФА и РФЭС анализов. Ранее на используемом ВЧ-магнетроне в аналогичных режимах получали ГА покрытия на полированной поверхности Тi с Са/Р отношением близким к стехиометрическому и дифракционными пиками, соответствующими кристаллической структуре ГА [32]. Исходя из этого, был сделан вывод о влиянии морфологии развитой поверхности на структурные особенности получаемого КФ-покрытия. Данное явление детально не изучено, подобных работ о влиянии морфологии поверхности конденсации на структурные параметры получаемых КФ-покрытий ранее не было проведено.

3.4 Исследование механических свойства биокompозита

Исследование физико-механических свойств является обязательной частью разработки и изучения биоматериала для его последующего применения в практических целях. В случаях использования биоматериалов в ортопедии и имплантологии необходимо учитывать физико-механические свойства костной ткани и стремиться получить биоматериал с максимально близкими механическими характеристиками к костной ткани.

Для исследований механических свойств оксидных титановых нанотрубок использовался метод наноиндентирования. Суть метода и используемая методика для обработки результатов приведены в разделе 2.6.

На рисунке 3.4.1 представлена зависимость модуля Юнга Ti подложки, TiO_2 нанотрубок с ГА-покрытием и без покрытия от глубины индентирования. TiO_2 нанотрубки без ГА-покрытия имеют значительно меньший разброс значений модуля Юнга по сравнению с покрытыми нанотрубками. Объяснением этого может служить влияние шероховатости поверхности на механизм роста ГА-покрытия (рисунок 3.1.5 б). Значительная разница в значениях модуля Юнга между двумя типами исследуемых образцов видна в диапазоне глубины индентирования от 170 до 270 нм. Из рисунка 3.4.1 видно, что применение TiO_2 нанотрубок позволяет уменьшить значение модуля Юнга в несколько раз по сравнению значениями модуля для Ti подложки. Значение модуля Юнга пористого слоя оксида титана близко к значению модуля для костной ткани, которое обычно находится в диапазоне от 0,1 до 30 ГПа [42,43] в зависимости от вида костной ткани.

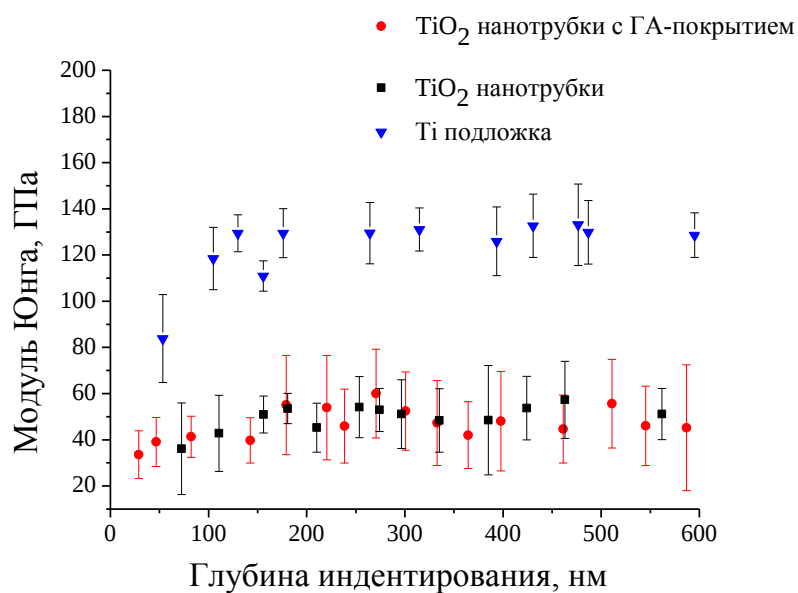


Рисунок 3.4.1 – Зависимости модуля Юнга от глубины индентирования для Ti подложки, TiO₂ нанотрубок с ГА-покрытием и без него, также для Ti подложки

На начальном этапе взаимодействия индентора с поверхностью TiO₂ нанотрубок модуль Юнга имеет линейный характер. Затем по мере приближения индентора к поверхности Ti подложки зависимость приобретает параболический характер [2], т.к. глубина индентирования практически сравнима с толщиной покрытия. Максимальная глубина индентирования составляла 600 нм, что составляет 67% от всей высоты нанотрубок. Таким образом, индентор не достиг границы раздела сформированного композиционного слоя и титановой основы. Влияние подложки на значения модуля Юнга покрытия должно проявляться при глубине индентирования больше 10% от толщины покрытия [2]. В полученных результатах данная тенденция не наблюдалась. Авторы в работе [2], также не наблюдали влияния подложки при глубине индентирования больше 10%. В случае с нанотрубками влияние подложки обычно проявляется при глубине индентирования ~ 70% [2]. Данное явление можно объяснить тем, что структура нанотрубок достаточно пористая, а также

присутствует свободное пространство между ними, и после упругой деформации нанотрубок происходит постепенное уплотнение фрагментов нанотрубок до тех пор, пока не останется свободного пространства между осколками нанотрубок. Таким образом физический механизм деформации нанотрубок может быть представлен в виде трех этапов, которые объяснены ниже и представлены на рисунке 3.4.3.

На рисунке 3.4.2 представлена зависимость нанотвердости T_i подложки, TiO_2 нанотрубок с ГА-покрытием и без него, сформированных последовательно на Ti основу, в зависимости от глубины индентирования. ГА-покрытие позволило увеличить практически в два раза нанотвердость поверхности образцов с TiO_2 нанотрубками на глубине 30-400 нм (рисунок 3.4.2). Это может служить подтверждением того, что ГА-покрытие может напыляться не только на поверхность нанотрубок, но и внутрь их. Необходимо проведение исследования зависимостей между глубиной запылнения ГА-покрытий в TiO_2 нанотрубки и различными параметрами, например, размерами нанотрубок и/или параметрами напыления. Из сравнения значений нанотвердости видно (рисунок 3.4.2), что данное значение значительно ниже для нанотрубок как с ГА-покрытием, так и без него, по сравнению с значениями нанотвердости для Ti основы. Значение нанотвердости в зависимости от костной ткани и возраста пациента изменяется в диапазоне от 0,5 ГПа до 4 ГПа [46-48]. Видно, что значения нанотвердости полученные для биокomпозитов попадают в данный интервал также, как и Ti подложка (рисунок 3.4.2 и таблица 3.4.1). Однако, костная ткань опорно-двигательного аппарата не превышает 1 ГПа [46,47], а для данной области медицины наиболее высокий спрос имплантатов. Исходя из этого видно, что покрытие из нанотрубок и ГА позволяет снизить механические характеристики до уровня костной ткани (рисунок 3.4.1 и рисунок 3.4.2).

В таблице 3.4.1 представлены результаты наноиндентирования исследуемых образцов. Как было указано выше, TiO_2 нанотрубки с ГА-

покрытием значительно тверже ($H = 0,87 \pm 0,35$ ГПа, таблица 3.4.1), чем нанотрубки без ГА-покрытия ($H = 0,48 \pm 0,09$ ГПа, таблица 3.4.1). Более того, среднее значение модуля Юнга нанотрубок с ГА-покрытием при глубине индентирования 200 нм больше, чем в случае нанотрубок без ГА-покрытия. К тому же TiO_2 нанотрубок с ГА-покрытием показали значительно большее значение индекса пластичности H/E (показатель перехода от упругой деформации к разрушению) и фактора H^3/E^2 используемого для объяснения сопротивления материала пластической деформации [49] по сравнению с нанотрубками без ГА-покрытия.

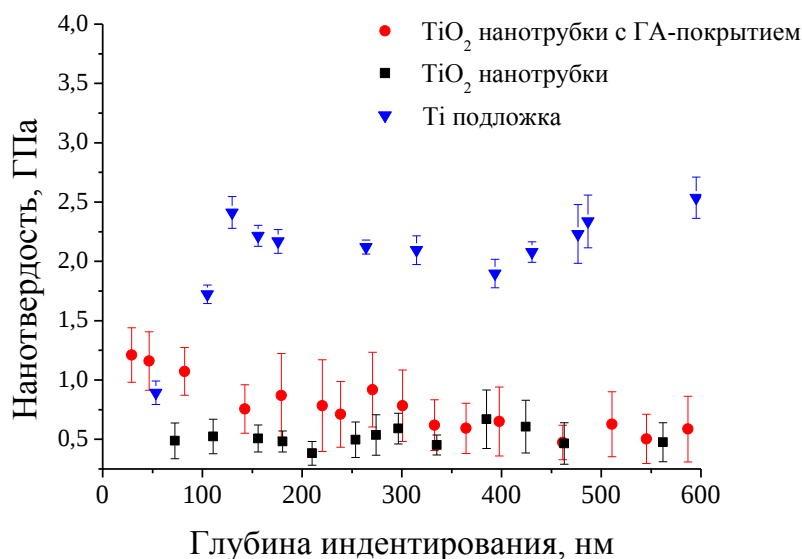


Рисунок 3.4.2 – Зависимости нанотвердости от глубины проникновения индентора для Ti подложки, TiO_2 нанотрубок с ГА-покрытием и без него

Таблица 3.4.1. Значения глубины индентирования, модуля Юнга, нанотвердости, отношения H/E и параметра H^3/E^2

Образец	h , нм	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа
TiO_2 нанотрубки с КФ-покрытием	180	$0,87 \pm 0,35$	$55,05 \pm 21,44$	0,016	0,00022
	270	$0,92 \pm 0,32$	$60,01 \pm 19,22$	0,015	0,00022
TiO_2 нанотрубки	180	$0,48 \pm 0,09$	$53,52 \pm 6,54$	0,009	0,00004
	270	$0,54 \pm 0,17$	$52,95 \pm 9,34$	0,010	0,00005
Ti подложка	180	$2,17 \pm 0,10$	$129,45 \pm 10,60$	0,017	0,000002
	270	$2,12 \pm 0,06$	$129,50 \pm 13,30$	0,016	0,000002

Авторы в работах [4,5] представили модели механического поведения TiO_2 нанотрубок, в соответствие с которыми процесс деформации может быть разделен на три стадии: 1) TiO_2 нанотрубки упруго изгибаются при очень маленькой деформации $\sim 5\%$; 2) уплотнение пористой структуры диоксида титана, т.к. сломанные фрагменты нанотрубок взаимодействуют с соседними нанотрубками при увеличении глубины индентирования; 3) Износ плотной поверхности в результате постепенного уплотнения поверхности небольшими фрагментами TiO_2 нанотрубок. На рисунке 3.4.3 представлена модель механического поведения TiO_2 нанотрубок при взаимодействии с индентором Берковича.

