

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»
 Отделение школы (НОЦ) – Экспериментальной физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Формирование биоактивных покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления мишеней сложного состава в атмосфере различных рабочих газов

УДК 621.793.7:60:621.385.64

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ81	Турсунханова Рыскуль Болакызы		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
н.с. НОЦ Б.П. Вейнберга	Козельская А. И.	к. ф.-м. н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Кащук И. В.	к.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Сечин А. А.	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ ИЯТШ	Лидер А. М.	д.т.н., доцент		

РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
Общие по направлению подготовки (специальности)		
P1	Понимает необходимость самостоятельного обучения и повышения квалификации в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС ВО (ОПК-1, ОПК-4), СУОС ТПУ (УК-5, УК-6), Критерий 5 АИОР (п. 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P2	Способен эффективно работать самостоятельно в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, быть лидером в команде, консультировать по вопросам проектирования научных исследований, а также быть готовым к педагогической деятельности.	Требования ФГОС ВО (ОПК-1, ОПК-2, ОПК-7, ПК-1, ПК-6), СУОС ТПУ (УК-3), <i>CDIO Syllabus</i> (4.7), Критерий 5 АИОР (п. 2.4), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> ,
P3	Способен находить зарубежных и отечественных партнеров, владеет иностранным языком, позволяющим работать с зарубежными партнерами с учетом культурных, языковых и социально-экономических условий.	Требования ФГОС ВО (ОПК-1, ОПК-2, ОПК-7), СУОС ТПУ (УК-3, УК-4, УК-5), <i>CDIO Syllabus</i> (2.4, 3.3), Критерий 5 АИОР (п. 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i> ,
P4	Проявляет понимание используемых методов, области их применения, вопросов безопасности и здравоохранения, юридических аспектов, ответственности за профессиональную деятельность и ее влияния на окружающую среду.	Требования ФГОС ВО (ОПК-1, ОПК-2), СУОС ТПУ (УК-5, УК-6), <i>CDIO Syllabus</i> (4.1), Критерий 5 АИОР (п. 2.4), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P5	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности.	Требования ФГОС ВО (ОПК-5, ОПК-6, ПК-1, ПК-2, ПК-4, ПК-5, ПК-7), СУОС ТПУ

		(УК- 4, УК- 5, УК- 6), <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.3, 2.4), Критерий 5 АИОР (п. 4.1, 2.2., 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р6	Способен планировать проведение аналитических имитационных исследований по профессиональной деятельности с применением современных достижений науки и техники, передового отечественного и зарубежного опыта в области научных исследований, умеет критически оценивать полученные теоретические и экспериментальные данные и делает выводы, знает правовые основы в области интеллектуальной собственности.	Требования ФГОС ВО (ОПК-7,ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-7), СУОС ТПУ (УК- 2, УК- 6), <i>CDIO Syllabus</i> (2.4), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р7	Способен применять полученные знания для решения нечетко определенных задач, в нестандартных ситуациях, использует творческий подход для разработки новых оригинальных идей и методов исследования в области физики металлов, материаловедения и термообработки.	Требования ФГОС ВО (ОПК-4, ОПК-5, ОПК-6,: ПК-2, ПК-5), СУОС ТПУ (УК- 1, УК- 4), <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р8	Способен планировать и проводить фундаментальные исследования в проектах в области ядерно-физических исследований, взаимодействия излучения с веществом, а также модернизация современных и создание методов изучения механических, электрических, магнитных, тепловых свойств твердых тел и критически оценивать полученные результаты	Требования ФГОС ВО (ОПК-3,ОПК- 5, ОПК- 6,ОПК- 7, ПК-2, ПК-3), СУОС ТПУ (УК- 1, УК- 2), <i>CDIO Syllabus</i> (4.4), Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»
 Отделение школы (НОЦ) – Экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Лидер А.М.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ81	Турсунхановой Рыскуль Болаткызы

Тема работы:

Формирование биоактивных покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления мишеней сложного состава в атмосфере различных рабочих газов	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	30.01.2020 г., №30-9/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	08.06.2020 г.
--	---------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><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></p>	<p>Объект исследования:</p> <p>Кальций-фосфатные покрытия, сформированные на титановых подложках распылением мишени из гидроксипатита в атмосфере различных рабочих газов.</p>
---	---

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><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, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> – Обзор литературы. – Теоретическое объяснение результатов исследования влияния инертных рабочих газов на скорость напыления; – Исследование морфологии напыленных покрытий; – Исследование элементного состава покрытий; – Исследование фазового состава покрытий; – Исследование механических свойств покрытий; – Исследование биологических свойств покрытий; – Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» – Раздел «Социальная ответственность», – Заключение
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> – АСМ-изображения титановой подложки (а) и покрытий, сформированных распылением ГАП мишени в атмосфере – XRD-спектры исследуемых покрытий и Ti подложки. – СЭМ-изображения царапин на поверхности покрытий, сформированных распылением ГАП мишени в атмосфере рабочих газов
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Кашук Ирина Вадимовна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Сечин Андрей Александрович</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>Глава 3. Результаты и обсуждение</p>	

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	
--	--

Задание выдал руководитель:

<p>Должность</p>	<p>ФИО</p>	<p>Ученая степень, звание</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>н.с. НОЦ Б.П. Вейнберга</p>	<p>Козельская Анна Ивановна</p>	<p>к. ф.-м. н.</p>		

Задание принял к исполнению студент:

<p>Группа</p>	<p>ФИО</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>ОБМ81</p>	<p>Турсунханова Рыскуль Болаткызы</p>		

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»
 Уровень образования Магистр
 Отделение школы (НОЦ) Экспериментальной физики
 Период выполнения весенний семестр 2019/2020 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.09.2019	<i>Обзор литературы</i>	15
10.11.2019	<i>Объект и методы исследования</i>	35
01.02.2020	<i>Результаты проведенного исследования</i>	30
01.05.2020	<i>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</i>	10
01.05.2020	<i>Социальная ответственность</i>	10

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Н.С. НОЦ Б.П. Вейнберга	Козельская А. И.	к.ф.-м.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ ИЯТШ	Лидер А. М.	д.т.н., доцент		

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

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ81	Турсунханова Рыскуль Болаткызы

Школа	ИЯТШ	Отделение Школа	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	магистрант	Направление/специальность	Физика конденсированного состояния

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

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Отчисления во внебюджетные фонды 30 %

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Анализ конкурентных технических решений (НИ)</i>	Расчет конкурентоспособности SWOT-анализ
2. <i>Формирование плана и графика разработки и внедрения (НИ)</i>	Структура работ. Определение трудоемкости. Разработка графика проведения исследования
3. <i>Составление бюджета инженерного проекта (НИ)</i>	Расчет бюджетной стоимости НИ
4. <i>Оценка ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности (НИ)</i>	Интегральный финансовый показатель. Интегральный показатель ресурсоэффективности. Интегральный показатель эффективности

Перечень графического материала

1. Оценка конкурентоспособности ИР
2. Матрица SWOT
3. Диаграмма Ганта
4. Бюджет НИ
5. Основные показатели эффективности НИ

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Кашук Ирина Вадимовна	К.Т.Н. доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ81	Турсунханова Рыскуль Болаткызы		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ81	Турсунханова Рыскуль Болаткызы

Школа	Отделение (НОЦ)	Экспериментальной физики
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность
		03.04.02 Физика

Тема ВКР:

Формирование биоактивных покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления мишеней сложного состава в атмосфере различных рабочих газов	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Рабочая зона: корпус 19 НИ ТПУ; Материал: кальций – фосфатный покрытия осажденный методом высоко частотного магнетронного распыления мишеней из гидроксиапатита в атмосфере Ne, Ar, Kr и Xe.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<ul style="list-style-type: none"> – ГОСТ 12.0.003-2015. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования. – СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий. – ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения). – НПБ 105-03. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности.
2. Производственная безопасность: <ul style="list-style-type: none"> 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия 	<ul style="list-style-type: none"> – Вредные производственные факторы. Работа на ПЭВМ и высокочастотная магнетронная распылительная система «Катод-1М»; – Вредные производственные факторы, связанные с электромагнитными полями переменного характера. Воздействие радиации (ВЧ, УВЧ, СВЧ и так далее); – Вредные производственные факторы, связанные с электрическим током; – Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может

	произойти через тело человека; – Пожарная и взрывная безопасность. Газовые баллоны.
3. Экологическая безопасность:	– В ходе выполнения работы могут возникать отходы металла и остаточный электролитический раствор которые, могут вызвать загрязнение почвы и воды. Полученные отходы не загрязняют атмосферу.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	– Возможные ЧС: – Выбросы ядовитых веществ; – Пожары; – Взрывы. – Наиболее вероятным ЧС является наступление сильных морозов, пожары.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Сечин Андрей Александрович	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ81	Турсунханова Рыскуль Болаткызы		

РЕФЕРАТ

Работа включает в себя 115 страниц, 22 таблицы, 9 рисунков, 5 глав, 1 приложение, 105 литературных источников.

Ключевые слова: высокочастотное магнетронное распыление (ВЧМР), кальций-фосфатные покрытия, биоактивность, гидроксиапатит, морфология покрытий, физико-химические свойства, механические свойства, биологические свойства.

Объектом исследования являются кальций-фосфатные (КФ) покрытия, осажденные методом ВЧМР мишеней из гидроксиапатита в атмосфере различных газов.

Данная работа посвящена изучению влияния рабочего газа на физико-химические, механические и биологические свойства покрытий, сформированных методом высокочастотного магнетронного распыления мишеней сложного состава.

Цель работы: Сформировать на поверхности металлических имплантатов биоактивные кальций-фосфатные покрытия методом высокочастотного магнетронного распыления мишени из гидроксиапатита в атмосфере различных инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) и исследовать их физико-химические, механические и биологические свойства.

В процессе исследования были исследованы морфологические, физико-химические, прочностные свойства покрытий и их биологические характеристики.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	14
1 Обзор литературы	16
1.1 Титановые имплантаты	17
1.2 Фосфаты кальция	19
1.3 Биоактивность и биосовместимость кальций-фосфатных покрытий	20
1.4 Биосовместимые материалы на основе ортофосфатов кальция	23
1.4.1 Ортофосфаты кальция, полученные в водных растворах	24
1.4.2 Высокотемпературные ортофосфаты	27
1.5 Методы осаждения кальций-фосфатных покрытий	28
1.5.1 Плазменное напыление	28
1.5.2 Электрохимическое осаждение	30
1.5.3 Электрофоретическое осаждение	31
1.5.4 Биомиметическое осаждение	32
1.5.5 Микродуговое оксидирование	32
1.5.6 Высокочастотное магнетронное распыление	35
2 Материалы и методы	39
2.1 Подготовка образцов к напылению	39
2.1.1 Формирование покрытий	41
2.2 Методы исследования	43
2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия	43
2.2.2 Атомно-силовая микроскопия	43
2.2.3 Энергодисперсионная спектроскопия	44
2.2.4 Рентгеноструктурный анализ	44
2.2.5 Адгезионные свойства покрытий	44
2.2.6 Статистический анализ	45
3 Результаты и обсуждение	46
3.1 Толщина и скорость осаждения покрытий	46
3.2 Морфология покрытий	48

3.3 Элементный состав покрытий.....	49
3.4 Фазовый состав покрытий	50
3.5 Нанотвердость и модуль Юнга покрытий	51
3.6 Адгезия покрытий.....	52
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	55
4.1 Введение.....	55
4.1.1 Анализ конкурентных технических решений.....	55
4.1.2 Тенденции развития и сегментация мирового рынка изделий из биоматериалов	57
4.1.3 Потенциальные потребители результатов исследования	59
4.1.4 SWOT-анализ	59
4.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования.....	61
4.2 Планирование научно-исследовательских работ.....	62
4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования.....	62
4.2.2 Организационная структура проекта	62
4.2.3 Определение трудоемкости выполнения работ.....	63
4.2.4 Разработка графика проведения исследования	64
4.3 Бюджет научного исследования.....	68
4.3.1 Затраты на расходные материалы.....	69
4.3.2 Основная заработная плата	69
4.3.3 Накладные расходы	72
4.3.4 Определение ресурсоэффективности исследования.....	73
5 Социальная ответственность	77
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности...78	
5.1.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства.	79
5.1.2 Организация рабочего места оператора ЭВМ.....	79
5.2..... Производственная безопасность	81

5.2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	82
5.2.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на ПЭВМ и установке «Катод–1М».....	82
5.2.3 Пожарная и взрывная безопасность.....	85
5.2.4 Организационные мероприятия обеспечения безопасности	86
5.2.5 Требования безопасности при работе с газовыми баллонами	87
5.3 Экологическая безопасность	88
5.4 Защита в чрезвычайных ситуациях	89
5.4.1 Электробезопасность.....	89
Заключение	92
Список использованной литературы.....	93
Приложение А	103

Введение

В последние несколько десятилетий в научном сообществе наблюдается значительный интерес к развитию биомедицинских имплантатов, обусловленный высокой потребностью общества в разработке материалов для восстановления тканей и органов человека [1].

Металлы и их сплавы нашли широкое распространение в изготовлении медицинских имплантатов ввиду своих высоких прочностных свойств [2]. Наиболее распространенными материалами, используемыми для этих целей, являются нержавеющая сталь и титан. Они характеризуются высокой механической прочностью, модулем упругости и низкой токсичностью. Существенным недостатком данного рода материалов является низкая биологическая совместимость, однако данная проблема решается путем формирования кальций-фосфатного (КФ) покрытия на поверхности имплантата. В современной медицине наблюдается высокий спрос на имплантаты для реконструктивной хирургии, в частности, на биоматериалы ортопедического назначения. Их развитие и улучшение является важной задачей для научного сообщества.