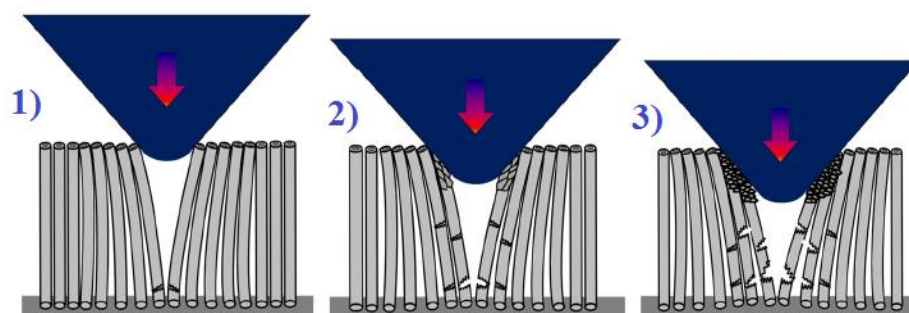


Рисунок 3.4.3 – Модель механического поведения TiO_2 нанотрубок при контактировании с индентором Берковича

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Данная работа посвящена получению и последующего исследования нового типа биоматериалов для ортопедии и имплантологии. Титан и его сплавы широко применяются в медицине. Однако, данный материал не совершенен и исследования по улучшению его свойств являются актуальными.

С каждым днем как в России, так и за рубежом потребность в биоматериалах только растет, т.к. население планеты постоянно растет, уровень жизни улучшается. С возможным уровнем развития науки и техники, каждый больной человек хочет, как можно скорее вернуть комфортный ритм жизни. В настоящее время в России отсутствует крупномасштабное производство имплантатов, а доля изготовленных на их основе биоматериалов и изделий медицинского назначения составляет на российском рынке менее 10%. Тем не менее, российский рынок медицинских изделий из них сформирован, в основном, зарубежными материалами и изделиями, и развивается высокими темпами.

Как правило, импортные продукты дороже, чем отечественные, и биоматериалы и имплантаты не исключение. Поэтому у отечественных разработок в области биоматериалов и имплантатов есть хорошие возможности вытеснить с рынка импортную продукцию или уменьшить ее долю до минимума.

Результаты данной работы могут быть использованы для дальнейших исследований с полученными гибридными биоккомпозитами с их полной характеристикой. Так же результаты могут быть использованы отечественными компаниями, работающими в сфере имплантатов и биоккомпозитов.

4.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Под конкурентно-техническими решениями понимается получение совершенно нового и не исследованного биокompозита. Оксидные титановые нанотрубки изучаются недавно, но уже имеются работы по созданию на их поверхности биоактивного кальций фосфатного (КФ) покрытия при помощи жидкостных методов. В данной работе было проведено как исследование параметров, влияющих на размеры нанотрубок, так и использовался метод ВЧ-магнетронного распыления для создания КФ-покрытия, который ранее не исследовался для создания КФ-покрытий на поверхности пористого оксида титана. Анализ проводим с помощью оценочной карты:

Таблица 4.2.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентно-способность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Состав электролита	0,15	3	4	4	0,45	0,6	0,6
2. Параметры анодирования	0,1	5	4	4	0,5	0,4	0,4
3. Мощность и длительность напыления	0,1	4	3	3	0,4	0,3	0,3
4. Скорость получения КФ-покрытия	0,1	5	4	3	0,5	0,4	0,3
5. Удобство эксплуатации	0,1	4	4	4	0,4	0,4	0,4
6. Безопасность	0,06	4	2	3	0,24	0,12	0,18
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентная способность	0,2	5	4	5	1	0,8	1
2. Цена	0,04	4	5	5	0,16	0,2	0,2
3. Уровень проникновения на рынок	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28
4. Энергоэффективность	0,05	3	4	3	0,15	0,2	0,15
5. Ресурсоэффективность	0,03	5	4	3	0,15	0,12	0,09
Итого	1				4,3	3,82	3,9

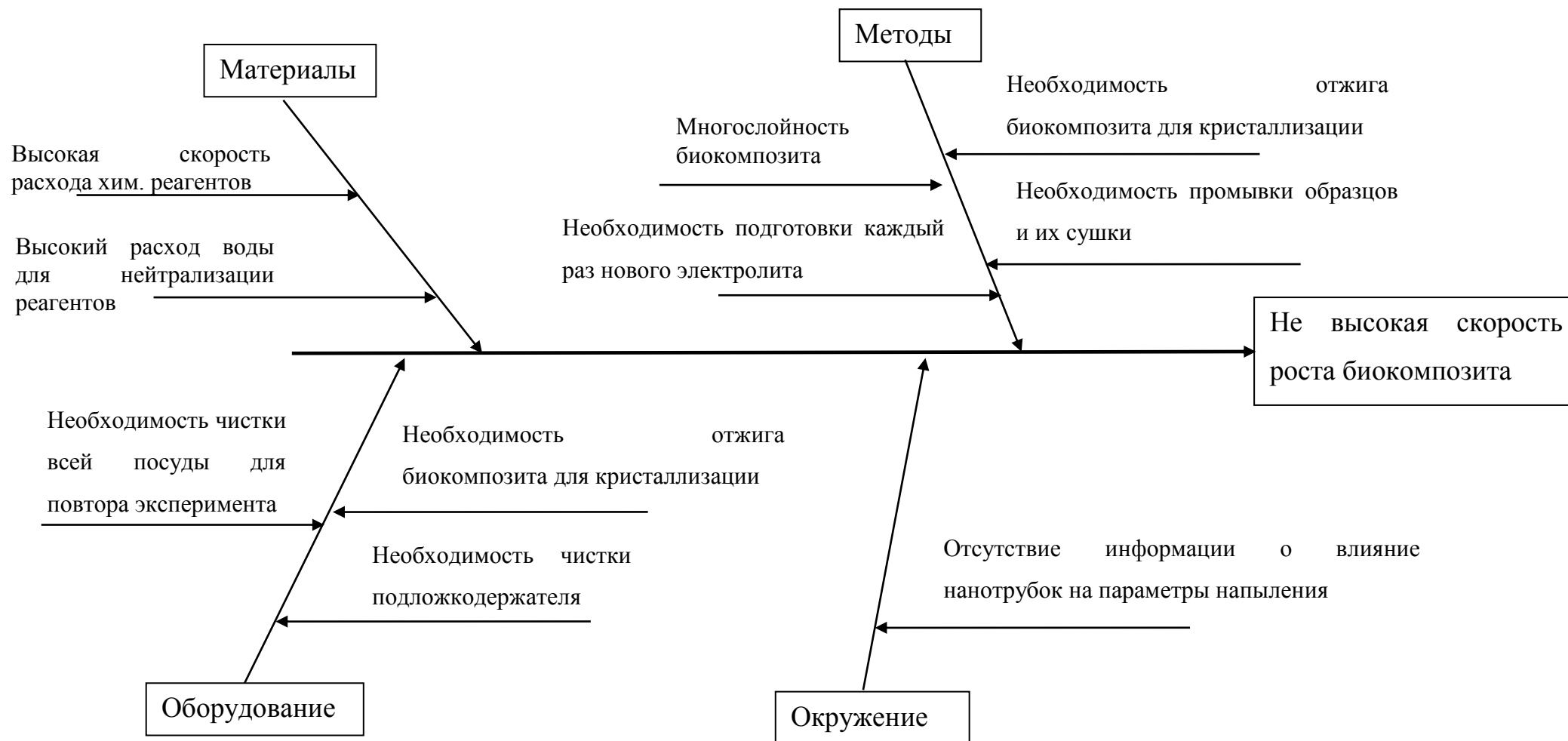
Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i, \quad (4.2.1)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента; B_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл i -го показателя.

Согласно вышеприведенному расчету видно, что предлагаемая нами технология осаждения кальций-фосфатных покрытий имеет более высокий показатель конкурентоспособности (4,3). Это обусловлено следующим рядом факторов: технология безопасна для эксплуатации, проста в использовании и энергоэкономична, обладает относительно низкой себестоимостью и надежна. Это связано с принципом построения технологической линии, используемыми физическими принципами и наличием большого опыта по разработке технологий осаждения тонкопленочных покрытий.

4.3 Диаграмма Исикава



4.4 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. Результаты исследования приведены в матрице SWOT (Таблица 4.4.1).

1) Сильные стороны проекта.

Пористый оксид титана в отличие от обычного оксида и других покрытий, значительно снижает механические свойства подложки, приближая тем самым биоккомпозит к механическим свойствам костной ткани. Оксидные титановые нанотрубки имеют полую структуру и могут быть использованы в качестве системы доставки лекарств в место вживления имплантата. Исходя из результатов исследований ГА покрытий, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления на магниевых подложках, был сделан вывод о том, что данный композит намного более перспективен в медицинской практике, чем какие-либо другие его аналоги.

1) Слабые стороны проекта.

На данный момент, проект находится на стадии научных исследований. Одним из существенных минусов является нехватка денежных средств для исследований и приобретения необходимого оборудования. В настоящее время сложно составить конкуренцию на рынке биоматериалов, в связи с отсутствием достаточного финансирования и нужного оборудования для исследования, т.к. иностранные конкуренты используют более широкий и модернизированный спектр оборудования для получения и исследования биоматериалов.

3) Возможности.

Данный товар вполне может удовлетворить спрос международного и российского рынков при достаточном финансировании. В настоящее время разработка материалов в сфере биоинженерии являются наиболее значимыми и актуальными, что может повысить спрос на данный товар.

4) Угрозы.

Главной угрозой данного проекта является заполнение международного и российского рынков товарами конкурирующих сторон. Опираясь на это, финансирование нашего проекта может быть уменьшено, что в свою очередь значительно повлияет на процесс развития и импорт замещения российского рынка отечественной биомедицинской продукцией. Так же одной из угроз являются вывод из строя технического оборудования, которое существенно будет влиять на процесс получения данного продукта.

Таблица 4.4.1 – SWOT-анализ.

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями; С2. Экологичность технологии и продукта; С3. Более простая методика получения; С4. Квалифицированный персонал; С5. Полная подготовка требуемого оборудования заказчику; С6. Соответствие заявленным свойствам продукта.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Стадия развития в России; Сл2. Отсутствие достаточной денежной поддержки; Сл3. Нехватка квалифицированных рабочих кадров; Сл4. Использование устаревшей техники для исследования; Сл5. Отсутствие потенциальных потребителей; Сл6. Долгая доставка комплектующих установки и других приборов при поломке оборудования.
Возможности:		
В1. Импортозамещение на российском рынке;	С1, С2, С3, С5	Сл1, Сл2, Сл4, Сл5
В2. Появление спроса на товар из-за стремления к инновациям;	С1, С2, С3, С5, С6	Сл2, Сл3, Сл4, Сл5
В3. Использование инновационной структуры ТПУ;	С1, С2, С3, С4, С6	Сл2, Сл4, Сл6

В4. Повышение стоимости конкурентных разработок;	С1, С3, С4, С5,С6	Сл3, Сл4, Сл5, Сл6
В5. Использование инфраструктуры ОЭЗ ТВТ Томск.	С1, С2, С4, С6	Сл2, Сл4, Сл5, Сл6
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на данный продукт;	С1, С4, С5	Сл2, Сл5
У2. Отсутствие интереса руководства к данному исследованию;	С1, С2, С3, С6	Сл1, Сл2, Сл3, Сл6
У3. Снижение финансирования исследования;	С1, С3	Сл1, Сл2, Сл3
У4. Модифицированная научно-техническая база конкурентов;	С3, С4, С5, С6	Сл3, Сл4, Сл6
У5. Отсутствие оборудования для выполнения исследования.	С4, С5,С6	Сл2, Сл3, Сл4, Сл6

4.5 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета НТИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением.

4.5.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье заносятся в таблице 4.5.1.1.

Таблица 4.5.1.1 – Затраты на сырье, материалы, покупные изделия

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Баллоны	Ar	1	6000	6000
	O ₂	1	6000	6000
Ti (подложка)	AZ91 (20×50 мм)	30	200	6000
Мишень	ГА	1	40000	40000
Этилен гликоль	Чистый (1 кг.)	10	350	3500
Фторид аммония	Экспериментальный (150 г.)	1	150	150
Деионизированная вода	1,5 л	2	200	400
Всего за материалы				62050
Транспортно-заготовительные расходы (3-5 %)				2000
Итого по статье				64050

4.5.2 Специальное оборудование для научных работ

В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения экспериментальных работ. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам и по договорным ценам. Затраты по доставке и монтажу заложены в цену оборудования. В таблице 4.5.2.1 представлены расчеты затрат на специальное оборудование, необходимое для проведения научных исследований

Таблица 4.5.2.1 – Расчет затрат по статье «Специальное оборудование для научных работ»

№	Наименование оборудования	Кол-во	Цена за ед. оборудования, тыс. руб.	Общая стоимость, тыс. руб.
1	Ионно-плазменная установка	1	4000	4000
2	Сканирующий электронный микроскоп	1	2000	2000
3	Эллипсометр	1	500	500
4	Источник постоянного напряжения	1	20	20
Итого по статье				6520

4.5.3 Основная заработная плата

В данную работу включена основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, которое учувствовали в выполнении работы 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 Таблице 4.5.3.1 и 4.5.3.2, соответственно.

Таблица 4.5.3.1 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	118	118
Потери рабочего времени	34	32
Действительный годовой фонд рабочего времени	213	215

Месячный должностной оклад работника ($З_m$) равен:

$$З_m = З_б \cdot (k_{np} + k_d) \cdot k_p \quad (4.5.3.1)$$

который в свою очередь складывается из базового оклада ($З_б$, руб.) и различных коэффициентов: k_{np} – 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:

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_d} \quad (4.5.3.2)$$

где $З_m$ – 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 4.5.3.1).

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

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб} , \quad (4.5.3.3)$$

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 4.5.3.2, руб.

Таблица 4.5.3.1 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	$Z_{б}$, руб.	K_p	$Z_{м}$, руб.	$Z_{дн}$, руб	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	16751,29	1,3	38521,967	1844,714	213	392924,1
Инженер	7292	1,3	16771,6	795,676	215	171070,3

4.5.4 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 4.5.4.1). Таким образом, сумма основной заработной платы участников проекта и дополнительной, будет составлять статью затрат расходов на зарплату:

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} , \quad (4.5.4.1)$$

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

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} , \quad (4.5.4.2)$$

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

Таблица 4.5.4.1 – Зарботная плата исполнителей НТИ

Исполнители	Руководитель	Инженер
Основная зарплата, руб.	392924,1	171070,3
Дополнительная зарплата, руб.	39,292,4	17107
Зарплата исполнителя, руб.	432216,5	188177,33
Итого по статье $C_{зп}$, руб.	620339,8	

4.5.5 Отчисления на социальные нужды

Отчисления на социальные нужды (30 % от статьи заработной платы) составили 186118,2 рублей.

4.5.6 Научные и производственные командировки

Расходы по командировкам персонала, величина которых принимается в размере 10% от основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении данной темы. Данные расходы составили 62034 рублей.

4.5.7 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. Данные затраты составили 527288,8 рублей.

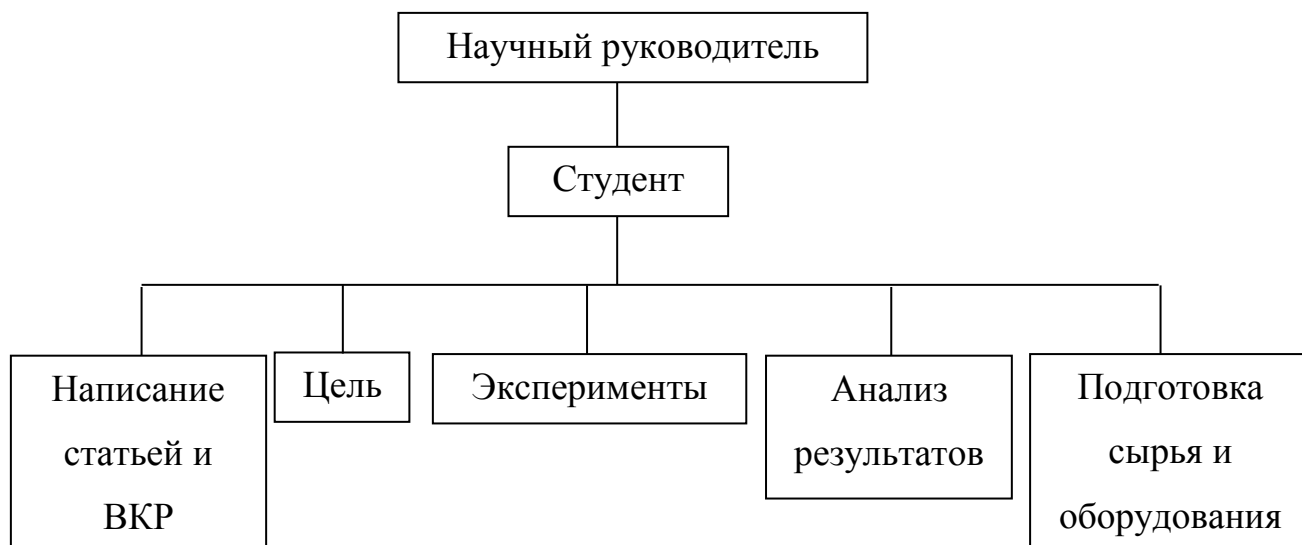
Бюджет научного исследования составил 8600170,6 руб. (Таблица 4.5.7.1).

Таблица 4.5.7.1 – Бюджет научного исследования

Статья расходов	Сумма, руб.
Сырье, материалы	64050
Зарплата	620339,8
Отчисления на социальные нужды	186118,2
Накладные расходы	527288,8
Командировки	62034
Специальное оборудование	6520000
Итого	8600170,6

4.6 Организационная структура проекта

Проектная структура больше всего подходит для данного научного-исследования. Данная структура представлена на рисунке 4.6.1.



4.7. Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности. Данная матрица представлена в таблице 4.7.1.

Таблица 4.7.1 – Матрица ответственности между участниками научно-исследовательской работы

Этапы проекта	Роль/должность	Роль/должность
1. Разработка темы и цели	Ответственный/научный руководитель	
2. Изучение литературы	Исполнитель/студент	Ответственный/научный руководитель
3. Корректировка цели и задач	Исполнитель/студент	Ответственный/научный руководитель
4. Подготовка сырья и оборудования	Исполнитель/студент	Ответственный/научный руководитель
5. Проведение экспериментов	Исполнитель/студент	Ответственный/научный руководитель
6. Анализ данных	Исполнитель/студент	Ответственный/научный руководитель
7. Написание статей	Исполнитель/студент	Ответственный/научный руководитель
8. Написание ВКР	Исполнитель/студент	Ответственный/научный руководитель

4.8. План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта. В таблице 4.8.1 представлен план, отражающий требования данные требования.

Таблица 4.8.1 – План управления коммуникациями

№	Какая информация передается	Кто информацию передает	Кому передается информация	В какие сроки передается информация
1	Статус проекта	Исполнитель	Руководитель	Каждые 2 недели
2	Обмен информацией о текущем состоянии проекта	Исполнитель	Руководитель	Каждые 2 недели
3	Документы и информация по проекту	Исполнитель	Руководитель	Каждые две недели
4	О выполнении контрольной точки	Исполнитель	Руководитель	Ежеквартально
5	О написании работ	Исполнитель	Руководитель	Ежегодно
6	О выполнении проекта	Исполнитель	Руководитель	Раз за период обучения
7	Отчетность по проекту и защите студента	Руководитель	Зав. кафедрой	Раз за период обучения

4.9. Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. В таблице 4.9.1 представлена вся информация по данному разделу.