Существует множество методов осаждения КФ покрытий на поверхность металлических имплантатов: золь-гель метод, плазменное напыление, электрофорез, электрохимическое и биомиметическое осаждение, микродуговое оксидирование, высокочастотное магнетронное распыление и другие методы [3].

Одним из основных требований к покрытиям на металлических имплантатах является их высокая адгезионная прочность, поэтому в данной работе осаждение покрытий осуществлялось методом высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР). К достоинствам метода можно отнести высокую адгезионную прочность покрытия и возможность регулирования химического состава осажденных покрытий путем варьирования химического состава распыляемой мишени, атмосферы в камере, параметров

разряда [4].

Среди множества материалов, используемых для этих целей, гидроксиапатит (ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) нашел наиболее широкое распространение ввиду своей высокой биологической активности и близости материала к составу минеральной части человеческой кости. Минеральная часть человеческой кости представляет собой смесь КФ материалов с преобладанием ГАП в своем химическом составе и содержит в себе множество ионных замещений, таких как Mg^{2+} , Sr^{2+} , Si^{4+} , CO_3^{2-} , Ba^{2+} , Zn^{2+} и F-и т. д. [5,6]. В настоящее время проводится множество исследований влияния таких ионных замещений на структуру ГАП, как Sr^{2+} , F-, Zn^{2+} , Ce^{3+} и Ag^+ [5–7].

Целью данной работы является исследование влияния рабочего газа на физико-химические, механические и биологические свойства покрытий, сформированных методом высокочастотного магнетронного распыления мишеней из гидроксиапатита.

Для достижения данной цели в работе были поставлены следующие задачи:

- ✓ проанализировать литературу, посвященную методу ВЧМР и кальций – фосфатным материалам биомедицинского назначения;
- ✓ сформировать на поверхности титановых подложек кальций-фосфатные покрытия методом ВЧМР в атмосфере различных рабочих газов (Ne, Ar, Kr, Xe);
- ✓ исследовать морфологию, физико-химические, механические свойства кальций – фосфатных покрытий;
- ✓ провести анализ, полученных результатов.

1 Обзор литературы

Кальций-фосфаты (СаР) являются наиболее широко используемыми материалами для создания покрытий на металлических имплантатах из-за их биоактивных и остеокондуктивных свойств [8]. Фазовый состав, кристалличность, механические свойства кальций-фосфатных покрытий и их биологический эффект зависят от способа нанесения покрытий. Одним из перспективных и часто используемых методов нанесения биосовместимых и биоактивных покрытий на поверхность медицинских имплантатов является высокочастотное магнетронное распыление (ВЧМР) [9]. Преимущества данного метода заключаются в высокой адгезионной прочности получаемых покрытий, возможности в процессе формирования покрытий контролировать их химический состав путем изменения химического состава распыляемой мишени, типа рабочего газа, давления в камере и параметров разряда. Известно, что рабочий газ существенно влияет на свойства и скорость осаждения покрытий, образованных методом ВЧ-магнетронного распыления [10,11]. В настоящее время Ar является самым распространенным газом, используемым для ВЧМР – осаждения КФ покрытий [8].

Было показано, что добавление азота в качестве реактивного газа к Ne и Ar в процессе реактивного магнетронного распыления позволяет увеличить скорости осаждения тонких пленок углерода и нитрида углерода (CN_x). Процесс реактивного распыления в Kr, напротив, характеризуется меньшим значением скорости осаждения, чем неактивного [12]. Кроме того, тонкие CN_x -покрытия, осаждаемые в различных инертных газах, имели разную структуру. Содержание фазы рутила заметно уменьшилось, а содержание фазы анатаза в осажденном покрытии диоксида титана (TiO_2), сформированным методом ВЧМР, увеличивалось с увеличением атомной массы распыляемого газа [13]. Авторы [14] показали, что размер, ориентация кристаллитов и оптические свойства нанокристаллического покрытия Cu_2O могут контролироваться подбором рабочего газа. Влияние рабочего газа (Ne,

Ar и Kr) на свойства плазмы и покрытий из серебра, осажденных методом ВЧМР, было изучено в [15]. Покрытия, осажденные в Ne, характеризовались меньшей шероховатостью, чем покрытия, осажденные в других газах. Однако в научной литературе нет информации о распылении мишени из гидроксиапатита в атмосфере различных рабочих газов и влиянии различных рабочих газов на свойства осаждаемых КФ покрытий.

В данной работе впервые исследовано влияние рабочего газа (Ne, Ar, Kr и Xe) на скорость осаждения КФ покрытий, образованных ВЧ-магнетронным распылением мишени из гидроксиапатита (ГАП), исследованы их физико-химические, механические и биологические свойства.

1.1 Титановые имплантаты

На протяжении многих лет биомедицинские устройства на основе титана занимают перспективное место в современном обществе. Титан и его сплавы мало ионизируются в биологических средах, а продукты коррозии нетоксичны. В работе использовали сплав ВТ6 (Ti-6Al-4V). Титан является одним из лучших материалов имплантатов для ортопедии, стоматологии. Титан обладает необходимыми свойствами, такими как высокая механическая прочность, высокая коррозионная стойкость, твердость и модуль упругости, низкая токсичность [16,17]. Однако поверхность титановых имплантатов характеризуется относительно низкой биоактивностью и остеоинтеграцией, что приводит к низкому росту костной ткани [18]. Повышение остеоинтеграции титановых имплантатов может быть достигнуто путем нанесения биоактивных керамических покрытий, таких как различные фосфаты кальция [19].

Не существует универсального способа формирования покрытий, удовлетворяющего всем возможным требованиям к имплантатам. Выбор

способа осаждения и материала покрытия обусловлен местом расположения дефекта костной ткани и индивидуальными особенностями пациента.

Перед нанесением КФ покрытий, поверхность титановых имплантатов подвергается механической обработке. Обычно производится шлифовка частицами Al_2O_3 . Данная обработка предусматривает обдувку частицами размером 100-200 нм в потоке воздуха. Следовательно, это ведет к увеличению шероховатости поверхности до $R_a=2-5$ мкм. Тем самым, высокая шероховатость поверхности обеспечивает лучшее нанесение покрытия на имплантат. Кроме того, изменение шероховатости поверхности показало свою эффективность в направлении дифференциации мезенхимальных стволовых клеток в сторону остеобластов и улучшении показателя контакта кость-имплантат [20]. Обычно, зубные имплантаты обрабатывают абразивом в потоке воздуха и подвергают воздействию сильных кислот с целью получения на их поверхности микроскопических углублений [21]. Однако при обработке алюминиевой стружкой частицы абразива остаются на поверхности имплантата и частицы алюминия могут влиять на остеоинтеграцию имплантата. Чтобы избежать этого, рекомендуется использовать частицы двухфазного фосфата кальция. Так, показано, что титановые имплантаты, обработанные частицами двухфазного фосфата кальция в потоке сжатого воздуха, обеспечили высокую среднюю шероховатость поверхности, при этом не содержащей посторонних частиц после обработки кислотами. Исследования, проведенные как *in vitro*, так и *in vivo*, показали, что поверхности, обработанные таким образом, улучшают раннее дифференцирование остеобластов и прорастание костной ткани по сравнению с гладкими поверхностями и поверхностями, обработанными алюминиевыми частицами. Обработка при высокой температуре растворами щелочей также улучшает осаждение КФ *in vitro* из жидкости, имитирующей телесную (SBF – simulated body fluid), а также прорастание костной ткани. Группой Kukuho титановые имплантаты были обработаны 5 М раствором КОН или NaOH при 60 °С в течение 24 часов с целью получения геля

титанатов, в дальнейшем стабилизируемого при 500 °С [22–24]. Данной группой разработан SBF, представляющий собой раствор электролитов с концентрациями ионов, равными концентрациям в плазме крови человека, с целью воспроизведения взаимодействий с физиологическими жидкостями. Также, *in vivo* изучено связывание данных имплантатов с костью [25].

1.2 Фосфаты кальция

Фосфаты кальция являются классом неорганических минералов твердых тканей, таких как кости и зубы. Благодаря своему сходству с природной костью, фосфаты кальция являются биологически совместимыми и биоразлагаемыми материалами, которые нашли многочисленные применения в зубных и ортопедических имплантатах и инженерии костной ткани. В форме наночастиц, наночастицы фосфатов кальция можно также использовать как эффективные средства доставки для переноса таких терапевтических агентов как нуклеиновые кислоты, лекарства, протеины и ферменты в клетки опухоли. Покрытия из фосфатов кальция на поверхности имплантата обладают биоактивными свойствами, что обеспечивает долговечную связь имплантата с костью [26].

Большинство фосфатов кальция (или кальций-фосфатов (КФ)) могут быть получены методом осаждения из водных растворов, хотя некоторые из них формируются лишь под воздействием высоких температур. КФ, содержащие ионы H_2PO_4^- , такие как монокальций фосфат одноводный (МСРМ), формируются только в кислой среде. Обычно, костная ткань не содержит МСРМ, поскольку физиологические жидкости представляют собой растворы кальция и фосфат-ионов с нейтральным рН. В человеческом теле, КФ, содержащие ионы HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- , такие как октакальцийфосфат, кальций-дефицитные апатиты и карбонат-апатит, являются наиболее устойчивыми и нерастворимыми фазами. Костная ткань представляет собой минерализованный внеклеточный матрикс, вырабатываемый остеобластами.

В процессе минерализации костей волокна коллагена выступают в качестве основы для зародышеобразования и кристаллизации карбонат-апатита, осаждающегося из физиологических жидкостей [27].

Костная ткань – это уникальный по составу и свойствам биогенный материал на основе ультрадисперсного минерала – карбонат содержащего нестехиометрического гидроксиапатита: $\text{Ca}_{10-x-y/2}(\text{HPO}_4)_x(\text{CO}_3)_y(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{OH})_{2-x}$ и белка коллагена [28]. Степень кристалличности и состав минеральной части кости может сильно изменяться с возрастом и при различных состояниях костей. Кристаллы костных минералов содержат карбонат и фосфат-ионы, не входящие в состав апатита, и динамически замещаются на ионы, содержащиеся в жидкостях организма [29].

1.3 Биоактивность и биосовместимость кальций-фосфатных покрытий

Биоактивность материалов является наиболее значимым фактором при взаимодействии с биосредой. На поверхности кальций-фосфатных покрытий адсорбируется тонкий слой аморфных белковых структур, через который обеспечивается физико-химическая связь материала со средой. В процессе использования имплантатов с КФ покрытием в биосреде происходит ионизация атомов биоактивного материала и диффузия образовавшихся ионов в аморфный слой.

КФ материалы, используемые в качестве мишеней для осаждения покрытий для имплантатов: ГАП, β -трикальцийфосфат (β -ТСР), аморфные кальций-фосфаты (АСР) и бифазный кальций-фосфат (ВСР), представляющий из себя смесь ГАП и β -ТСР в том или ином соотношении и другие КФ материалы. Все перечисленные покрытия обладают химическим составом, близким к человеческому кости, и обеспечивают улучшенную биосовместимость имплантата с организмом [3,30,31]. Все покрытия характеризуется разными химическими свойствами, а именно

растворимостью, кристалличностью, стехиометрией (соотношение Ca/P) и т.д. Ввиду различий химических свойств материалов, они обладают различными остеоиндуктивными свойствами, механизм этих взаимосвязей является предметом большинства исследований [32].

Конечной целью любой операции по установке имплантата является не только восстановление функциональных свойств замещаемых тканей, но и интеграция имплантата в организм человека. Успешность интеграции имплантата напрямую связана с его биологической совместимостью [33]. «Биосовместимость – способность материала вызывать соответствующий ответ в конкретном приложении». Кроме того, такое определение биосовместимости, явно указывает, что все биоматериалы вызывают ответную реакцию биосистемы. Это очень важно, поскольку большинство материалов вызывают специфическую и довольно активную реакцию организма на чужеродный материал, которая может иметь место на разных этапах: например, взаимодействие между кровью и материалом, острое воспаление, реакция чужеродного тела, образование фиброзной капсулы или хроническое воспаление.

Необходимо подчеркнуть, что биосовместимость – это показатель того, насколько успешно биоматериал удовлетворяет различным техническим требованиям для различных биомедицинских применений. То есть, нет ни одного материала, который является биологически совместимым во всех приложениях. На сегодняшний день основная техническая проблема синтеза биоматериалов заключается именно в создании материалов, которые являются биологически совместимыми.

Следует различать понятие биосовместимость *in vivo* и *in vitro*. Под биосовместимостью *in vivo* принято понимать отсутствие негативной реакции организма на контакт с имплантатом, а именно отсутствие распространения инфекции; местной воспалительной реакции; токсического, аллергического или канцерогенного воздействия на организм [33]. Биосовместимость *in vitro* подразумевает клеточную адгезию и

жизнеспособность клеток в лабораторных условиях. Биологические исследования *in vitro* частично моделируют условия, в которых имплантат будет находиться внутри организма, и дают представление о клеточной реакции на инородный материал *in vivo* [34–36].