Таблица 4.9.1 – Реестр рисков

№	Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	Выход из строя магнетрона	Задержки в выполнении плана	2	3	Средний	Регулярный осмотр и проверка всех систем, чистка камеры и	Ошибки работы программы, загрязнение трубопроводов

						подложек.	охлаждения, человеческого фактор
2	Неточные показания вольтметра	Некорректные результаты	1	5	Высокий	Использование нескольких вольтметров, использование других измерительных приборов	Нарушение контакта, окисление контактов, выход из строя чувствительных частей прибора
3	Выход из строя источника напряжения	Задержка в выполнении плана	2	3	Средний	Соблюдать технику эксплуатации прибора	Человеческий фактор
4	Соблюдение всех шагов подготовки образцов	Некорректные результаты	3	5	Высокий	Проверять каждый шаг	Человеческий фактор

4.10 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения. Для данного проекта и для аналога 1 данный показатель составил 2,3 и 2 соответственно.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (4.10.2)$$

Где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i -го параметра; b_i^a , b_i^p – бальная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения. В таблице один представлена сравнительная характеристика вариантов исполнения проекта.

Таблица 4.10.1 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ ПО	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1
1. Соответствует костной ткани	0,4	5	5
2. Удобство получения биоматериала	0,15	4	2
3. Безопасность получения	0,25	3	2
4. Материалоемкость	0,2	4	2
ИТОГО	1		

Интегральный показатель для текущего проекта составил $I_{\text{тп}}=4,15$, а для аналога 1 составил 3,2.

В таблице 4.10.2 представлена сравнительная эффективность разработки.

Таблица 4.10.2 – Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Аналог 1	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	2	2,3
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,2	4,15
3	Интегральный показатель эффективности	1,6	1,8
4	Сравнительная эффективность вариантов использования	1,13	

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности

5 Социальная ответственность

Одно из основных направлений профилактической работы по снижению производственного травматизма и профессиональной заболеваемости является повсеместное внедрение комплексной системы управления охраной труда. Одновременно должно осуществляться последовательное повышение качества и эффективности всех средств коллективной и индивидуальной защиты от вредных и опасных производственных факторов, увеличение объема их производства до полного удовлетворения потребностей народного хозяйства и рациональное их использование.

В основе законодательства Российской Федерации об охране труда лежит конституция Российской Федерации и трудовой кодекс Российской Федерации. Обязанности по обеспечению безопасных условий и охраны труда в организации возлагаются на работодателя. Согласно Федеральному закону от 17 июля 1999 г. №181-ФЗ "Об основах охраны труда в Российской Федерации" (с изменениями от 20 мая 2002 г., 10 января 2003 г., 9 мая, 26 декабря 2005 г.).

Охрана труда – система сохранения жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности, включающая в себя правовые, социально–экономические, организационно–технические, санитарно–гигиенические, лечебно–профилактические, реабилитационные и иные мероприятия.

Сложность поставленных задач требует использования достижений многих научных дисциплин, прямо или косвенно связанных с задачами создания безопасных условий труда. При разработке требований производственной санитарии используются результаты исследований ряда медицинских и биологических дисциплин.

Успех в решении проблем охраны труда в большой степени зависит от качества подготовки специалистов в этой области, от их умения принимать

правильные решения в сложных и изменчивых условиях современного производства.

Правила по охране труда и техники безопасности являются обязательными для исполнения рабочими, служащими, инженерно-техническими работниками и руководящим составом.

Научно-исследовательская работа проводилась в «Центре технологий» кафедры Экспериментальной физики Томского политехнического университета и в Институте фотонных исследований и синхротронного излучения Технологического института Карлсруэ, Германия, Исследования велись с использованием химических реактивов, источников питания (в т.ч. высокочастотных), электронно-вычислительной и измерительной аппаратуры.

5.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические, психофизиологические. В таблице 5.1.1 представлены основные виды работ, которые могут привести к воздействию опасных и вредных факторов.

Таблица 5.1.1 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные производственные факторы

Наименование видов работ и параметров производственного процесса	ФАКТОРЫ ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Травление образцов в растворе с плавиковой кислотой, азотной кислотой, подготовка электролита с фтор содержащим соединением	Химические токсические	–	ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества
Работа на высокочастотном магнетроне, обработка данных на ПЭВМ		Электрический ток	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность

	Воздействие радиации (ВЧ,УВЧ,СВЧ и т.д.)		СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. «Гигиенические требования к ПЭВМ и организация работы». СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96 «Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (эми рч)».
--	--	--	---

На работника лаборатории, проводящего экспериментальные исследования, могут воздействовать следующие факторы:

Физические:

- температура и влажность воздуха;
- температура оборудования;
- шум;
- статическое электричество;
- высокочастотное электромагнитное поле;
- освещённость;
- наличие излучения.

Химические:

- вещества, которые различными путями проникают в организм человека (через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт, через кожные покровы и слизевые оболочки);
- вредные вещества (токсичные, наркотические, раздражающие, удушающие, сенсibiliзующие, канцерогенные, мутагенные, тератогенные и др., влияющие на репродуктивную функцию).

Психофизиологические:

- физические перегрузка (статическая, динамическая);
- нервно-психические перегрузки (умственные перегрузки, перегрузки анализаторов, монотонность труда, эмоциональные перегрузки).

5.2 Требования безопасности при выполнении работ в химических лабораториях

5.2.1. Общие требования

Под "использованием химических веществ" в соответствии с Конвенцией № 170 [35] следует понимать любую трудовую деятельность, при которой работник может подвергнуться воздействию химического вещества, включая:

- производство химических веществ;
- обращение с химическими веществами;
- хранение химических веществ;
- транспортировку химических веществ;
- удаление и обработку отходов химических веществ;
- выброс химических веществ в результате производственной деятельности;
- эксплуатацию, ремонт и очистку химического оборудования и контейнеров.

При использовании химических веществ следует учитывать их потенциальную опасность, возможность воздействия физических, химических и психофизиологических опасных и вредных производственных факторов по ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ, их суммирующего и потенцирующего эффекта.

Приготовление рабочих химических растворов должно осуществляться на специальных установках при работе вентиляции с использованием средств индивидуальной защиты.

Очистка воздуха, загрязненного аэрозолями, газами и парами химических веществ и условия выброса его в атмосферу из систем местных отсосов и общеобменной вентиляции должны соответствовать требованиям СНиП 2.04.05.

Отходы химических веществ, переработка которых невозможна или нецелесообразна, подлежат обезвреживанию и утилизации с учетом класса их опасности.

5.2.2. Характеристика вредных веществ

Вредным веществом называется вещество, которое при контакте с организмом человека, в случае нарушения требований безопасности, может вызвать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемые современными методами, как в процессе работы, так и в отдаленные сроки жизни настоящего и последующего поколений.

По степени воздействия на организм человека вредные вещества делятся на четыре класса опасности:

- 1-ый - вещества чрезвычайно опасные;
- 2-ой - вещества высокоопасные;
- 3-ий - вещества умеренно опасные;
- 4-ый - вещества мало опасные.

При работе в химической лаборатории необходимо следить, чтобы содержание паров испаряющихся реагентов не превышало предельно допустимые концентрации (ПДК, ГН 2.2.5.686-98). В таблице 4.3 приведены ПДК вредных веществ и их класс опасности.

Таблица 5.2.1 –ПДК вредных веществ и их класс опасности

№	Вещество	ПДК, мг/м ³	Класс опасности
1	Гидрофторид	0,5/0,1	2
2	Аммоний фторид	0,5	2
3	Азотная кислота	2,0	3

3

Действие данных вредных веществ на организм человека весьма разнообразно.

При попадании на кожу как безводного, так и водного HF вызывает пузырьковые дерматиты. Пары HF сильно раздражают верхние дыхательные пути. Хронические отравления вызываются токсичностью иона фтора (протоплазменный яд, действующий на ферменты). При высоких концентрациях вызывает раздражение слизистых носа, полости рта, гортани и бронхов, сердечно-сосудистые повреждения, функциональные заболевания печени, нефропатия. Смерть в результате поражения легких (кровоизлияния и отек). Меры первой помощи пострадавшим от воздействия вещества: свежий воздух, тепловлажные содовые ингаляции; внутрь кодеин, дионин, препараты кальция, димедрол, теплое молоко с боржоми или содой. Немедленная госпитализация.

При кратковременном воздействии фторид аммония оказывает раздражающее влияние на глаза и кожу человека. При длительном воздействии фтористого аммония отрицательное воздействие на зубы и кости. Фтористый аммоний легко разлагается на аммиак и плавиковую кислоту. Эта кислота очень агрессивна, ядовита, при попадании на кожу вызывает опасные ожоги.

Азотная кислота – опасно данное вещество тем, что при контакте с незащищенными участками кожи, вызывает достаточно тяжелые ожоги, окрашивая участки дермы в желтый оттенок. При попадании внутрь организма происходит тяжелое воздействие на слизистую и желудок, пары такого вещества угнетающе действуют на органы дыхания, а человеческая кровь быстро вбирает в себя токсины и разносит их по всему телу. Именно поэтому важную роль имеет скорость, с которой будет оказана первая помощь.

5.2.3. Действия работников при аварийных ситуациях

Разлитый водный раствор кислоты или щелочи следует засыпать сухим песком при помощи совка, перемесить адсорбент от краев разлива к

середине, собрать в полиэтиленовый мешочек и плотно завязать. Место разлива обработать нейтрализующим раствором, а затем промыть водой.

Для удаления осколков разбитой лабораторной посуды следует пользоваться щеткой и совком, запрещается собирать осколки незащищенными руками.

В случаях перерыва в подаче электроэнергии следует отключить все электроприборы.

Обо всех обнаруженных неисправностях электрооборудования, приборов, приспособлений, инвентаря следует немедленно сообщить преподавателю и не приступать к выполнению работы до их устранения.

5.2.4 Оказание первой доврачебной помощи

Работник должен знать следующие правила оказания первой доврачебной помощи:

— при порезах рук стеклом удалить из раны видимые осколки стекла пинцетом, обработанным спиртом, промыть рану 2 % раствором перманганата калия и, смазав рану 5 % раствором йода, забинтовать;

— при химических ожогах кожи следует удалить вызвавшее ожог вещество соответствующим раствором, затем пораженный участок кожи обработать этиловым спиртом;

— при ожогах кислотами обожженное место обильно промывать проточной водой;

— при ожогах щелочами после обильной промывки раны проточной водой следует обработать обожженное место 2 % раствором уксусной или борной кислоты;

— при попадании на кожу агрессивных органических веществ пораженный участок быстро промыть 96 % этиловым спиртом, а затем смазать мазью от ожогов;

— при химических ожогах глаз срочно промыть глаза большим объемом воды, затем 2 % раствором пищевой соды (при попадании кислоты)

или 2 % раствором борной кислоты (при попадании щелочи). После этого срочно отправить пострадавшего в медпункт;

при ингаляционных поражениях пострадавшего немедленно вывести (вынести) на свежий воздух, освободить грудную клетку от стягивающей одежды, создать ему покой, положив на спину и тепло укрыв. Вызвать врача [ПОТ РМ-004-97].

5.3 Требования безопасности при выполнении работ с использованием персональных электронно-вычислительных машин

5.3.1 Организационные мероприятия

Весь персонал обязан знать и строго соблюдать правил техники безопасности. Обучение персонала техник безопасности и производственной санитарии состоит из вводного инструктажа, и инструктажа на рабочем месте ответственным лицом.

Проверка знаний правил техники безопасности проводится квалификационной комиссией после обучения на рабочем месте. Проверяемому, присваивается соответствующая его знаниям и опыту работы квалификационная группа по технике безопасности и выдается специальная удостоверение.

5.3.2 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, как показано на рис. 5.3.2.1.

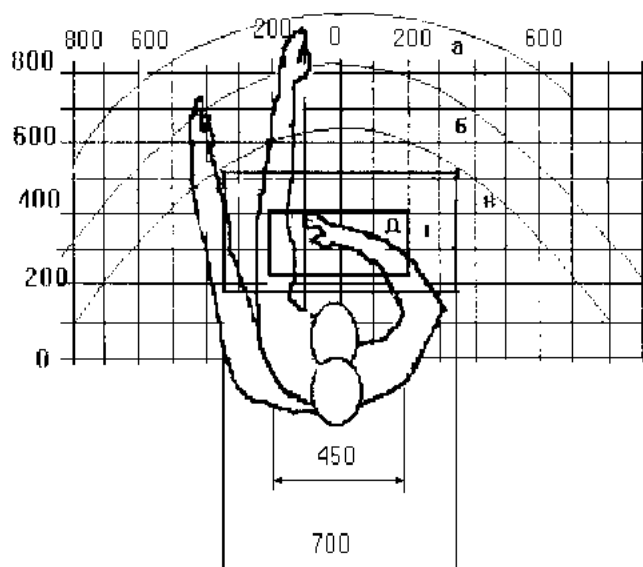


Рисунок 5.3.2.1 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости: а – зона максимальной досягаемости рук; б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке – зона легкой досягаемости ладони; г – оптимальное пространство для грубой ручной работы; д – оптимальное пространство для тонкой ручной работы

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 градусов к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30 градусов. 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 градусов. 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.

5.3.3 Условия безопасной работы

Основные параметры, характеризующие условия труда это: микроклимат, шум, вибрация, электромагнитное поле, излучение, освещённость.

Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха.

Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются в соответствии с и приведены в таблице 5.3.3.1.

Таблица 5.3.3.1 – Оптимальные и допустимые параметры микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный и переходный	23–25	40–60	0,1
Теплый	23–25	40	0,1

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в производственном помещении относятся: правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путём. В помещение должны подаваться следующие объёмы наружного воздуха: при объёме помещения до 20 м³ на человека – не менее 30 м³ в час на человека; при объёме помещения более 40 м³ на человека и отсутствии выделения вредных веществ допускается естественная вентиляция.

Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление. Параметры микроклимата в используемом помещении регулируются системой центрального отопления и системой кондиционирования воздуха,

установленной в помещении, и имеют следующие значения: влажность – 40 %, скорость движения воздуха – 0,1 м/с, температура летом – 20–25 °С, зимой – 20–25 °С. В помещении осуществляется естественная и механическая вентиляция. Воздух поступает и удаляется вентиляцию, окна, двери.

Шум и вибрация ухудшают условия труда, оказывают вредное воздействие на организм человека, а именно, на органы слуха и на весь организм через центральную нервную систему. В результате этого ослабляется внимание, ухудшается память, снижается реакция, увеличивается число ошибок при работе. Шум может создаваться работающим оборудованием, установками кондиционирования воздуха, осветительными приборами дневного света, а также проникать извне.

При работе на высокочастотном магнетроне на человека воздействует электромагнитное поле (ЭМП). Согласно [36] энергетическая экспозиция за рабочий день (рабочую смену) не должна превышать значений, указанных в таблице 4.3.3.2. Во всех случаях при указании диапазонов частот каждый диапазон исключает нижний и включает верхний предел частоты.

Таблица 4.3.3.2 – Предельно допустимые значения энергетической экспозиции

Диапазоны частот	Предельно допустимая энергетическая экспозиция		
	По электрической составляющей, $(В/м)^2 \times ч$	По магнитной составляющей, $(А/м)^2 \times ч$	По плотности потока энергии $(мкВт/см^2) \times ч$
30 кГц - 3 МГц	20000,0	200,0	-
3 - 30 МГц	7000,0	Не разработаны	-
30 - 50 МГц	800,0	0,72	-
50 - 300 МГц	800,0	Не разработаны	-
300 МГц - 300 ГГц	-	-	200,0

Защита персонала от воздействия ЭМП осуществляется путем проведения организационных и инженерно-технических мероприятий, а также использования средств индивидуальной защиты.

К организационным мероприятиям относятся: выбор рациональных режимов работы оборудования; ограничение места и времени нахождения персонала в зоне воздействия ЭМП (защита расстоянием и временем).

Инженерно-технические мероприятия включают: рациональное размещение оборудования; использование средств, ограничивающих поступление электромагнитной энергии на рабочие места персонала (поглотители мощности, экранирование, использование минимальной необходимой мощности генератора); обозначение и ограждение зон с повышенным уровнем ЭМП.

Экранирование источников ЭМП или рабочих мест осуществляется с помощью отражающих или поглощающих экранов (стационарных или переносных). Отражающие экраны выполняются из металлических листов, сетки, ткани с микропроводом. В поглощающих экранах используются специальные материалы, обеспечивающие поглощение излучения соответствующей длины волны. В зависимости от излучаемой мощности и взаимного расположения источника, и рабочих мест конструктивное решение экрана может быть различным

К средствам индивидуальной защиты относятся защитные очки, щитки, шлемы, защитная одежда (комбинезоны, халаты).

Экран и системные блоки также производят электромагнитное излучение. Основная его часть происходит от системного блока и видеокабеля. Согласно напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг экрана по электрической составляющей должна быть не более:

- в диапазоне частот 5 Гц–2 кГц – 25 В/м;
- в диапазоне частот 2 кГц–400 кГц – 2,5 В/м.

Плотность магнитного потока должна быть не более:

- в диапазоне частот 5 Гц–2 кГц – 250 нТл;
- в диапазоне частот 2 кГц–400 кГц – 25 нТл.

Существуют следующие способы защиты от ЭМП:

- увеличение расстояния от источника (экран должен находиться на расстоянии не менее 50 см от пользователя);
- применение приэкранных фильтров, специальных экранов и других средств индивидуальной защиты.

При работе с компьютером источником ионизирующего излучения является дисплей. Под влиянием ионизирующего излучения в организме может происходить нарушение нормальной свертываемости крови, увеличение хрупкости кровеносных сосудов, снижение иммунитета и др. Доза облучения при расстоянии до дисплея 20 см составляет 50 мкбэр/час. По нормам конструкция ЭВМ должна обеспечивать мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана не более 100 мкР/час.

Утомляемость органов зрения может быть связана как с недостаточной освещенностью, так и с чрезмерной освещенностью, а также с неправильным направлением света.

5.4 Электробезопасность

Электробезопасность – это система организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электрического тока, электрической дуги, электромагнитного поля и статического электричества.

Безопасной для человека является величина переменного тока — 10 мА, постоянного — 50 мА, безопасное напряжение 12 В.

При прохождении электрического тока через тело человека могут возникнуть повреждения организма. Действие тока на организм человека может быть местным и общим. Общее (рефлекторное) поражение — электрический удар, представляет для человека наибольшую опасность: нарушается работа центральной нервной и сердечно-сосудистой систем, что приводит к фибрилляции и параличу сердца, а также к остановке дыхания.

Характер и последствия поражения зависят от величины, частоты и пути прохождения тока; продолжительности воздействия.

Электрозащитные средства – это переносимые и перевозимые изделия, служащие для защиты людей, работающих с электроустановками, от поражения электрическим током, от воздействия электрической дуги. Эти средства должны обеспечивать высокую степень защиты и удобство при эксплуатации. Их выбирают с учетом требований безопасности для данного вида работ. В первую очередь безопасность обеспечивается применением средств коллективной защиты, а затем, если она не может быть обеспечена, применяют средства индивидуальной защиты.

К средствам индивидуальной защиты от поражения электрическим током относятся:

- оградительные устройства, которые могут быть стационарными и переносимыми. Ограждения могут быть заблокированы с устройствами, отключающими рабочее напряжение при снятии;
- изолирующие устройства и покрытия;
- устройства защитного заземления, зануления и защитного отключения;
- устройства дистанционного управления;
- предохранительные устройства и др.

В зависимости от условий в помещении опасность поражения человека электрическим током увеличивается или уменьшается. Не следует работать с ПЭВМ или другими электрическими приборами и установками в условиях повышенной влажности (относительная влажность воздуха длительно превышает 75 %), высокой температуры (более 35 °С), наличии токопроводящей пыли, токопроводящих полов и возможности одновременного прикосновения к имеющим соединение с землёй металлическим элементам и металлическим корпусом электрооборудования.

Существует опасность электропоражения в следующих случаях:

- при непосредственном прикосновении к токоведущим частям во время ремонта электрических приборов;
- при прикосновении к нетокоевдущим частям, оказавшимся под напряжением (в случае нарушения изоляции);
- при прикосновении с полом, стенами, оказавшимися под напряжением;
- при коротком замыкании.

5.4.1 Правила оказания первой помощи

В случае поражения работающего персонала на установке электрическим током необходимо отключить установку от сети и приступить к оказанию первой помощи пострадавшему.