В научной литературе оценка свойств поверхности покрытия имплантата производится по следующим параметрам: толщина покрытия, его фазовый состав, кристалличность, соотношение Ca/P, микроструктура, шероховатость поверхности, пористость, тип имплантата и текстура поверхности, которые влияют на результирующие механические свойства имплантата, такие как адгезионная прочность, прочность на разрыв и на сдвиг, модуль упругости, остаточная деформация и усталостная долговечность [34,35,37]. Изменяя эти параметры, можно формировать покрытия с различной биологической активностью и долговечностью. Тонкопленочные КФ покрытия для реконструкции костных дефектов должны обладать следующими параметрами [34]:

- биосовместимость – способность материала индуцировать соответствующий ответ хозяина в конкретном приложении;
- биоактивность – способность материала взаимодействовать с окружающей костью и мягкими тканями;
- превалирующая кристаллическая фаза для недопущения быстрого растворения покрытия в телесной жидкости;
- наличие аморфной фазы для ранней остеоинтеграции без потери стабильности покрытия;
- запрограммированное растворение покрытия для стимулирования процесса заживления;
- элементный состав покрытия должен соответствовать минеральной части кости;
- морфология поверхности должна способствовать закреплению и дифференциации остеобластов, а также врастанию костной ткани;

– хорошая адгезия должна предотвращать разлом при механической нагрузке;

– должна быть предусмотрена возможность закладки веществ, являющимися факторами роста, и их высвобождения в нужное время и нужное место.

Также существует целый ряд параметров, по которым производится подбор КФ материала, обусловленный особенностями метода нанесения. Основным же технологическим параметром является скорость осаждения покрытий. В научной статье коллектива под руководством Ozeki приведено сравнение скоростей осаждения покрытий на основе тетракальцийфосфата (ТТСП), ГАП, β -ТСП, β -кальцийпирофосфата (β -СПР) и β -кальцийметафосфата (β -СМР) [38]. Все покрытия были осаждены при одних технологических условиях, и было установлено, что скорости осаждения покрытий расположены в следующем порядке: ТТСП \approx β -СМР > β -ТСП > β -СПР \approx ГАП. Авторы пришли к выводу, что скорость осаждения зависит от растворимости мишеней. Растворимость групп в порядке убывания была следующей: ТТСП \approx β -СМР > β -ТСП > β -СПР > ГАП.

1.4 Биосовместимые материалы на основе ортофосфатов кальция

Предотвращение коррозии в биоматериалах стало особенно важным для преодоления воспалительных и аллергических реакций, вызванных имплантацией биоматериалов в организм человека. При контакте с жидкими средами, такими как кровотоки и ткани организма, большинство металлических имплантатов сильно корродируют. Биосовместимые имплантаты, как правило, состоят из металлической подложки с биосовместимым материалом поверх нее.

Ортофосфаты кальция обладают заметной биоактивностью благодаря химическому сходству с биологическим апатитом из кальцифицированных

тканей. В минерализованных тканях высокоупорядоченные структуры происходят из организованных сборок биомакромолекул и неорганических наночастиц. Они обладают низкокачественными механическими свойствам. Главным фактором, лимитирующим применение ортофосфатов кальция для медицинских изделий, является их хрупкость. Ортофосфаты в биомедицине используются как наполнители или покрытия на имплантатах. Пористая керамика с размером пор более 100 мкм, нужны для образования новых сосудов (васкуляризация) и колонизации остеообластов характеризуется.

1.4.1 Ортофосфаты кальция, полученные в водных растворах

Методику синтеза фосфатов кальция в растворах можно разделить на две группы: осаждение и гидролиз (часто называемые гидротермальными методиками). К синтезированным при невысоких температурах без примесной обработки низкотемпературным ортофосфатам можно отнести: моногидрат монокальцийфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; безводный дигидратдикальцийфосфата CaHPO_4 ; октокальцийфосфат $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_65\text{H}_2\text{O}$; аморфный кальций-фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($p=3,0-4,5$); осажденный нестехиометрический гидроксипатит (нГАП) $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ и дигидратдикальцийфосфата $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Основной спецификой системы является равновесность твёрдой фазы с кислыми растворами.

ГАП($(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6)\text{OH}_2$) – наиболее часто используемое вещество из всех КФ материалов для создания биоактивных покрытий ввиду наибольшей близости к материалу человеческой кости [39]. ГАП обладает наибольшей стабильностью и наименьшей растворимостью ($K_{sp} \sim 2,9 \times 10^{-58}$) среди всех КФ [32,40,41]. Значение pH находится в диапазоне 3,5-9,7 [42]. Химическая чистота ГАП, используемого в медицинских целях, должна быть не менее, чем 95%, и соотношение Ca/P должно быть 1,67 [34]. Однако, степень кристалличности может колебаться от 50 до 90% (обычно около 70%) [35]. Несмотря на низкую растворимость, ГАП-покрытия могут обеспечивать

процесс зародыше образования при осаждении кристаллов (обычно насыщенных ионами кальция и фосфатами) в культуральной среде [32]. Более того, стехиометрический ГАП имеет отношение $Ca/P = 1,67$ и считается остеокондуктивным, но не остеоиндуктивным [43]. Однако эти свойства могут быть изменены с помощью ионных замещений. Например, было установлено, что анионное замещение карбоната фосфата повышает растворимость ГАП (и биоактивность [44]), в то время как замещение фторида гидроксидом повышает стабильность. Катионные замещения, также как и магниевые замещения кальция, могут производить благотворный биологический эффект.

ТСР может быть промежуточной фазой на этапах синтеза ГАП, или его предшественником (Рисунок 1) в зависимости от метода синтеза.

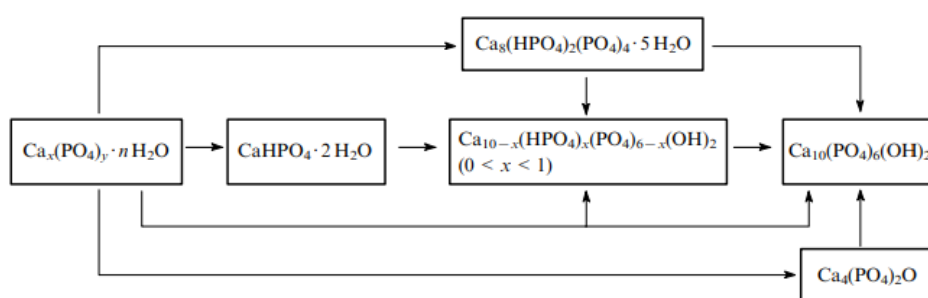


Рисунок 1 - Схема возможных путей превращения аморфного фосфата кальция ГАП.

Стехиометрический ТСР ($Ca_3(PO_4)_2$) имеет соотношение $Ca/P = 1,5$ и существует в виде двух фаз: α и β . α -ТСР и β -ТСР являются одинаковыми химическими веществами, однако имеют разные кристаллические структуры [32]. Обе фазы менее стабильны, чем ГАП, и, следовательно, более растворимы в жидких средах [41]. Из научных источников известно, что K_{sp} для α -ТСР и β -ТСР составляет порядка $10^{-25,5}$ и $10^{-28,9}$ соответственно при $25\text{ }^\circ\text{C}$. β -ТСР является как остеокондуктивным, так и остеоиндуктивным материалом. В реконструктивной медицине β -ТСР используется чаще, чем α -ТСР [53].

АСР – это семейство КФ, характеризующееся отсутствием связей дальнего порядка [45]. Они могут быть получены быстрым осаждением ионов кальция и фосфатов из водных растворов. Следовательно, соотношение Са/Р существенно ниже, чем у других КФ материалов. Кроме того, в элементном составе АСР наблюдается присутствие примесей (например, Na^+ , Cl^-) [46]. Соотношение Са/Р обычно находится в широком диапазоне между 1,15 и 1,67 в зависимости от условий синтеза, таких как рН и начальное соотношение ионов в растворе [32]. Аморфная природа вещества, низкое соотношение Са/Р, высокая концентрация ионных замещений (например, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-}) обеспечивают высокую растворимость материала. Известно, что для АСР с соотношением Са/Р = 1,5 $K_{\text{sp}} = 10^{-24,8}$. Для АСР, содержащих небольшое количество карбоксильной группы $K_{\text{sp}} = 10^{-23,9}$ [47]. При взаимодействии АСР с водной средой обычно выделяется большое количество ионов, которые перестраиваются в более стабильные структуры, такие как слабокристаллический ГАП. Что еще более важно, их способность высвобождать кальций, фосфор и другие ионы в водной среде, вносит свой вклад в остеоиндуктивность [32,46,48,49]. Однако, это быстрое высвобождение ионов из АСР может вызвать нарушения локального уровня рН и отрицательно повлиять на клеточную адгезию/пролиферацию в краткосрочной перспективе и жизнеспособность в долгосрочной перспективе [32,50]. Включение таких двухвалентных катионов, как Zn и ZrO, может снизить скорость их растворения, а включение Zn и Cu может препятствовать их превращению в ГАП [32,51–53].

Бифазный кальций-фосфат (ВСР) представляет собой семейство двухфазной керамики [54]. ВСР могут быть получены физически путем смешивания ГАП и трикальцийфосфат (ТСР) или методом спекания кальций-дефицитных апатитов при высоких температурах для получения смеси двух разных фаз [55]. Специфические химические свойства ВСР, такие как растворимость, в большинстве случаев, зависят от характеристик отдельных

фаз и их относительных количеств. Соотношения Ca/P у ВСП обычно находятся между значениями для чистого ТСП и ГАП [32].

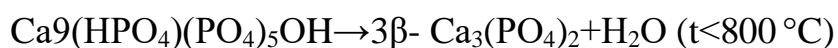
По данным целого ряда литературных источников [30,32,40,41,43,48,54,56] остеоиндуктивные свойства различных КФ материалов существенно различаются в зависимости от типа вещества. КФ материалы перечислены в порядке возрастания остеоиндуктивных свойств: ГАП, ТСП, АСП, ВСП.

В научной литературе широко обсуждается возможность использования катионных и анионных внедрений в состав кальций-фосфатных покрытий [57,58]. Наиболее распространенными замещениями в структуре кальций-фосфатов являются замещение группы OH^- на группу CO_3^{2-} (замещение А-типа), группы PO_4^{3-} на CO_3^{2-} (замещение В-типа), а также группы OH^- на Cl^- или F^- [58]. Помимо этих ионов в человеческих минерализованных тканях нередко встречаются замещения кальция на магний, стронций, цинк или марганец, а также замена фосфатов силикатами [3,59–61]. Ионные замещения могут изменять степень кристалличности и параметры решетки ГАП, изменяя, таким образом, их растворимость [60]. Кристалличность ГАП и его растворимость может изменяться добавлением различных примесей, например, карбонатов или фтора. Карбонаты сдерживают рост кристалла (тем самым увеличивая растворимость), в то время как добавление фтора увеличивает данный параметр. Следует отметить, что способность быть внедренным в кристаллическую решетку, а также влияние, которое оказывают добавки на ГАП, могут существенно отличаться в случае использования других кальций-фосфатов [58].

1.4.2 Высокотемпературные ортофосфаты

Основными высокотемпературными ортофосфатами являются монокальциевый фосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$, α -трикальцийфосфат $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -трикальцийфосфат $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, стехиометрический гидроксиапатит

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. ГАП и β -ТКФ – широко используются для создания биорезорбируемых керамик и покрытий. α -ТКФ в основном использует только в костных цементах. Однофазный трикальциевый фосфат можно получить в процессе твердофазного синтеза при высокотемпературном отжиге выше 800°C [36, 37]:



Поверхность имплантата, содержащая искусственный ГАП, обладает лучшими связующими свойствами, чем поверхность без ГАП. Однако он хрупкий и имеет плохие механические свойства по сравнению с металлами. Для применения имплантатов ГАП обычно наносится в качестве поверхностного покрытия на металлическую поверхность, чтобы сочетать ее превосходную биосовместимость с превосходными механическими свойствами металлов. Сообщается о ряде методов синтеза покрытий ГАП на металлических подложках, в первую очередь с целью повышения osteoconductive имплантатов, взаимодействующих с костной тканью.