Меры первой помощи зависят от состояния пострадавшего, которые определяются путём проведения следующих мероприятий:

- уложить пострадавшего спиной на твёрдую поверхность;
- проверить наличие дыхания и пульса;
- выяснить состояние зрачка.

Если пострадавший находится в сознании, но до этого был в состоянии обморока - обеспечить ему условия для полного покоя, следить за дыханием и пульсом, вызвать врача.

Если пострадавший находится в бессознательном состоянии, но дышит и прощупывается пульс, необходимо привести его в сознание, дать понюхать нашатырный спирт и обрызгивать водой, при необходимости делать искусственное дыхание и массаж сердца.

При остановке дыхания и отсутствии пульса делают искусственное дыхание и непрямой массаж сердца. Затем необходима госпитализация.

5.5 Пожарная и взрывная безопасность

Согласно ППБ 01-03, в зависимости от характеристики используемых в производстве веществ и их количества, по пожарной и взрывной опасности

помещения подразделяются на категории А, Б, В, Г, Д. Так как рабочее помещение по степени пожаровзрывоопасности относится к категории В, т.е.

к помещениям с твердыми сгорающими веществами, необходимо предусмотреть ряд профилактических мероприятий.

Возможные причины загорания:

- работа с открытой электроаппаратурой;
- короткие замыкания в блоке питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности;
- наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, изоляция кабелей.

Мероприятия по пожарной профилактике разделяются на: организационные, технические, эксплуатационные и режимные.

Организационные мероприятия предусматривают правильную эксплуатацию оборудования, правильное содержание зданий и территорий, противопожарный инструктаж рабочих и служащих, обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности, издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации.

К техническим мероприятиям относятся: соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения, правильное размещение оборудования.

К режимным мероприятиям относятся, установление правил организации работ, и соблюдение противопожарных мер. Для предупреждения возникновения пожара от коротких замыканий, перегрузок и т. д. необходимо соблюдение следующих правил пожарной безопасности:

- исключение образования горючей среды (герметизация оборудования, контроль воздушной среды, рабочая и аварийная вентиляция);
- правильная эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электрического питания, контроль нагрева оборудования);

- правильное содержание зданий и территорий (исключение образования источника воспламенения – предупреждение самовозгорания веществ, ограничение огневых работ);

- обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности;

- издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации;

- соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения;

- правильное размещение оборудования;

- своевременный профилактический осмотр, ремонт и испытание оборудования.

При возникновении пожара сообщить руководителю, органам противопожарной безопасности предприятия и приступить к тушению пожара огнетушителем.

При возникновении аварийной ситуации необходимо:

1. Сообщить руководству (дежурному);

2. Позвонить в соответствующую аварийную службу или МЧС – тел. 112;

3. Принять меры по ликвидации аварии в соответствии с инструкцией;

Заключение

В рамках данной выпускной квалификационной работы были получены нанотрубки диоксида титана на Ti подложке методом электрохимического анодирования. На поверхность нанотрубок диоксида титана было напылено кальций-фосфатное покрытие методом ВЧ-магнетронного распыления. Для исследования морфологии, физико-химических и физико-механических свойств полученных гибридных наноструктурных биокomпозитов использовались следующие методы:

- сканирующая электронная микроскопия;
- рентгеновский фазовый анализ;
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- наноиндентирование;

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1) Исследовано влияние параметров анодирования на размеры нанотрубок. Увеличение напряжения и времени электрохимического анодирования приводит к увеличению таких геометрических параметров TiO_2 нанотрубок, как длина и диаметр нанотрубок. Однако, при увеличении времени анодирования происходит снижение средней скорости роста покрытия, а увеличении рабочего напряжения способствует увеличению как геометрических параметров нанотрубок, так и средней скорости роста нанотрубок.

2) Установлено, что отжиг полученных оксидных нанотрубок при 500°C позволяет получать структуру анатаза, которая более благоприятна, чем структура рутила для образования ГА при осаждении [9,10].

3) На поверхности оксидных нанотрубок образовался биокomпозит состоящий из наноразмерного кристаллического ГА и аморфного КФ. Значения энергии связи для областей Ca 2p_{3/2}, P 2p_{3/2} и O 1s свидетельствуют о формировании ГА $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$. Данные

результаты также подтверждаются результатами РФА, которые свидетельствуют о наличии кристаллического ГА. Однако, среднее значение отношения Ca/P составило 1,02, что значительно ниже стехиометрического значения для ГА, которое равно 1,67.

4) Показано, что поверхность пористого оксида титана оказывает влияние на свойства полученного биоактивного композита на поверхности TiO_2 нанотрубок, которое на данный момент не изучено в литературе.

5) Показано, что значения модуля Юнга (рисунок 3.4.1) и нанотвердости (рисунок 3.4.2) полученного гибридного наноструктурного биокомпозита близки к данным значениям ($E = 0,1\text{--}30$ ГПа [42,42], $H = 0,5\text{--}1$ ГПа [46,47]) для костной ткани опорно-двигательного аппарата, по сравнению с значениями для Ti подложки (рисунок 3.4.1 и 3.4.2).

6) Варьирование параметров анодирования и параметров ВЧ-магнетронного напыления позволяет контролировать свойства гибридного биокомпозита с целью получения биокомпозита с характеристиками, удовлетворяющими той или иной области практического применения в имплантологии и ортопедии.

Помимо исследовательской работы было проведено сравнение экономических затрат, связанных с получением биокомпозита представленного в данной работе и имеющихся в мире аналогов. В рамках данного анализа на основании расчета затрат данного проекта была произведена оценка сравнительной эффективности проекта с аналогами. Методика получения гибридного биокомпозита для имплантологии и ортопедии, представленная в данной работе, позволяет сократить затраты на 13%. Данная цифра является весомой в условиях масштабного производства и сегодняшнего мирового экономического кризиса.

Результаты проведенного исследования могут быть использованы в имплантологии и ортопедии.

Список публикаций

1 Chernozem R. V., Surmeneva M. A. et al. Mechanical Behavior of the Titania Nanotubes and Hydroxyapatite Coating Prepared On the Surface of Titanium //Strategic Technology (IFOST), 2016 11th International Forum on. – IEEE, 2016. – P. 91-93.

2 Chernozem R. V., Surmeneva M. A., Surmenev R. A. Influence of Anodization Time and Voltage on the Parameters of TiO₂ Nanotubes //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – T. 116. – №. 1. – P. 012025.

3 Чернозем Р.В. Fabrication and characterization of hybrid nanostructure biocomposites based on oxide nanotubes //Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых, г. Томск, 21-24 апреля 2015 г.— Томск, 2015. – 2015. – с. 1125-1127.

Список литературы

- 1 Surmeneva M. A. et al. Comparative study of the radio-frequency magnetron sputter deposited CaP films fabricated onto acid-etched or pulsed electron beam-treated titanium //Thin Solid Films. – 2014. – Т. 571. – P. 218-224.
- 2 Crawford G. A. et al. Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotubes on titanium substrate //Acta Biomaterialia. – 2007. – Т. 3. – №. 3. – P. 359-367.
- 3 Гнеденков С. В. и др. Кальций-фосфатные биоактивные покрытия на титане //Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2010. – №. 5.
- 4 Lu H. B. et al. Surface characterization of hydroxyapatite and related calcium phosphates by XPS and TOF-SIMS //Analytical chemistry. – 2000. – Т. 72. – №. 13. – P. 2886-2894.
- 5 Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха: пер. с англ. - М.: Мир, 1987 – 600 с.
- 6 Нефедов В. И. Физические методы исследования поверхности твердых тел. / Нефедов В. И., Черепин В. Т. - М.: Наука, 1983. - 296 с.
- 7 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия: Учеб.-метод. пособие / ГОУ ВПО "Кемеровский государственный университет"; сост. А.Л. Юдин. – Кемерово, 2004. 47 с.
- 8 Roman C., Helbling T., Hierold C. Springer Handbook of Nanotechnology ed B Bhushan. – 2010.
- 9 Romig A. D., Dugger M. T., McWhorter P. J. Materials issues in microelectromechanical devices: science, engineering, manufacturability and reliability //Acta Materialia. – 2003. – Т. 51. – №. 19. – P. 5837-5866.
- 10 И.Ю. Головин. Введение в нанотехнику. Машиностроение, М. 2007 – 496 с.

- 11 И.Ю. Головин. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках, Физика твердого тела, том. 50, вып. 12, 2008, 2113-2142 с.
- 12 Macak J. M., Tsuchiya H., Schmuki P. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium //Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – Т. 44. – №. 14. – P. 2100-2102.
- 13 Данилин Б.С., Сырчив В.К. Магнетронные распылительные системы. – М.: Радио связь, 1982. – 72 с.
- 14 Chen F. F. Industrial applications of low-temperature plasma physics //Physics of Plasmas (1994-present). – 1995. – Т. 2. – №. 6. – P. 2164-2175.
- 15 Singh N., Kist R., Thiemann H. Experimental and numerical studies on potential distributions in a plasma //Plasma Physics. – 1980. – Т. 22. – №. 7. – P. 695.
- 16 Плазменные ускорители / Под общей редакцией Л. А Арцимовича. – М.: Машиностроение, 1973.
- 17 Данилин Б. С., Неволин В. К., Сырчин В. К. Исследование магнетронных систем ионного распыления материалов. – Электронная техника. Сер. Микроэлектроника, 1977, вып. 3 (69), с. 37 – 44.
- 18 Miura T., Asamaki T. A theory on planar magnetron discharge //Thin solid films. – 1996. – Т. 281. – P. 190-193.
- 19 Grimes C. A., Mor G. K. Material Properties of TiO₂ Nanotube Arrays: Structural, Elemental, Mechanical, Optical and Electrical //TiO₂ Nanotube Arrays. – Springer US, 2009. – P. 67-113.
- 20 Мальчихина А. И. Сравнительный анализ методов формирования биосовместимых кальций-фосфатных покрытий на изделиях для хирургии // Сборник докладов: «VII Международной научно-практической конференции «Научное сообщество студентов XXI столетия. ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ» — 2012.

21 Cook S.S.D., Thomas K.A.&Jarcho M. Hydroxyapatite-coated porous titanium for use as an orthopedic biological attachment system. // Clin.Orthop. — 1988 — № 230. — P. 303—312.