1.5 Методы осаждения кальций-фосфатных покрытий

1.5.1 Плазменное напыление

Покрытия, нанесенные с помощью плазмы (в основном, ГАП), используются в ортопедии для фиксации нецементированных протезов голени и колени к скелету. Во многих исследованиях продемонстрировано, что данные покрытия позволяют улучшить раннюю интеграцию костной ткани на имплантате [62]. Закрепление имплантата в костной ткани происходит быстрее с КФ покрытием, чем без него. Также показано, что КФ покрытия увеличивают шанс успеха при долгосрочном вживлении по сравнению с непокрытыми титановыми имплантатами. Данный показатель обеспечивается за счет остеоинтеграции, ускоренной на ранних этапах [63–65]. Распыление атмосферной плазмой является наиболее распространенным

методом нанесения ГАП покрытий на титановые имплантаты. Данный метод заключается в помещении частиц ГАП в высокотемпературный поток плазмы. Частицы ГАП частично плавятся и наносятся на поверхность имплантата, где они снова переходят в твердое состояние и образуют покрытие. Данный метод имеет высокую эффективность, поскольку КФ покрытие толщиной 50-100 мкм может быть получено в течение нескольких минут. Однако высокая температура плазмы ведет к дегидратации и разрушению ГАП. Дегидратация ГАП ведет к образованию оксиапатита и оксигидроксиапатита [66]. Продуктами термического разложения гидроксиапатита являются различные фазы, включая оксид кальция, трикальцийфосфат, тетракальцийфосфат и аморфный кальций фосфат. В момент контакта с поверхностью титанового имплантата частица ГАП представляет собой твердое ядро и охлажденную оболочку. Быстрое охлаждение ведет к сохранению высокотемпературных фаз КФ в ядре, в то время как оболочка, в основном, состоит из аморфной фазы. Фракции гидроксиапатита, оксигидроксиапатита, оксиапатита, трикальций фосфата, тетракальцийфосфата и аморфного кальций фосфата в напыленных покрытиях являются наиболее важным фактором, который определяет биологический ответ на имплантат. Гетерогенностью КФ покрытий объясняется их различная растворимость в экспериментах *in vivo*. С учетом высокой растворимости аморфной фазы, кристаллические частицы ГАП могут попадать в синовиальную жидкость суставов, приводя к воспалению, или отслаиванию покрытия от имплантата. Отслаивание покрытия было описано в стоматологии, в особенности – в тех случаях, когда малый размер имплантата приводил к малой эффективности плазменного напыления. Также отслаивание наблюдалось при имплантации в плотные костные ткани. В связи с перечисленными выше причинами, плазменное напыление крайне редко применяется в изготовлении имплантатов для стоматологии. Еще одним недостатком данного метода является невозможность нанесения перспективных КФ, таких как октакальций фосфат, и кальций-дефицитный

гидроксиапатит. Высокая температура плазмы делает невозможным включение биологических агентов (таких, как антибиотики) с целью предотвращения послеоперационных инфекций, или факторов роста для стимуляции заживления костной ткани. Плазменное распыление также не осуществимо в случае имплантатов, чувствительных к температуре (например, изготовленных из полимеров). В конце концов, на пористых поверхностях металлических имплантатов получают неравномерные покрытия. Поэтому ведется активный поиск альтернативных методов нанесения КФ покрытий на металлические имплантаты. Одним из наиболее перспективных из них является нанесение КФ покрытий из насыщенных растворов при комнатной температуре.

1.5.2 Электрохимическое осаждение

По сравнению с другими методами, метод электрохимического осаждения является наилучшим для КФ покрытий и обладает следующими преимуществами, такими как низкая стоимость, простота выполнения, низкая температура и быстрое осаждение. Кроме того, данный метод позволяет получать равномерные покрытия на объектах неправильной формы. Толщину, химический состав и морфологию КФ покрытий можно хорошо контролировать варьируя соответствующие параметры процесса электроосаждения [67–69]. Тем не менее, традиционный метод электрохимического осаждения на постоянном токе может привести к образованию рыхлых, пористых покрытий [70,71].

Используемое для проведения данного технологического процесса оборудование не отличается сложностью и представляет собой два электрода (катод и анод), погруженные в электролит. Масса осаждаемого на катоде материала и параметры процесса подчиняются первому и второму законам электролиза, а именно, масса осаждаемого вещества пропорциональна количеству проходящего через раствор электричества; масса вещества,

осаждаемого из раствора, пропорциональна электрохимическому эквиваленту E . Электрохимическое осаждение покрытий имеет сходство с ионно-плазменным напылением, поскольку электролит и плазма, по своей сути, являются квазинейтральной смесью ионов, электронов и нейтральных атомов.

1.5.3 Электрофоретическое осаждение

Интерес к электрофоретическому осаждению для биомедицинских применений возникает по ряду причин, из-за возможности осаждения стехиометрических, высоких компонентов. Однако высокие температуры во время последующей обработки (например, обжига) для повышения адгезии таких покрытий могут ухудшить их свойства и свойства подложки. В предыдущих исследованиях электрофоретического осаждения ГАП в качестве суспензионной среды использовались различные органические жидкости (а не вода), поскольку осаждение в воде часто сопровождается значительным выделением газа, что прерывает перенос взвешенных частиц очищенные компоненты [72–74]. Обнаружено, что водный электролит, содержащий небольшое количество органического растворителя, в сочетании с процессом МДО обработки может быть успешно использован для получения покрытий с высокой адгезией.

Электрофоретическое осаждение используется для создания однородных покрытий. Толщина покрытий может регулироваться путем изменения напряженности электрического поля и времени процесса осаждения. Осаждаемые покрытия подвергаются спеканию при температуре 850–950 °С в высоком вакууме (порядка 10^{-6} - 10^{-7} торр). Подобные КФ покрытия представляют собой многофазную структуру. Следует отметить, что фосфор способен диффундировать в металлическую основу, вступая в различные соединения с металлами [75].

1.5.4 Биомиметическое осаждение

Биомиметическое осаждение представляет собой образование биологически активного слоя Косте подобного апатита на металлической поверхности погружением в имитированную телесную жидкость (ИТЖ) на несколько суток при температуре 37 °С [18]. Существуют технологии ускоренного биомиметического осаждения с использованием пятикратной концентрации метастабильных растворов ИТЖ после пресыщения их углекислым газом [76] либо при растворении в них гидрокарбоната натрия [77]. В обоих процессах наблюдается увеличение рН раствора и ускоренное осаждение кристаллов биомиметического апатита на поверхности подложки за счет высвобождения газообразного CO_2 , сопровождаемого высвобождением анионов гидроксила согласно реакции $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_2$.

1.5.5 Микродуговое оксидирование

Метод МДО, также называемое плазменным электролитическим оксидированием (ПЭО) или анодно-искровое оксидирование (АИО), представляет собой процесс анодного окисления с высоким напряжением плазмы, который широко используется для модифицирования поверхности металлов вентильной группы [78,79]. Металлы вентильной группы такие как алюминий, тантал, ниобий, титан и цирконий, могут образовывать аддитивные, электроизолирующие анодные оксидные пленки после анодирования [80].

Микродуговое оксидирование можно описать как комбинацию электрохимического оксидирования, химической реакции и термодиффузии плазмы в электролите [81]. Во время процесса МДО образец погружают в водную ванну с электролитом, которая содержит в виде растворенных солей (например, силикаты, фосфаты и кальциевые соли) [82].

Металлы вентильной группы (например, Al, Ti и Mg) служат в качестве анодов, а пластины из нержавеющей стали используются в качестве катодов в ванне с электролитом. В качестве ванны служит емкость из нержавеющей стали с водяным охлаждением. Обработка методом МДО обычно проводится в течение 5-180 мин при плотности тока от 500 до 2000 А·м⁻² и напряжении до 1000 В [83]. На Рисунке 2 показано схематическое представление установки МДО [84].

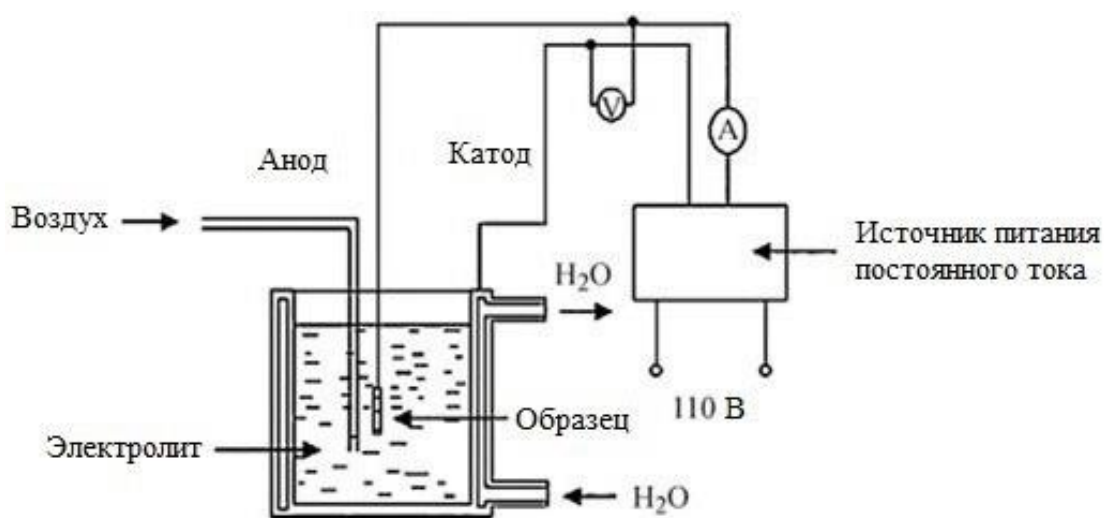


Рисунок 2 – Схематическое изображение установки микродугового оксидирования [84].

Внешний вид разряда и интенсивность излучения плазмы варьируются в процессе нанесения покрытия. Детальный механизм процесса МДО еще не выявлен; однако большинство исследователей согласны с тем, что в течение каждого периода переменного тока происходит несколько основных этапов [85,86]:

Этап I. Напряжение быстро и линейно увеличивается со временем до напряжения пробоя. На поверхности образца можно наблюдать некоторые крошечные пузырьки кислорода и слой оксида, соответствующий традиционной стадии анодирования (см. Рисунок 3а).

Этап II. Когда приложенное напряжение превышает определенное критическое значение, происходит диэлектрический пробой, приводящий к образованию искровых разрядов. На этом этапе ток течет только в областях

пробоя, что приводит к локальному утолщению оксидного покрытия. Новое сформированное покрытие может восстановить сопротивление текущему потоку, в то время как другие области, где сопротивление меньше, подвержены разрушению. На этом этапе, одновременно с пронзительным звуком, количество маленьких белых искр распределяется случайным образом и быстро перемещается по всей поверхности анода (см. Рисунок 3b).

Этап III. Непрерывное образование и разрушение оксидной пленки приводит к флуктуации потенциала ячейки. Газификация, как вентиляемых металлов, так и электролита способствует образованию керамического оксидного покрытия. Пробой покрытия происходит в месте растущей оксидной пленки. С увеличением времени обработки вспышки разряда увеличиваются, а их цвет варьируется от белого до оранжевого или красного. В этой области микродуги превращаются в мощные дуги (см. Рисунок 3c).

Этап IV. Сильное искрообразование и выброс газа инициируют образование пор большого размера и термическое растрескивание пленки. Наряду с исчезновением искр и пузырьков газа, напряжение быстро уменьшается, что означает конец процесса МДО (см. Рисунок 3d). Сформированное МДО покрытие представляет собой двухслойную систему: барьерный внутренний слой и пористый наружный слой с многочисленными пустотами [87]. Толщина покрытия колеблется от 1 до 100 мкм [88].

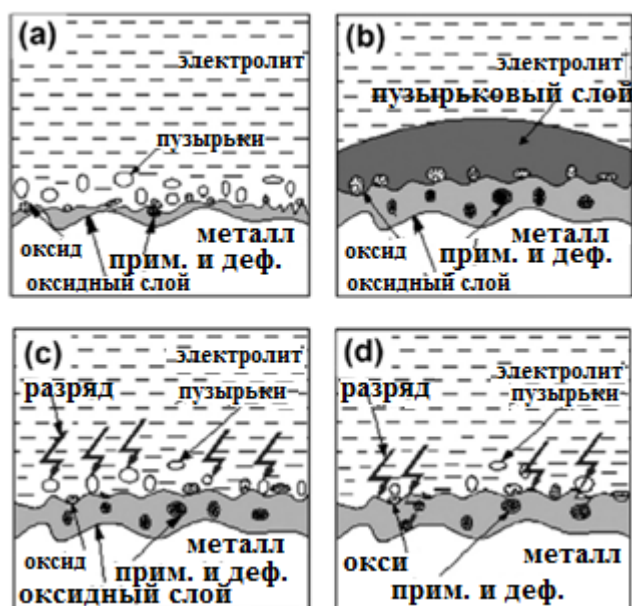


Рисунок 3 – Схематическое изображение разряда плазмы на разных этапах процесса МДО.

(a) Этап I, (b) этап II, (c) этап III и (d) этап IV[78].

Следует отметить, что концентрация и состав электролитов существенно влияют на морфологию, пористость, толщину, коррозионную стойкость и биосовместимость МДО покрытий. Следовательно, необходимо правильно подобрать состав и концентрацию электролита, чтобы можно было ускорить быструю пассивацию металла и легко достичь напряжения искрения [89].

1.5.6 Высокочастотное магнетронное распыление

Высокочастотное магнетронное распыление (ВЧМР) среди прочих методов магнетронного распыления следует выделить отдельно. ВЧМР отличается от обычного магнетронного тем, что в обычной магнетронной распылительной системе между анодом и катодом напряжение постоянно.

Магнетронная система на постоянном токе обеспечивает возможность распыления проводников и полупроводников, но при попытке распыления диэлектрического материала положительный заряд начнет скапливаться на

поверхности мишени. Его наличие препятствует ионной бомбардировке мишени ионами рабочего газа, что приводит к быстрой остановке процесса. Подача переменного высокочастотного напряжения решает данную проблему. При подаче отрицательного потенциала на мишень будет наблюдаться ионная бомбардировка с накоплением положительного заряда на ее поверхности. Подача положительного потенциала приводит к нейтрализации поверхностного заряда потоком электронов.

Результатом процесса магнетронного распыления является поток распыленных частиц: атомов, ионов, радикалов и молекул. Этот поток летит в сторону подложки и оседает на ней. Осажденные частицы обладают малой массой и постоянно мигрируют по поверхности подложки. Мигрирующие частицы сталкиваются и формируют более критическое ядро. Критическое ядро – это кластер атомов, который становится стабильным и неподвижным при добавлении еще одного атома. Эти ядра растут за счет захвата атомов и становятся «островками», и, наконец, при достижении определенного размера они касаются друг друга. Рост тонких пленок начинается с зарождения маленьких островков, которые разрастаются и с течением времени превращаются в сплошное покрытие. На рост пленки влияет множество факторов, а именно свойства осаждаемого материала (энергия активации), энергия частицы, температура подложки и поток частиц. Энергия частиц и их поток, в свою очередь, зависят от параметров распыления. Таким образом, можно сделать вывод, что скорость осаждения покрытий напрямую зависит от свойств материала распыляемой мишени и параметров процесса распыления.

Технология ВЧМР проигрывает в эффективности другим магнетронным распылительным системам, однако, следует отметить, что при увеличении частоты эффективность процесса возрастает. Наиболее оптимальной частотой является ~ 10 МГц, только частоты 5,28 и 13,56 МГц нашли применение на практике. Этот факт обусловлен тем, что высокие частоты (от 1 до 100 МГц) нашли свое применение в радиоаппаратуре. Для

исключения радиопомех было выделено несколько узких частотных интервалов для использования мощных лабораторных промышленных установок. Частота 13,56 МГц является наиболее распространенной для установок ВЧМР.

Меньшая по сравнению с ионами масса электрона объясняет явление повышения эффективности при возрастании частоты работы установки. Меньшая масса заряженной частицы обуславливает ее большее ускорение в электрическом поле. Долетевшие до поверхности мишени электроны нейтрализуют положительный поверхностный заряд и приводят к образованию отрицательного. Отрицательный же поверхностный заряд дополнительно ускоряет положительные ионы рабочего газа за счет кулоновского взаимодействия и, тем самым, повышает эффективность ионной бомбардировки.

Метод ВЧМР дает возможность осаждать покрытия на многих разновидностях подложек. Он является универсальным не только в контексте выбора материала мишени, но и подложки, что дает ему существенное конкурентное преимущество по сравнению с другими методами. В процессе осаждения покрытия подложка не подвергается агрессивному термическому, химическому и другим видам воздействия. Относительно низкая температура нагрева делает возможным использование полимерных материалов [90] в качестве подложки, которые, как известно, не выдерживают высоких температур. Отсутствие ограничений в выборе подложек дает методу ВЧМР серьезное конкурентное преимущество перед другими видами.

Основным недостатком метода ВЧМР является низкая скорость напыления, в то время как дуговое напыление, напротив, обеспечивает высокую эффективность процесса. Оба этих способа позволяют производить распыление широкого спектра материалов, в том числе и диэлектрических. Комбинируя ВЧМР и плазменное напыление, можно производить напыление КФ покрытий с высокой эффективностью. Планарная DC магнетронная

система позволит напылять промежуточные слои для повышения адгезии КФ покрытий, а также внедрения в их состав легирующих примесей.

2 Материалы и методы

2.1 Подготовка образцов к напылению

Рельеф поверхности имплантата оказывает существенное влияние на морфологию, прочностные свойства и смачиваемость осаждаемых покрытий. Перед нанесением кальций-фосфатных покрытий титановые подложки подвергались предварительной шлифовке и полировке.

В настоящей работе шлифовка и полировка образцов осуществлялась на установке «UNIPOL – 802» (MTI, США).

Технические параметры установки:

Максимальная скорость вращения шлифовального/полировального диска – 250 об/мин;

Плоскопараллельность образцов – $< 2,5$ мкм/дюйм²;

Точность вращения вала – < 5 мкм.

В процессе проведения шлифовально-полировальных работ были отработаны оптимальные (время, качество поверхности) режимы подготовки поверхности титановых образцов.

Алгоритм проведения шлифовально-полировальных работ:

- Установка шайбы на нагретую электрическую плиту;
- Обезжиривание шайбы и образцов с помощью этилового спирта;
- Смазывание воском поверхности шайбы в месте установки образца;
- Фиксация образцов на поверхности шайбы;
- Удаление шайбы с образцами с плиты;
- Охлаждение шайбы с образцами в течение 15 минут;
- Установка шлифовального диска на шлифовально-полировальную машину;
- Смазка поверхности шлифовального диска алмазной пастой с дисперсностью частиц 60/40;
- Установка шайбы с образцами на шлифовальный диск;

- Шлифовка образцов со скоростью вращения диска 250 об/мин в течение 30 минут;
- Очистка поверхности шайбы и образцов от алмазной пасты этиловым спиртом;
- Установка полировального диска на шлифовально-полировальную машину;
- Приклеивание полировального полотна на поверхность диска;
- Смазка поверхности полотна алмазной пастой с дисперсностью частиц 3/2;
- Полировка образцов со скоростью вращения диска 250 об/мин в течение 1 час 30 минут;
- Очистка поверхности шайбы и образцов от алмазной пасты этиловым спиртом;
- Установка шайбы с образцами на нагретую электрическую плиту;
- Ожидание плавления воска в течение 15 минут для удаления образцов с поверхности шайбы;
- Удаление остатков воска и абразивных материалов с поверхности образцов;
- Троекратное кипячение образцов в этиловом спирте на водяной бане в течение 5 минут с заменой спирта перед каждым циклом;
- Троекратное отмывание образцов от остатков органических растворителей в дистиллированной воде в течение 10 минут с заменой воды перед каждым циклом;
- Сушка образцов в термостате при 120 градусах Цельсия в течение 1 часа;
- Охлаждение образцов до комнатной температуры.

На рисунке 4 представлены титановые образцы ВТ6, во время полировки и шлифовки на установке «UNIPOL – 802».



Рисунок 4 - Образцы из титана VT6 в процессе механической обработки.

2.1.1 Формирование покрытий

Покрyтия осаждались на полированные титановые подложки методом высокочастотного магнетронного распыления мишеней на основе гидроксипатита (ГАП). В качестве подложек использовали диски диаметром 10 мм и толщиной 1мм из сплава Ti-6Al-4V. Формирование кальций – фосфатных покрытий на поверхности титановых подложек проводили в атмосфере Ne, Ar, Kr и Xe. Распыляемая мишень (площадь 224 см², толщиной 6 мм) была изготовлена одноосным холодным прессованием ГАП-порошка при 80 МПа с последующим отжигом на воздухе в течение 1 ч при 1100 °С. В качестве материала для изготовления мишени использовался порошок ГАП nanoXIM® ГАПр® 203 (Fluidinova, Португалия).

Формирование покрытий осуществляли с помощью универсальной магнетронной распылительной системы «Катод-1М» описанной в работе [9], оснащенной ВЧ генератором с частотой 13,56 МГц, при следующих технологических параметрах:

- предварительное давление в камере – 7×10^{-3} Па;
- рабочее давление (Ar) – 0,5 Па;

- расстояние между распыляемой мишенью и подложками – 40 мм,
- мощность разряда – 1,3 кВт;
- время формирования покрытий – 7 часов;
- Отраженная мощность ~225 Вт.
- Для формирования покрытий использовали мишень площадью 240 см².

Конфигурация мишени представлена на Рисунке 5.



Рисунок 5 - Конфигурация распыляемой мишени

Следует отметить, что распыление мишени происходит неравномерно. Соответственно, производить расчет удельной мощности относительно полной площади мишени некорректно. Также следует учитывать отраженную мощность, которая не участвует в распылении. Удельная мощность определяется отношением разности мощности разряда и отраженной мощности к площади эрозии мишени:

$$p_{уд} = \frac{P_{разр} - P_{отр}}{S_{эроз}}$$

Было установлено, что площадь поверхности мишени, подверженной эрозии, составляет ~190 см². Таким образом, удельная мощность рассчитывается как:

$$p_{уд} = \frac{1300 \text{ Вт} - 225 \text{ Вт}}{190 \text{ см}^2} = 5,66 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$$

Следует отметить, что рабочее давление составляло 0,3 Па при распылении ГАП мишени в атмосфере Ar, Kr, Xe и 0,1 Па при распылении в атмосфере Ne. Использование легких газов в процессе ВЧМР сопряжено с высокой нагрузкой на форвакуумный насос, ввиду чего диапазон возможных рабочих давлений ограничен. Температура подложки измерялась при помощи Cr-Al термопары (Эталон, Россия). Измерения температуры проводили после 1 ч с момента начала процесса распыления. Температура подложки в процессе осаждения покрытий при распылении ГАП мишени в Ne составляла $(236 \pm 5)^\circ\text{C}$, при распылении в Ar и Kr $(250 \pm 5)^\circ\text{C}$, а при распылении мишени в атмосфере Xe – $(188 \pm 5)^\circ\text{C}$.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия

Толщину покрытий и морфологию их поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM; JCM-6000) (JEOL, Япония) в условиях низкого вакуума с ускоряющим напряжением 15 кВ. Для определения толщины, покрытия наносили на образцы-свидетели из кремния.

2.2.2 Атомно-силовая микроскопия

Исследование морфологии поверхности образцов при большем увеличении и измерение их шероховатости проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием профилометра Solver-NV (НТ-МДТ, Россия), работающего в полу контактном режиме. Анализ

изображений поверхности проводили с помощью ПО Nova SPM (НТ-МДТ, Россия).

2.2.3 Энергодисперсионная спектроскопия

Элементный состав образцов определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D (FEI Company, США), оснащенная энергодисперсионным рентгеновским спектрометром JSM-5900LV (JEOL Ltd., Япония). SEM-EDX исследования проводили в низком вакууме с ускоряющим напряжением 10 кВ.

2.2.4 Рентгеноструктурный анализ

Фазовый состав образцов был изучен на XRD-6000 дифрактометре с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Анализ фазового состава проводился при помощи базы данных PDF 2, а также программы полно профильного анализа POWDER CELL 2.4.

2.2.5 Механические свойства покрытий

Модуль Юнга (E) и нанотвердость (H) покрытий были определены с помощью метода наноиндентирования на наноинденторе G200 (Agilent's Electronic Measurement, США). Исследования производили с использованием треугольной пирамиды Берковича. Каждый образец подвергался 10-кратному индентированию для статистической достоверности результата.

2.2.5 Адгезионные свойства покрытий

Адгезионные свойства покрытий характеризовались значениями критической нагрузки (L_c), при которой начиналось разрушение покрытия.

Царапание поверхности покрытий проводили с увеличением нагрузки на индентор от 0 до 500 мН (максимальная нагрузка оборудования) с постоянной скоростью 5 мкм/с. На каждом образце делали по 10 царапин. Длина царапин составляла 300 мкм. Разрушение покрытий после скрэтч-теста изучали методом СЭМ.

2.2.6 Статистический анализ

Статистический анализ данных проводили с использованием программного обеспечения Statistica 7.0. (StatSoft, Талса, США). Данные представлены в виде среднего значения \pm стандартное отклонение. Достоверность отличий результатов осуществлялось с помощью U-критерия Манна-Уитни.

3 Результаты и обсуждение

3.1 Толщина и скорость осаждения покрытий

Анализ изображений поперечного сечения образцов с КФ-покрытиями, полученных с помощью СЭМ, показал, что покрытия, нанесенные в Ar и Kr, имеют примерно одинаковое значение толщины (2010 ± 80 нм и 1920 ± 30 нм, соответственно). Толщина покрытий, образованных в атмосфере Хе, составляла 1180 ± 130 нм, что было значительно ниже по сравнению с вышеуказанными покрытиями. В свою очередь, толщина покрытия, полученного в Ne (1420 ± 150 нм), была больше, чем для Хе, несмотря на более низкое рабочее давление, но меньше, чем для Ar и Kr.

На процесс распыления многокомпонентной мишени в различных газах оказывает влияние множество факторов, среди которых следует выделить пороговую энергию распыления (E_{th}). Согласно [91], уравнение (1), описывающее зависимость этого параметра от соотношения массы распыленной частицы (M_2) к массе, бомбардирующей (M_1) имеет следующий вид:

$$\frac{E_{th}}{U_s} = 1.9 + 3.8 \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{-1} + 0.134 \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1.24} \quad (1)$$

Это уравнение позволяет определить E_{th} для каждой пары бомбардирующей ион/распыленная частица, при условии, что мы знаем поверхностную энергию связи (U_s) и массы частиц. Массы бомбардирующих и распыляемых частиц известны, в то время как U_s нет. Тем не менее, U_s можно рассматривать как константу при распылении мишени в различных рабочих газах, поскольку в работе была использована одна и та же ГАП-мишень. Следовательно, E_{th} является функцией M_1 и M_2 :

$$\frac{E_{th1}(M_1, M_2)/U_s}{E_{th2}(M_1, M_2)/U_s} = \frac{E_{th1}(M_1, M_2)}{E_{th2}(M_1, M_2)} \quad (2)$$

Используя это равенство, разница в пороговой энергии между группами оценивается без расчета U_s . Из уравнения (2) следует, что коэффициенты передачи энергии для Са и Р были расположены в порядке возрастания следующим образом: Хе (0,717 и 0,618), Кг (0,875 и 0,788), Не (0,891 и 0,955) и Аг (1 и 0,984). В то же время уменьшение атомной массы газа увеличивает количество энергии, передаваемой атому кислорода (0,987; 0,817; 0,538 и 0,387 для Не, Аг, Кг и Хе, соответственно), что, в свою очередь, снижает скорость образования покрытия из-за эффекта перераспыления покрытия [92,93]. Кроме того, пороговая энергия распыления кислорода также уменьшается, что увеличивает интенсивность его распыления. Подтверждением этой гипотезы является количественное содержание кислорода в покрытиях.