22 Лясникова А. В. и др. Комплексные исследования физико-химических и медико-биологических свойств антимикробных биокомпозиционных покрытий дентальных имплантатов //Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2010. – Т. 1. – №. 1 (44).

23 Epple M., Surmenev R. A. Bioactive surfaces for hard tissue regeneration //RSC Advances. – 2013. – Т. 3. – №. 28. – P. 11057-11057.

24 Sun L. et al. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review //Journal of biomedical materials research. – 2001. – Т. 58. – №. 5. – P. 570-592.

25 Nelea V. et al. Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radio-frequency magnetron sputtering: comparative study //Applied Surface Science. – 2004. – Т. 228. – №. 1. – P. 346-356.

26 Rahmany M. B., Van Dyke M. Biomimetic approaches to modulate cellular adhesion in biomaterials: A review //Acta biomaterialia. – 2013. – Т. 9. – №. 3. – P. 5431-5437.

27 Majid K. et al. Biomimetic calcium phosphate coatings as bone morphogenetic protein delivery systems in spinal fusion //The Spine Journal. – 2011. – Т. 11. – №. 6. – P. 560-567.

28 Urch H. et al. Preparation of two-dimensionally patterned layers of functionalised calcium phosphate nanoparticles by laser direct writing //J. Mater. Chem. – 2006. – Т. 16. – №. 19. – P. 1798-1802.

29 Tkalcec E. et al. Sol-gel-derived hydroxyapatite powders and coatings //Journal of materials science. – 2001. – Т. 36. – №. 21. – P. 5253-5263.

30 Surmenev R. A. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication //Surface and Coatings Technology. – 2012. – Т. 206. – №. 8. – P. 2035-2056.

31 Морозов А. Н., Михайличенко А. И. Получение наноструктурированных высокоупорядоченных пленок диоксида титана //УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ. – 2012. – Т. 26. – №. 11 (140).

32 Surmeneva M. A. et al. The structure of an RF-magnetron sputter-deposited silicate-containing hydroxyapatite-based coating investigated by high-resolution techniques //Surface and Coatings Technology. – 2013. – Т. 218. – P. 39-46.

33 Pisarek M. et al. Biomimetic and Electrodeposited Calcium-Phosphates Coatings on Ti-Formation, Surface Characterization, Biological Response. – INTECH Open Access Publisher, 2012.

34 Севастьянов В. И., Васин С. Л., Перова Н. В. Методы исследования биоматериалов и медицинских изделий //М.: ИЦ ВНИИ геосистем. – 1999.

35 КОНВЕНЦИЯ 170. Конвенция о безопасности при пользовании химических веществ на производстве. URL: http://www.ilo.org/wcmsp5/groups/public/---ed_norm/---normes/documents/normativeinstrument/wcms_c170_ru.htm (дата обращения: 23.05.16)

36 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages. Titanium. URL: <http://www.xpsfitting.com/2008/09/titanium.html> (дата обращения: 27.05.16)

37 Regonini D. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2013. – Т. 74. – №. 12. – P. 377-406.

38 López E. O. et al. Growth of crystalline hydroxyapatite thin films at room temperature by tuning the energy of the RF-magnetron sputtering plasma //ACS applied materials & interfaces. – 2013. – Т. 5. – №. 19. – P. 9435-9445.

39 Kačiulis S. et al. XPS study of apatite-based coatings prepared by sol–gel technique //Applied Surface Science. – 1999. – Т. 151. – №. 1. – P. 1-5.

- 40 Landis W. J., Martin J. R. X-ray photoelectron spectroscopy applied to gold-decorated mineral standards of biological interest //Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1984. – Т. 2. – №. 2. – P. 1108-1111.
- 41 Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy; Chastain, J., King, R. C., Eds.; Physical Electronics: Eden Prairie: MN, 1995.
- 42 Evans F. G. The mechanical properties of bone //Artificial limbs. – 1969. – Т. 13. – №. 1. – P. 37.
- 43 Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods //Science and technology of advanced Materials. – 2003. – Т. 4. – №. 5. – P. 445
- 44 Твердохлебов С. И., Шестериков Е. В., Мальчихина А. И. Особенности формирования кальций-фосфатных покрытий методом ВЧ магнетронного напыления на имплантатах // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – №. 2
- 45 Grimes C. A., Mor G. K. Material Properties of TiO₂ Nanotube Arrays: Structural, Elemental, Mechanical, Optical and Electrical //TiO₂ Nanotube Arrays. – Springer US, 2009. – P. 67-113.
- 46 Hoffler C. E. et al. An application of nanoindentation technique to measure bone tissue lamellae properties //Journal of biomechanical engineering. – 2005. – Т. 127. – №. 7. – P. 1046-1053.
- 47 Pelled G. et al. Structural and nanoindentation studies of stem cell-based tissue-engineered bone //Journal of biomechanics. – 2007. – Т. 40. – №. 2. – P. 399-411.
- 48 Эппле М. Биоматериалы и биоминерализация. Томск: Изд-во Ветер.– 2007.– С.165.
- 49 Ковальчук А. В., Константинов С. В. Фактор подложки в формировании свойств PVD покрытий. – 2014.

Приложение А

Experimental equipment description

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Чернозем Роман Викторович		

Консультант кафедры _____ (ТФ) _____ :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Преподаватель	Видяев Д.Г.	Д.Т.Н.		

Консультант – лингвист кафедры _____ (ИЯФТ) _____ :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Ермакова Я.В.			

Contents

Приложение А	112
Introduction	114
1 Materials and methods	116
1.1 Fabrication of titanium nanotube layer.....	116
1.2 Deposition of the CaP coating	117
1.3 Characterization of the surface of prepared biocomposites	118
1.4 Characterization of the microstructure	119
1.5 Characterization of the chemical composition	121
1.6 Investigation of mechanical behavior.....	122

Introduction

Titanium and its alloys are increasingly used in orthopedic and dental implants due to their excellent mechanical properties, high corrosion resistance, and good biocompatibility. However, titanium is a bioinert material, therefore, investigation of hybrid bioactive coatings formation on the Ti surface is required [1]. Titanium nanotubes can be used as one of the components for these coatings.

The advantage of using TiO₂ nanotubes is that they can be grown directly on the Ti surface by a cost-effective technique as anodic oxidation. In addition, the nanoindentation results indicate that the Young's modulus of the TiO₂ nanotubes is significantly lower than that of the Ti substrate. Also, it is well known that important disadvantage connected with hydroxyapatite (HA) coating is poor adhesion strength at the HA/Ti interface. It is suggested that TiO₂ nanotubes with a 3-D micro/nonporous structure may enhance apatite formation when compared to dense TiO₂ [3].

Crawford et al. [3] suggested that TiO₂ is a potential alternative to hydroxyapatite (HA) coating. However, Pisarek et. al. [4] observed the accelerated growth of osteoblast cells on vertically aligned nanotubes with calcium phosphate (CaP) coating, which may be of importance for biomedical applications.

The most commonly used form of CaP is HA due to the fact that it is a mineral component of bone [2]. There are a variety of methods used for the fabrication of the coatings, such as plasma spraying [5], pulsed laser deposition [6], biomimetic methods [7,8], electrophoretic deposition [9], sol-gel [10], and radio-frequency (RF) magnetron sputtering [11]. The RF-magnetron sputtering method has a few advantages such as possibility to prepare a high-quality wear-resistant CaP coating with a good biological response, both *in vitro* and *in vivo* [2].

To our knowledge, a systematic investigation of the morphology, stoichiometry, microstructure and mechanical behavior of self-assembled, vertically aligned nanotubes coated with HA film has not yet been reported. The

preparation of the vertically aligned titanium nanotubes is needed for a design of the hybrid HA/TiO₂ coating on Ti substrate.

The purpose of this study is to obtain titania nanotubes with different dimensions and investigate the effect of anodization parameters, the microstructure of TiO₂ nanotubes and CaP-covered TiO₂ nanotubes via RF-magnetron sputtering, chemical composition and mechanical properties of prepared hybrid biocomposites.

1 Materials and methods

1.1 Fabrication of titanium nanotube layer

TiO₂ nanotubes were fabricated using the technique of anodization. The titania foils with dimension 2×5 cm and 0.11 mm thickness were used, as substrates to create titania nanotubes. The samples were chemically cleaned/etched with a mixture of HCl, H₂O and HNO₃ solution for removing the natural oxide films, in the proportion of 1:1:2 respectively, and after that the samples were rinsed in the deionized water and dried in air.

The electrolyte contained 0.4 wt% solution of NH₄F in 54 ml of ethylene glycol and 5 ml of deionized water. A constant 30 and 60 V DC of anodization were used for 30, 60 and 240 min for experiments. The distance between the anode and cathode was 2.5 cm. After anodization all the samples were washed in de-ionised water and dried in the environment prior to further investigation. Figure 1 shows a schematic electrochemical anodization installation.

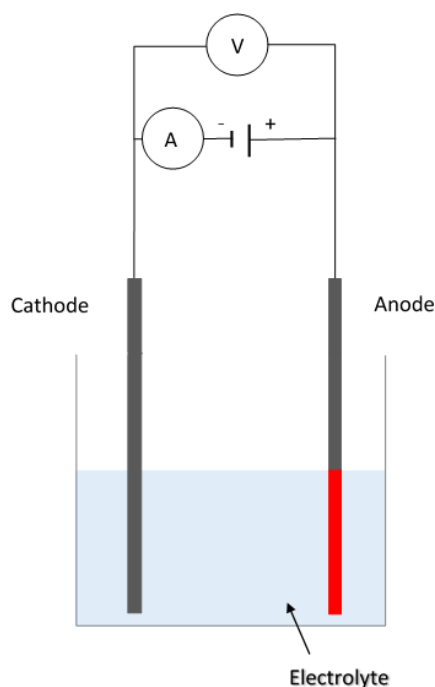


Figure 1.1.1 – An schematic electrochemical anodization installation.

1.2 Deposition of the CaP coating

Thin CaP films were deposited onto TiO₂ nanotubes *via* RF-magnetron sputtering. Silicon substrates were coated with CaP thin films for measurements of the film thickness. Figure 1.2.1 shows an automatically ion-plasma installation, which was used for experiments.