Другим важным фактором, влияющим на скорость осаждения покрытий, является способность бомбардирующего иона передавать энергию распыляемой частице. Коэффициент, характеризующий часть энергии, передаваемой при столкновении частиц, рассчитывается по формуле (3):

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} \quad (3)$$

В работе использовали четыре разных рабочих газа, характеризующиеся различными значениями постоянной M_1 . Таким образом, коэффициент γ зависит только от M_2 для каждого исследуемого газа.

Значение коэффициента передачи энергии от Аг к Са и к Р (1 и 0,984) выше, чем у Кг (0,875 и 0,788). Соотношение E_{th}/U_s для Са и Р в Кг (9,899 и 12,221) выше, чем в Аг (5,822 и 6,899). Эти факторы приводят к увеличению скорости осаждения этих элементов в атмосфере Аг по сравнению с осаждением в атмосфере Кг. Однако коэффициент передачи

энергии от Ar к O (0,817) больше, чем от Kr (0,538). Более того, соотношение E_{th}/U_s при распылении O в Ar (11,437) ниже, чем в Kr (21,832). Эти факторы приводят к снижению скорости осаждения этих элементов в атмосфере Ar по сравнению с распылением в атмосфере Kr.

Сочетание выше указанных факторов, а также большее сечение рассеяния распыленных частиц в Kr по сравнению с Ar, объясняет равенство толщин покрытий, полученных в этих газах.

3.2 Морфология покрытий

АСМ-анализ выявил, что поверхность титановой подложки имела гладкую поверхность со следами от шлифовки и полировки (Рисунок ба). Параметр R_a составлял $\approx 0,04$ мкм. Морфология поверхности осажденных в разных рабочих газах покрытий существенно различалась. Кроме того, размер кристаллитов покрытия увеличивался с увеличением атомной массы рабочего газа. Морфология покрытий, образованных распылением мишени ГАП в Ne характеризовалась квазиравновесными зёрнами со средней площадью $0,02$ мкм², которые образовали агломераты с площадью $0,19$ мкм².

Покрытия, нанесенные в атмосфере Ar и Kr, также имели похожие зёрна, но их площадь составляла $0,09$ мкм² и $0,43$ мкм², соответственно (Рисунок. бб - г). Похожая тенденция наблюдалась, когда тонкие пленки нанокристаллического оксида меди (Cu_2O) наносились методом ВЧ – магнетронного распыления [14]. Зерненная структура также не была выявлена в покрытиях, сформированных при распылении ГАП-мишени в Хе (Рисунок бе). Можно предположить, что покрытия аморфные. Параметр R_a был примерно одинаковым для всех покрытий и его значение, составляло $0,45 \pm 0,08$ мкм.

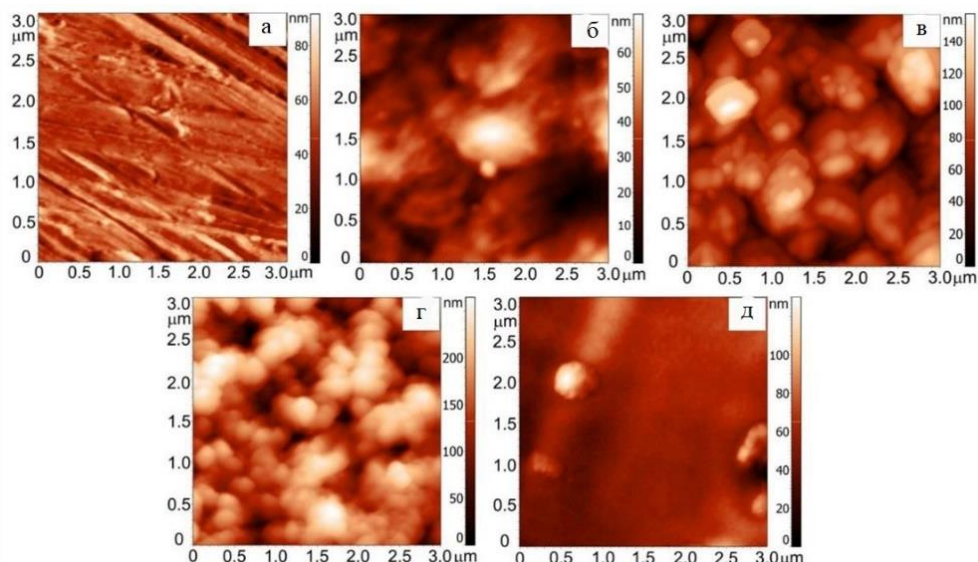


Рисунок 6 - АСМ-изображения титановой подложки (а) и покрытий, сформированных распылением ГАП мишени в атмосфере Ne (б), Ar (в), Kr (г) и Xe (д).

3.3 Элементный состав покрытий

Согласно данным EDX анализа, покрытия состоят из Ca, P и O (Таблица 1). Наличие Ti в элементном составе объясняется составом подложки. Количество Ti в покрытиях уменьшается с увеличением их толщин. Соотношение Ca/P покрытий, сформированных в атмосфере Ar и Kr, близко к соотношению Ca/P стехиометрического ГАП (1,67). Покрытия, осажденные в атмосфере Ne и Xe, имеют более высокое соотношение Ca/P по сравнению со стехиометрическим ГАП.

Таблица 1 - Элементный состав исследуемых покрытий (ат.%) и соотношение Ca/P.

Покрытие	Ca	P	O	Ti	Ca/P
ГАП(Ne)	41.42±0.24*	21.95±0.16*	35.45±0.3*	1.19±0.20*	1.89±0.02*
ГАП(Ar)	41.09±0.22	23.18±0.16	34.95±0.34	0.77±0.22	1.77±0.01
ГАП(Kr)	42.56±0.32*	23.95±0.25*	32.55±0.50*	0.93±0.14	1.78±0.01
ГАП(Xe)	44.70±1.41*	23.17±0.34	30.09±1.13*	2.13±0.68*	1.93±0.05*

*– $p < 0,05$ относительно образца с КФ-покрытием, сформированным в Ar.

3.4 Фазовый состав покрытий

Пики кристаллической фазы ГАП были обнаружены (картотека JCPDS № 09-0432) на рентгенограммах покрытий, сформированных в Ne, Ar и Kr (Рисунок 7). Присутствие небольшого количества кристаллической фазы ГАП можно объяснить относительно высокой температурой подложки. Рентгенограммы КФ-покрытий, сформированные на подложке в Xe и Ti были одинаковыми. Это указывает на то, что покрытия были полностью аморфными.

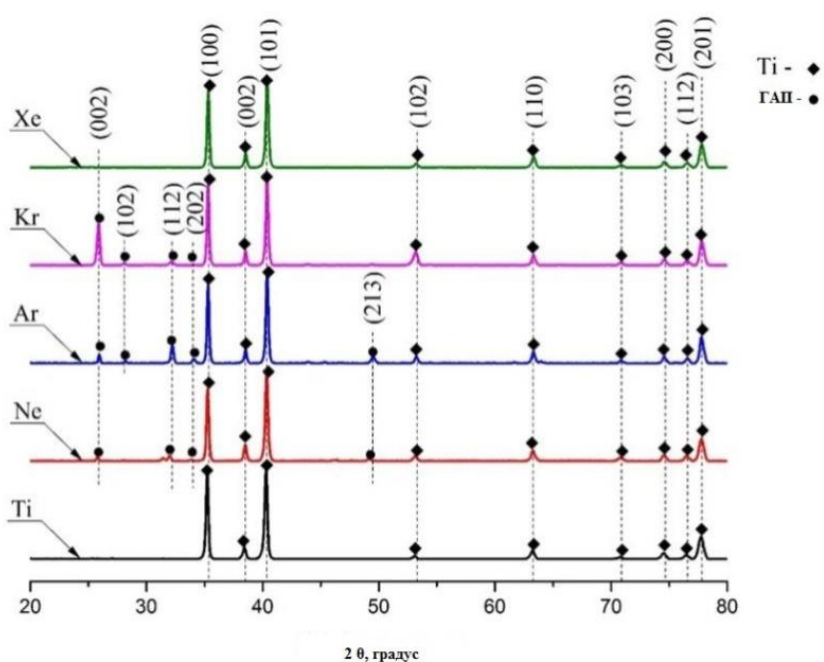


Рисунок 7 - XRD-спектры исследуемых покрытий и Ti подложки.

Чтобы оценить предпочтительную ориентацию кристаллитов в покрытиях ГАП, были определены коэффициенты текстуры (TC_{hkl}) с использованием следующего уравнения [94]:

$$TC_{hkl} = \frac{I_m(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_1^n I_m(hkl)/I_0(hkl)} \quad (4)$$

где $I_m(hkl)$ – измеренная относительная интенсивность рентгеновского излучения от плоскости (hkl) , $I_0(hkl)$ – относительная интенсивность рентгеновского излучения в соответствии с базой данных (файл карты JCPDS № 09-0432), (hkl) – индексы отражений, а n – число плоскостей отражения.

Для всех КФ покрытий (кроме сформированных в Хе) была выявлена преимущественная ориентация кристаллов с плоскостью (002), параллельной поверхности подложки. Согласно [95], плоскость (002) в кристаллах ГАП характеризуется наименьшей поверхностной энергией. В случае покрытий, сформированных в Ar, также наблюдается выраженная плоскость ориентации (102), что указывает на смешанную структуру покрытий. В работах [92,96] наблюдался рост ГАП - покрытий с преимущественной ориентацией плоскости (002). Авторы выявили изменение текстуры покрытий, осажденных распылением ГАП-мишени, когда пленки осаждались в атмосфере Ar+10%Н₂О [92]. По сравнению с [92], никаких изменений в предпочтительной текстуре покрытий, в данной работе, не наблюдалось, поскольку все покрытия КФ осаждались в инертных газах, которые не реагировали с элементами мишени.

3.5 Нанотвердость и модуль Юнга покрытий

Анализ механических свойств покрытий показал, что значения модуля Юнга и нанотвердости подложки ниже, чем у ГАП-покрытий (таблица 2). Нанотвердость покрытий, сформированных в Ne, Ar и Хе, была практически одинаковой. Аналогичная тенденция наблюдалась для модуля Юнга. В случае покрытий, сформированных в Kr, произошло значительное снижение этих параметров, а именно на 36% по твердости и на 23% по модулю Юнга. Вероятно, это было вызвано расслаиванием покрытия на границе раздела покрытие-подложка из-за плохой адгезии. Данное предположение соответствует результатам скрэтч-теста.

Таблица 2 - Механические свойства образцов.

Образцы	Е, ГПа	Н, ГПа	Лс. мН
Подложка	155±8	3,6±0,3	–
+ГАП(Ne)	207±26	12,6±3,5	238±23
+ГАП(Ar)	202±30	13±2,2	140±19
+ГАП(Kr)	160±24	8±1,8	162±25
+ГАП(Xe)	211±32	12±2,1	>500

⁺титановая подложка с КФ-покрытиями, сформированными в рабочих газах Ne, Ar, Kr и Xe.

3.6 Адгезия покрытий

На рисунке 9 представлены СЭМ-изображения царапин на поверхности исследуемых покрытий. Исследование выявило, что все покрытия, кроме сформированных в атмосфере Хе, разрушались при царапании. Ширина царапин и области отслаивания покрытий увеличивались с увеличением нагрузки на индентор и, следовательно, с увеличением глубины проникновения индентора в образец. Разрушение покрытий, сформированных в атмосфере Ne, начиналось при критической нагрузке 238±23 мН. Разрушение покрытий происходило посредством их скалывания (Рисунок 8а и б). Такой же механизм разрушения наблюдался и для покрытий, сформированных распылением ГАП мишени в атмосфере Ar, но критическая нагрузка для разрушения покрытий была самой низкой среди всех покрытий и составляла 140±19 мН. Кроме того, площадь отслаивания покрытий от подложки была больше, чем у предыдущих покрытий (рисунок 8в и г). По краям царапин на поверхности образцов, с кальций-фосфатным покрытием, сформированным в Kr, наблюдается распространение трещин и отслоение (Рисунок 8д и е). Трещины располагались в областях максимальной локальной кривизны покрытий. Разрушение покрытий начиналось при критической нагрузке 162±25 мН. На поверхности покрытий, сформированных в атмосфере Хе, не наблюдается видимого отслоения

вплоть до увеличения нагрузки 300 мН (Рисунок 8ж и з). Наблюдались только следы царапин с оттеснением материала подложки. Более того, царапание этих покрытий под нагрузкой до 500 мН не привело к отслоению покрытий. Эти результаты показали, что КФ-покрытия, сформированные в атмосфере Хе, имеют высокую адгезию к подложке.

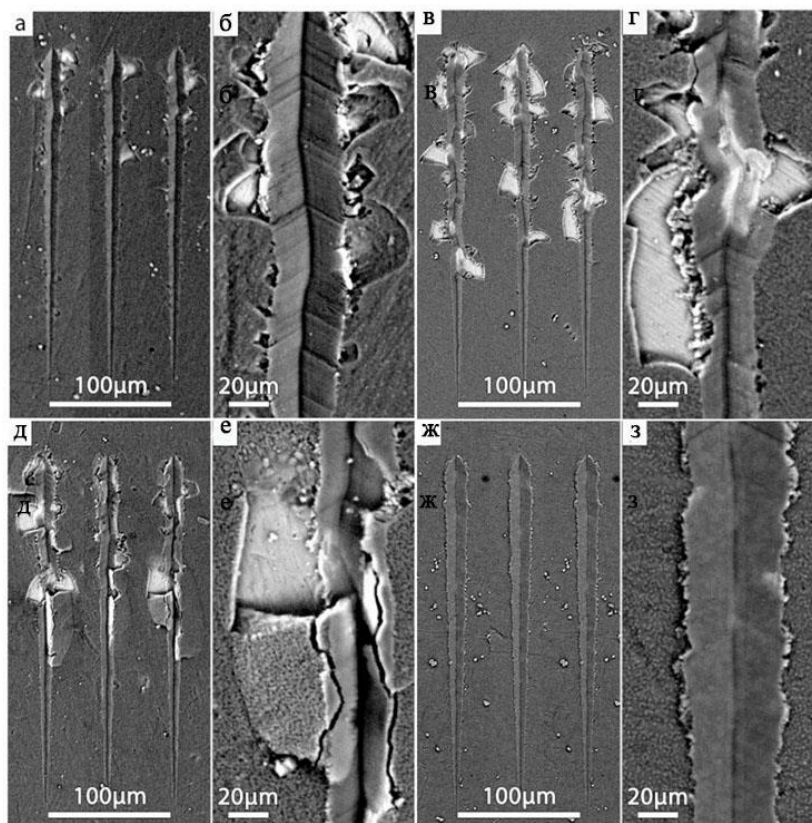


Рисунок 8 - СЭМ-изображения царапин на поверхности покрытий, сформированных распылением ГАП мишени в атмосфере Ne (а, б), Ar (в,г), Kr (д,е) и Хе (ж,з).

Высокая адгезия покрытий, сформированных в Хе к подложке может быть объяснена сильным взаимодействием на границе раздела аморфный оксид титана TiO_2 ($aTiO_2$) и аморфное покрытие ГАП ($aГАП$). В работе [97] изучалось взаимодействие между $aГАП$ и кристаллическим TiO_2 ($rTiO_2$), а также $aГАП$ и $aTiO_2$. Поскольку рутил с (110) ориентацией имеет наименьшую поверхностную энергию, он был выбран для рассмотрения. Авторы [97] рассчитали работу адгезии (W_{ad}) для различных вариантов взаимодействий $aГАП$ и $rTiO_2$ и $aTiO_2$. Было выявлено, что граница раздела

α -ГАП и α -TiO₂ характеризовалась более отрицательным значением W_{ad} и, как следствие, большей прочностью связи. Эти результаты коррелировали с расчетами интегральной передачи заряда. При взаимодействии α -ГАП и α -TiO₂ наблюдался немного больший перенос заряда между ними, чем при других видах взаимодействий. Доминирующими взаимодействиями на границе раздела были связи Ti–O и Ca – O. Второй причиной высокой адгезии покрытий, сформированных в Хе, является их толщина: Тонкие покрытия характеризуются лучшей адгезией. Такие же результаты наблюдались в работе [98], где авторы формировали КФ покрытия на наклонных Ti и Si подложках методом ВЧМР с использованием Zn-замещенного гидроксиапатита в качестве мишени. Более тонкие покрытия продемонстрировали высокую устойчивость к царапинам.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Введение

Основная цель данного раздела – оценить перспективность развития и планировать финансовую и коммерческую ценность конечного продукта, представленного в рамках исследовательской программы. Коммерческая ценность определяется не только наличием более высоких технических характеристик над конкурентными разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сможет ответить на следующие вопросы – будет ли продукт востребован на рынке, какова будет его цена, каков бюджет научного исследования, какое время будет необходимо для продвижения разработанного продукта на рынок.

Данный раздел, предусматривает рассмотрение следующих задач:

- Оценка коммерческого потенциала разработки.
- Планирование научно-исследовательской работы;
- Расчет бюджета научно-исследовательской работы;
- Определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

Цель работы: Сформировать на поверхности металлических имплантатов биоактивные кальций – фосфатные покрытия методом высокочастотного магнетронного распыления мишени из гидроксиапатита в атмосфере различных инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) и исследовать их физико-химические, механические свойства.

4.1.1 Анализ конкурентных технических решений

Во время работы в качестве конкурентного технического решения был выбран метод микродугового оксидирования. Данный метод позволяет наносить гибридные многослойные покрытия без разгерметизации камеры и

нежелательного взаимодействия подложки с воздухом. Создание многослойных покрытий производится для повышения адгезии верхнего слоя путем предварительного напыления промежуточного. Адгезия может также быть повышена путем одновременного распыления разных мишеней. Также распыление может быть использовано для создания покрытий с новыми свойствами. Как известно, каждый метод имеет свои достоинства и недостатки. При одновременном использовании разных способов распыления достоинства одного метода могут компенсировать недостатки другого, что открывает широкий простор для дальнейших исследований. Однако серьезным недостатком осаждаемых покрытий является их ломкость.

Данный анализ проводился с применением оценочной карты, приведенной в таблице 4.

Экспертная оценка производится по техническим характеристикам и экономическим показателям по 5 бальной шкале, где 1 – наиболее низкая оценка, а 5 – наиболее сильная. Общий вес всех показателей в сумме должен составлять 1.

Таблица 4 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерий оценивания	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
Технический критерий оценки ресурсо эффективности					
		Метод МДО	Метод ВЧМР	Метод МДО	Метод ВЧМР
Возможность внедрения устройства в единую систему автоматике	0,05	5	2	0,2	0,2
Удобство в эксплуатации	0,2	5	1	0,15	0,2
Простота конструкции и ремонтпригодность	0,15	2	4	0,2	0,1
Компактность	0,15	3	4	0,1	0,15
Безопасность	0,2	1	5	0,2	0,7
Экономические критерии оценки эффективности					
Цена	0,4	4	2	1,25	0,7
Предполагаемый срок эксплуатации	0,15	3	5	0,1	0,15
Затраты на ремонт	0,25	5	3	0,9	0,35
Итого		28	26	3,1	2,3

Расчет конкурентоспособности, на примере стабильности срабатывания, определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i = 0,1 \cdot 3 = 0,3$$

где K – конкурентоспособность проекта; B_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл показателя.

Проведенный анализ конкурентных технических решений показывает, что метод ВЧМР является более выгодным в плане цены, ремонтпригодности и в качестве использования.

4.1.2 Тенденции развития и сегментация мирового рынка изделий из биоматериалов

Последние два десятилетия рынок биоматериалов переживает настоящий переворот. Для сравнения, рост глобального фармацевтического рынка за 5 лет составил в среднем на 5% ежегодно. Основными факторами, стимулирующими рост рынка биоматериалов, являются:

увеличение инвестиций и грантового финансирования со стороны государственных органов по всему миру;

рост числа совместных работ, конференций и научно-исследовательских мероприятий, связанных с технологическими достижениями; разработка новых биоматериалов и все более широкое их применение в медицине;

- увеличение числа пожилых людей, которые обеспечивают основной спрос в этой области.

Факторами, сдерживающими рост рынка биоматериала, являются:

- иммунологические и воспалительные реакции;
- строгая регуляторная система (законодательная база) в этой области;

- проблема усталостного разрушения и износа используемых материалов.

Среди наиболее динамично развивающихся сегментов данного рынка:

- биоматериалы для заживления ран,
- пластической хирургии тканевой инженерии,
- офтальмологии,
- неврологии.

Важными факторами являются огромное количество кардиологических больных в Азии, рост рынка биоматериалов в Китае.

Анализ объема продаж в отдельных сегментах глобального рынка биоматериалов представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Объемы продаж в основных сегментах глобального рынка биоматериалов в 2018 г. и 2020г.

	Глобальный рынок, 2018 г.	Глобальный рынок, 2020 г.	Импорт, Россия 2020 г.
Сердечно-сосудистая хирургия	\$12 млрд.	\$1,32млрд.	\$35,9 млн.
Ортопедия	\$11,6 млрд.	\$17,2 млрд.	\$278,8 млн.
Регенеративная медицина	\$4 млрд.	\$38,7 млрд.	
Трансплантаты	\$3,6 млрд.	\$656 млрд.	

Приведенные в Таблице 2 данные демонстрируют интенсивный рост во всех сегментах рынка биоматериалов. Самый высокий рост (более чем в 2 раза) наблюдается в сегментах регенеративной медицины и костных графтов (трансплантатов для восстановления повреждений костной системы). Далее рассмотрим особенности развития отдельных сегментов на ключевых рынках (США, ЕС, БРИКС) и сведения о крупнейших игроках – компаний-производителей, представленных на рынке биоматериалов.

4.1.3 Потенциальные потребители результатов исследования

В ближайшие годы на рынке ожидается появление большого количества медицинских изделий на основе биосовместимых материалов. Сфера их применения распространяется практически на все области клинической практики. Данные технологии могут быть использованы для создания деградируемых имплантатов для хирургии, изделий для остеосинтеза, эндопротезов крупных и мелких суставов, протезов кровеносных сосудов, матриц для выращивания клеток гладких мышц, матриц для замены кожных тканей, для восстановления нервных тканей, для инженерии тканей сердца, мембранных, противоспаечных и раневых материалов, гидрогелей для косметической хирургии и других изделий.

В России практически полностью отсутствует промышленное производство биосовместимых материалов, также как и изделий из них. Более 90% составляют импортные поставки. Между тем, спрос на такие материалы и медицинские изделия остается высоким и в полной мере не удовлетворен. Например, только потребность в эндопротезировании крупных суставов оценивается в 300-400 тыс. операций в год, тогда как фактически выполняется не более 100 тыс. таких операций. В практике же используются преимущественно импортные эндопротезы, которые заметно выигрывают в качестве по сравнению с отечественными.

4.1.4 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 (таблица 6).

Таблица 6 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>S1. Наличие бюджетного финансирования.</p> <p>S2. Актуальность тематики.</p> <p>S3. Использование собственной разработки программного обеспечения.</p> <p>S4. Оригинальность решения поставленной задачи.</p> <p>S5. Наличие всех материалов для исследования.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>W1. Отсутствие прототипа научной разработки.</p> <p>W2. Отсутствие потенциальных потребителей.</p> <p>W3. Большая трудоёмкость работы.</p> <p>W4. Долгое ожидание результатов эксперимента.</p>
<p>Возможности:</p> <p>V1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ.</p> <p>V2. Появление дополнительного спроса на результаты исследования.</p> <p>V3. Расширение лаборатории</p> <p>V4. Возможность улучшения программного обеспечения</p>	<p>S1S5B1-По результатам анализа интерактивной матрицы проекта полей «Сильные стороны и возможности» можно сделать вывод о том, что нужно расширять лабораторию и попытаться улучшить программные обеспечения, чтобы увеличить эффективность программного обеспечения.</p>	<p>B1W1W5-По результатам анализа интерактивной матрицы проекта полей «Слабые стороны и возможности» можно сделать вывод о том, что мы должны развивать новые методы исследования, чтобы уменьшить трудоёмкость работы.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>U1. Отсутствие спроса на результаты исследования.</p> <p>U2. Развитая конкуренция других научных центров.</p> <p>U3. Ограничение точности эксперимента.</p> <p>U4. Повышение издержек.</p>	<p>Y1S5 - По результатам анализа интерактивной матрицы проекта полей «Сильные стороны и угрозы» можно сделать вывод о том, что возможные угрозы при производстве, такие как отсутствие спроса и развитая конкуренция, могут сильно ослабить позиции данного научного исследования. тематика очень актуальна, и мы имеем оригинальные решения поставленной задачи использование биомедицинского имплантата, поэтому мы имеем конкурентоспособность.</p>	<p>Y1W1W5 - По результатам анализа интерактивной матрицы проекта полей «Слабые стороны и угрозы» можно сделать вывод о том, что мы должны развивать новые методы исследования. При необходимости можно стремиться к сотрудничеству с другими научными центрами.</p>

Таблица 7 – Связь сильных сторон с возможностями

	S1	S2	S3	S4	S5
B1	+	-	+	+	+
B2	-	-	+	-	+
B3	+	-	-	-	+
B4	+	-	+	-	+

Таблица 8 – Связь слабых сторон с возможностями

	W1	W2	W 3	W4
B1	+	+	+	+
B2	-	-	+	-
B3	-	-	-	-
B4	-	-	-	-

Таблица 9 – Связь сильных сторон с угрозами

	S1	S2	S3	S4	S5
Y1	-	+	+	-	+
Y2	-	-	-	-	-
Y3	-	-	-	-	-
Y4	-	-	-	-	-

Таблица 10 – Связь слабых сторон с угрозами

	W1	W2	W 3	W4
Y1	+	+	+	+
Y2	-	-	-	-
Y3	-	-	-	-
Y4	-	-	-	-

4.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Конечной целью нашего проекта является извлечение коммерческой выгоды от инжиниринга. Наша лаборатория обладает широким спектром

оборудования для научной и производственной деятельности. Уже в настоящее время она ведет активную финансово-хозяйственную деятельность. Примером такой деятельности может быть осаждение кальций-фосфатных покрытий на поверхность спиц для аппарата Илизарова.

Модифицировав технологию осаждения покрытий, мы можем существенно сократить длительность производственных циклов, тем самым удешевив технологию за счет снижения переменных расходов (заработанная плата, электричество, вода). В случае успешной реализации проекта заказчик получит конкурентное преимущество в виде снижения себестоимости продукции и повышения ее качества.

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Комплекс предполагаемых работ включает в себя следующие задачи:

- ✓ определить структуру работ в рамках исследования;
- ✓ определить участников каждой работы;
- ✓ установить продолжительность работ;
- ✓ построить график проведения отдельных этапов исследования.