Figure 1.2.1 – An automatically ion-plasma installation

The deposition process was done at RF-power level of 300 W in pure Ar atmosphere for 2 h and at 0.4 Pa pressure in the vacuum chamber. The samples were placed on the surface of the grounded substrate holder, which was rotated. The distance between the CaP target and substrates was 40 mm. The fabrication process of a pure HA target was described elsewhere [2]. After deposition, thermal annealing of all samples was performed in air at 500 °C for 2 h with the heating and cooling rates 2 °C per min.

1.3 Characterization of the surface of prepared biocomposites

The scanning electron microscope (SEM) uses a focused beam of high-energy electrons to generate a variety of signals at the surface of solid specimens. The signals that derive from electron-sample interactions reveal information about the sample including external morphology (texture), chemical composition, and crystalline structure and orientation of materials making up the sample [12]. In most applications, data are collected over a selected area of the surface of the sample, and a 2-dimensional image is generated that displays spatial variations in these properties. Areas ranging from approximately 1 cm to 5 microns in width can be imaged in a scanning mode using conventional SEM techniques (magnification ranging from 20X to approximately 30,000X, spatial resolution of 50 to 100 nm) [12]. The SEM is also capable of performing analyses of selected point locations on the sample; this approach is especially useful in qualitatively or semi-quantitatively determining chemical compositions (using EDS), crystalline structure, and crystal orientations (using EDSB). The design and function of the SEM is very similar to the EPMA and considerable overlap in capabilities exists between the two instruments [12].

The surface morphology of the samples was observed using a SEM (Quanta 200D) at a high voltage of 15 kV. The length, inner diameter and wall thickness of the tubes were measured by segmenting SEM micrographs and using image analysis software (xT microscope Control). Micrographs for quantitative analysis were taken from at least three different locations on each sample. Characterization of the coating/substrate cross sections was carried out by fracturing the coating by bending, and examination of the detached TiO₂ coating. Figure 1.3.1 shows an image of used SEM.



Figure 1.3.1 – An image of used SEM

The thickness of the deposited CaP coating on Si substrates was determined by optical ellipsometry (SE). The ellipsometric measurements were obtained using the ELLIPS-1891 SAG at an incidence angle of 70° . The coating thickness was obtained from the changes in ellipsometric parameters between the bare and coated substrates using a three-phase model (substrate-layer-air) [13].

1.4 Characterization of the microstructure

X-ray powder diffraction (XRD) is a rapid analytical technique primarily used for phase identification of a crystalline material and can provide information on unit cell dimensions. The analyzed material is finely ground, homogenized, and average bulk composition is determined [14,15].

Max von Laue, in 1912, discovered that crystalline substances act as three-dimensional diffraction gratings for X-ray wavelengths similar to the spacing of planes in a crystal lattice. X-ray diffraction is now a common technique for the study of crystal structures and atomic spacing [14,15].

X-ray diffraction is based on constructive interference of monochromatic X-rays and a crystalline sample. A cathode ray tube, filtered to produce

monochromatic radiation, collimated to concentrate, and directed toward the sample, generates these X-rays. The interaction of the incident rays with the sample produces constructive interference (and a diffracted ray) when conditions satisfy Bragg's Law ($n \lambda = 2d \sin\theta$) [14,15]. This law relates the wavelength of electromagnetic radiation to the diffraction angle and the lattice spacing in a crystalline sample. These diffracted X-rays are then detected, processed and counted [14,15]. By scanning the sample through a range of 2θ angles, all possible diffraction directions of the lattice should be attained due to the random orientation of the powdered material. Conversion of the diffraction peaks to d-spacings allows identification of the mineral because each mineral has a set of unique d-spacings. Typically, this is achieved by comparison of d-spacings with standard reference patterns[14,15].

X-ray diffraction (XRD) measurements were performed on a Rigaku Smartlab X-ray diffractometer (Japan, figure 1.4.1) with Cu K_{α} radiation ($\lambda=0.154$ nm). The X-ray generator was operated at 43 kV and 150 mA. Each diffraction pattern was prepared in the range of 2θ of 20° to 55° with a step size of 0.05° and duration time of 20 s. The characterization of anatase phase and hydroxyapatite were prepared using 00-021-1272 JCPDS and 09-432 JCPDS card number of ICDD database respectively.



Figure 1.4.1 – An image of used diffractometer

1.5 Characterization of the chemical composition

X-ray photoelectron spectroscopy is a powerful new analytical technique currently experiencing widespread growth in the scientific community. The technique is commonly called XPS for electron spectroscopy for chemical analysis [20]. XPS is concerned with measurements of core-electron binding energies. A molecule or atom is bombarded with X-ray of sufficient energy to eject an electron. All electrons whose binding energies are less than the energy of the exciting X-ray are ejected. The kinetic energies of these photoelectrons are then measured by an electron analyzer. The core-electron binding energies (E_b) relative to the Fermi level can then be computed via the relation [20]:

$$E_b = E_{X\text{-ray}} - E_k, \quad (1.5.1)$$

The molecular composition of CaP thin films sputter deposited on TiO₂ nanotubes was obtained using X-ray photospectroscopy (XPS). The measurements were carried out using monochromatic Mg K_α X-ray ($h\nu = 1253.6$ eV) operating in the energy range of 1100 eV to 20 eV with a step size of 0.5 eV and using the binding energy of carbon (C1s: 284,6 eV) as reference. The XPS was had a vacuum of 2.6×10^{-8} Torr. The 3-5 nm of coatings were sputtered to determine the chemical composition. The calculations of components concentrations were made in the CasaXPS2316PR1. The XPS signal intensity was obtained using a tougaard, shirley, or linear background subtraction. The peaks were fitted using an asymmetric Gaussian/Lorentzian mixed function.

1.6 Investigation of mechanical behavior

Nanoindentation is now commonly used for the study of mechanical properties of materials on the nanoscale. One of the significant improvements in nanoindentation testing is the continuous stiffness measurement (CSM) technique [21]. It offers a direct measure of dynamic contact stiffness during the loading portion of an indentation test and, being somewhat insensitive to thermal drift, allows an accurate observation of small volume deformation. Nanoscale damage caused by fatigue is of critical importance to the reliability of ultrathin protective overcoats and micro/nanostructures. The cyclic loading used in the CSM makes the technique useful for the evaluation of nanofatigue. Methodologies of the CSM technique used for the characterization of layered materials and nonhomogeneous composites are reviewed and discussed. Applications of the CSM technique to the measurement of contact stiffness, elastic modulus, hardness, creep resistance, and fatigue properties of the materials used in magnetic storage devices are presented [21].



Figure 1.6.1 – TI-950 Triboindenter (Hysitron Inc., USA)

The Young's modulus and nanohardness of the TiO_2 nanotubes with and without CaP thin film were obtained by nanoindentation. A Nanotriboindenter TI-950 system (Hysitron Inc., USA) was used with a continuous stiffness

measurement (CSM). For all experiments, indentations were done using a Berkovich (three-sided pyramid) indenter with a total included angle of 142.3° . Figure 1.6.1 shows a TI-950 Triboindenter (Hysitron Inc., USA), which was used for determination of mechanical properties of obtained hybrid biocomposites.

References

- 1 Chernozem R. V., Surmeneva M. A., Surmenev R. A. Influence of Anodization Time and Voltage on the Parameters of TiO₂ Nanotubes //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – T. 116. – №. 1. – P. 012025.
- 2 Surmeneva M. A. et al. Comparative study of the radio-frequency magnetron sputter deposited CaP films fabricated onto acid-etched or pulsed electron beam-treated titanium //Thin Solid Films. – 2014. – T. 571. – P. 218-224.
- 3 Crawford G. A. et al. Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotubes on titanium substrate //Acta Biomaterialia. – 2007. – T. 3. – №. 3. – P. 359-367.
- 4 Pisarek M. et al. Biomimetic and Electrodeposited Calcium-Phosphates Coatings on Ti-Formation, Surface Characterization, Biological Response. – INTECH Open Access Publisher, 2012.
- 5 Sun L. et al. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review //Journal of biomedical materials research. – 2001. – T. 58. – №. 5. – PP. 570-592.
- 6 Nelea V. et al. Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radio-frequency magnetron sputtering: comparative study //Applied Surface Science. – 2004. – T. 228. – №. 1. – P. 346-356.
- 7 Rahmany M. B., Van Dyke M. Biomimetic approaches to modulate cellular adhesion in biomaterials: A review //Acta biomaterialia. – 2013. – T. 9. – №. 3. – P. 5431-5437.
- 8 Majid K. et al. Biomimetic calcium phosphate coatings as bone morphogenetic protein delivery systems in spinal fusion //The Spine Journal. – 2011. – T. 11. – №. 6. – P. 560-567.
- 9 Urch H. et al. Preparation of two-dimensionally patterned layers of functionalised calcium phosphate nanoparticles by laser direct writing //J. Mater. Chem. – 2006. – T. 16. – №. 19. – P. 1798-1802.

- 10 Tkalec E. et al. Sol-gel-derived hydroxyapatite powders and coatings //Journal of materials science. – 2001. – T. 36. – №. 21. – P. 5253-5263.
- 11 Surmenev R. A. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication //Surface and Coatings Technology. – 2012. – T. 206. – №. 8. – P. 2035-2056.
- 12 Argast A., Tennis III C. F. A web resource for the study of alkali feldspars and perthitic textures using light microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy //Journal of Geoscience Education. – 2004. – T. 52. – №. 3. – P. 213.
- 13 Bu-Abbud G. H., Bashara N. M., Woollam J. A. Variable wavelength, variable angle ellipsometry including a sensitivities correlation test //Thin Solid Films. – 1986. – T. 138. – №. 1. – P. 27-41.
- 14 Kung H. P., Alexander L. B. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Material. – 1974.
- 15 Cullity B. D. Elements of X-ray Powder Diffraction. – 1978.
- 16 Matienzo J. et al. X-ray photoelectron spectroscopy of nickel compounds //Inorganic Chemistry. – 1973. – T. 12. – №. 12. – P. 2762-2769.
- 17 Willems G. et al. Hardness and Young's modulus determined by nanoindentation technique of filler particles of dental restorative materials compared with human enamel //Journal of biomedical materials research. – 1993. – T. 27. – №. 6. – P. 747-755.