4.2.2 Организационная структура проекта

На данном этапе работы необходимо решить следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте.

Технология нанесения кальций-фосфатных покрытий используется для создания имплантатов разных костей. Актуальность данного

исследования заключается в ускорении производственных циклов и улучшения физико-химических свойств покрытия.

Прежде, чем заниматься финансовой оценкой исследования, необходимо составить порядок проведения работ. В следующей таблице 11 представлен перечень этапов, работ и распределение исполнителей.

Таблица 11- Перечень этапов, работ и распределение исполнителей.

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка и утверждение ТЗ	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Проведение направления исследования	2	Выбор направления исследований	Руководитель
	3	Подбор и изучение материалов по теме	Инженер
Теоретические исследования	4	Подбор режимов для экспериментальных работ	Руководитель
			Инженер
Экспериментальные исследования	5	Формирование покрытий методом ВЧМР	Инженер
	6	Напыление покрытий	Руководитель
			Инженер
	7	Обработка полученных результатов	Руководитель
	8	Составление плана по оформлению НИР	Руководитель
			Инженер
	9	Оформление отчета НИР	Инженер
10	Технико-экономические расчеты	Инженер	
11	Оформление документации	Инженер	

4.2.3 Определение трудоемкости выполнения работ

Основная часть стоимости разработки проекта составляется из трудовых затрат, поэтому важно определить трудоемкость работ всех участников разработки проекта.

Несмотря на то, что трудоемкость зависит от трудно учитываемых параметров, т.е. носит вероятностный характер, ее можно определить экспертным путем, в «человеко-днях». Ожидаемое (среднее) значение трудоемкости $t_{ожцi}$ определяется по формуле:

$$t_{ожцi} = \frac{3t_{минi} + 2t_{максi}}{5},$$

где $t_{минi}$ – минимально возможное время выполнения поставленной задачи исполнителем (является оптимистичной оценкой: при удачном стечении обстоятельств), чел.-дн.; $t_{максi}$ – максимально возможное время выполнения поставленной задачи исполнителем (является пессимистичной оценкой: при неудачном стечении обстоятельств, чел.-дн..

На основании расчетов ожидаемой трудоемкости работ, необходимо определить продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p :

$$T_{pi} = \frac{t_{ожцi}}{Ч_i},$$

где $Ч_i$ – количество исполнителей, одновременно выполняющих поставленную задачу, чел.

По всем работам результаты расчета продолжительности в рабочих днях представлены в таблице 9.

4.2.4 Разработка графика проведения исследования

Диаграмма Ганта является наиболее удобным и наглядным способом представления графика проведения работ.

Диаграмма Ганта представляет собой отрезки, размещенные на горизонтальной шкале времени. Каждый отрезок соответствует отдельной задаче или подзадаче. Начало, конец и длина отрезка на шкале времени соответствуют началу, концу и длительности задачи.

Для построения графика Ганта, следует, длительность каждой из выполняемых работ из рабочих дней перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой, для каждого исполнителя расчеты производятся индивидуально:

$$T_{ki.рук} = T_{pi} \cdot k_{кал},$$

$$T_{ki.инж} = T_{pi} \cdot k_{кал},$$

где $k_{кал}$ – календарный коэффициент.

Календарный коэффициент определяется по формуле:

$$k_{кал.рук} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}},$$

$$k_{кал.инж} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}},$$

где $T_{кал}$ – общее количество календарных дней в году; $T_{кал}$ – общее количество выходных дней в году; $T_{пр}$ – общее количество праздничных дней в году.

Расчет трудоемкости и продолжительности работ, на примере задачи «Составление и утверждение технического задания»:

$$t_{ож} = \frac{3t_{min} + 2t_{max}}{5} = \frac{3 * 7 + 2 * 15}{5} = 10 \text{ чел.} \cdot \text{дн} | ,$$

$$T_{pi} = \frac{t_{ож}}{C_i} = \frac{10}{1} = 10 \text{ раб.} \cdot \text{дн} | .$$

Расчет календарного коэффициента для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$K_{кал.инж} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} + T_{вых} + T_{пр}} = \frac{365}{365 - 104 - 14} = 1,48 | .$$

Расчет календарной продолжительности выполнения работы, на примере задачи «Выбор направления исследований»:

$$T_{к.инж} = T_{pi} * k_{кал} = 2,4 * 1,48 = 3,55 = 4$$

Расчет календарного коэффициента для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$k_{\text{кал.рук}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 66 - 14} = 1,28.$$

Расчет календарной продолжительности выполнения работы, на примере задачи «Выбор направления исследований»:

$$T_{\text{к.инж}} = T_{\text{рi}} \cdot k_{\text{кал}} = 2,1 \cdot 1,28 = 2,69 \approx 3 \text{ кал.дн.}$$

Все полученные значения в календарных днях округляются до целого числа, а затем сводятся в таблицу 12.

Таблица 12 – Временные показатели проектирования

Название работы	Трудоёмкость работ						Длительность работ в рабочих днях $T_{\text{рi}}$		Длительность работ в календарных днях $T_{\text{кi}}$	
	t_{min} , чел-дни		t_{max} , чел-дни		$t_{\text{ожi}}$, чел-дни					
	Руководитель	Инженер	Руководитель	Инженер	Руководитель	Инженер	Руководитель	Инженер	Руководитель	Инженер
1. Составление и утверждение технического задания	6	-	14	-	10	-	10	-	15	-
2. Выбор направления исследований	5	5	4	4	4,1	4,5	3,1	3,1	3	4
3. Подбор и изучение материалов по теме	10	10	20	20	19	18	12	12	15	16
4. Подбор режимов для экспериментальных работ	2	-	4	-	1,8	-	1,8	-	4	-
5. Формирование покрытий методом ВЧМР	-	7	-	13	-	10	-	10	-	15
6. Напыление покрытий	-	11	-	23	-	16	-	16	-	24
7. Обработка полученных результатов	2	2	4	6	2,5	3,5	1,4	1,8	2	3
8. Составление плана по оформлению НИР	2	2	5	5	3	3	1,5	1,5	2	2
9. Оформление отчета НИР	-	5	-	10	-	7	-	7	-	10
10. Техничко-экономические расчеты	-	2	-	5	-	3,2	-	3,2	-	5
11. Оформление документации	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1

После расчета и сведения в таблицу временных показателей проектирования, на основе полученной таблицы строится диаграмма Ганта.

Таблица 13 – Диаграмма Ганта

№ работ.	Исполнители	T_{ki} , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ																		
			декабрь		январь			февраль			март			апрель			май			июнь	
			1	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	
1	НР	14	■																		
2	НР	9		■																	
3	Инж.	15			■																
4	НР, Инж.	5				■															
5	Инж.	15					■														
6	НР, Инж.	13						■													
7	НР	5								■											
8	НР, Инж.	2									■										
9	Инж.	16												■							
10	Инж.	5																■			
11	Инж.	2																		■	

Примечание:



- НР (научный руководитель),



Инж. (инженер).

Таблица 14 – Сводная таблица по календарным дням

	Количество дней
Общее количество календарных дней для выполнения работы	121
Общее количество календарных дней, в течение которых работал инженер	73
Общее количество календарных дней, в течение которых работал руководитель	48

В результате выполнения подраздела был разработан план-график выполнения этапов работ для руководителя и инженера, позволяющий оценить и спланировать рабочее время исполнителей, а также рассчитано количество дней, в течение которых работал каждый из исполнителей.

4.3 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования было обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета учитываются только затраты на материалы для исследования и заработную плату участникам проекта.

В этой работе использовать следующую группировку затрат по следующим статьям:

- материальные затраты научно-исследовательской работы (НИР);
- затраты на специальное оборудование для экспериментальных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы НИР.

4.3.1 Затраты на расходные материалы

В ходе проведения исследований были потрачены расходные материалы. Ниже в таблице 15 приведен расчет их стоимости.

Таблица 15 – Расчет стоимости расходных материалов.

Наименование оборудования	Кол-во Ед.	Срок полезного использования, лет	Количество единиц, шт.	Цена за ед., руб.	Сумма, руб
гидроксиапатит	1	10	1	8750	1750
алюминиевая фольга	3	5	1	90,69	30
титан	20	9	1	20	380
этиловый спирт	10	5	1	1500	250
Итого				2410	

4.3.2 Расчет амортизации специального оборудования

Следует также ввести поправку на амортизацию высокочастотной магнетронной распылительной системы. Стоимость оборудования составляет 25 млн. руб. Срок эксплуатации – 10 лет (за 10 лет натекает 2 високосных года, поэтому 10 лет = $10 \cdot 365 + 2 = 3652$ дня). Длительность эксплуатации составляет 84 часа (3,5 дня). Размер амортизации определяется по формуле:

$$A = \frac{C_{\text{обор}} * t}{T_{\text{эксpl}}} = \frac{25000000 * 3,5}{3652} = 23959,47 \text{ руб.}$$

4.3.2 Основная заработная плата

В данном разделе рассчитывается заработная плата инженера и руководителя, помимо этого необходимо рассчитать расходы по заработной

плате, определяемые трудоемкостью проекта и действующей системой оклада.

Основная заработная плата $Z_{осн}$ одного работника рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{он} \cdot T_p,$$

где $Z_{он}$ – среднедневная заработная плата, руб.; T_p – продолжительность работ, выполняемых работником, раб.дн. (табл. 9).

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$Z_{он} = \frac{Z_m \cdot M}{F_0} = \frac{51285 \cdot 10,3}{246} = 2147,3 \text{ руб.},$$

где Z_m – должностной оклад работника за месяц; F_0 – действительный годовой фонд рабочего времени исполнителей, раб.дн. (табл. 13); M – количество месяцев работы без отпуска в течение года.

- при отпуске в 28 раб. дня – $M = 11,2$ месяца, 5-дневная рабочая неделя;
- при отпуске в 56 раб. дней – $M = 10,3$ месяца, 6-дневная рабочая неделя;

Для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$Z_{он} = \frac{Z_m \cdot M}{F_0} = \frac{33150 \cdot 11,2}{213} = 1743,1 \text{ руб.}$$

Должностной оклад работника за месяц:

Для руководителя:

$$Z_m = Z_{мс} \cdot (1 + k_{np} + k_0) k_p = 26300 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 51285 \text{ руб.}$$

Для инженера:

$$Z_m = Z_{mc} \cdot (1 + k_{np} + k_d) k_p = 17000 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 33150 \text{ руб.},$$

где Z_{mc} – заработная плата, согласно тарифной ставке, руб.; k_{np} – премиальный коэффициент, равен 0,3; k_d – коэффициент доплат и надбавок, равен 0,2; k_p – районный коэффициент, равен 1,3 (для г. Томска).

Таблица 16 – Баланс рабочего времени исполнителей

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней - выходные дни - праздничные дни	52/14	104/14
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	48/5	24/10
Действительный годовой фонд рабочего времени	246	213

Таблица 17 – Расчет основной заработной платы исполнителей

Исполнители НИ	Z_{mc} , руб	k_{np}	k_d	k_p	Z_m , руб	$Z_{дн}$, руб	T_p , раб.дн.	$Z_{осн}$, руб
Руководитель	26300	0,3	0,2	1,3	51285	2147,3	42	86592
Инженер	17000	0,3	0,2	1,3	33150	1743,1	80	139448
Итого:								226040

Дополнительная заработная плата

Дополнительная заработная плата определяется по формуле:

$$\text{Для руководителя: } Z_{доп} = K_{доп} * Z_{осн} = 0,15 * 86592 = 12988,8$$

$$\text{Для инженера: } Z_{доп} = K_{доп} * Z_{осн} = 0,15 * 139448 = 20917,2$$

где $K_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимаем равным 0,15).

Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды определяется по формуле:

Для руководителя:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{внеб}}(k_{\text{доп}} * З_{\text{осн}}) = 0,3(86592 + 12988,8) = 29874,24$$

Для инженера:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{внеб}}(k_{\text{доп}} * З_{\text{осн}}) = 0,3(139448 + 20917,2) = 48109,56$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2020 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ).

4.3.3 Накладные расходы

Накладными расходами учитываются прочие затраты организации, такие как: печать и ксерокопирование проектировочных документов, оплата услуг связи.

Накладные расходы в целом:

$$З_{\text{накл}} = (\text{сумма статей 1/6}) * K_{\text{нр}} = \\ (25495 + 15200 + 150040 + 285806 + 57751) * 0,2 = 106858,4 \text{руб}$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величина коэффициента принимается равной 0,2.

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИ (название темы) по форме, приведенной в таблице 18.

Таблица 18 – Группировка затрат по статьям

Амортизация	Сырье, материалы	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого без накладных расходов		Итого бюджетная стоимость
23959,47	2410	226040	33906	77983,8	364299,27	58287,88	422587,15

4.3.4 Определение ресурсоэффективности исследования

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) 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.

В качестве варианта исполнения был выбран ближайший аналог:

Метод микродугового оесидирования. Вакуумные технологий являются одним из самых популярных среди методов получения покрытий. Данный метод позволяет наносить гибридные многослойные покрытия без разгерметизации камеры и нежелательного взаимодействия подложки с воздухом. Создание многослойных покрытий производится для повышения адгезии верхнего слоя путем предварительного напыления промежуточного. Что, является очень востребованным использованием.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{455864422587,15}{600000} = 0,7,$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{422587,15}{600000} = 0,70$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{600000}{600000} = 1$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности

В данном разделе необходимо произвести оценку ресурсоэффективности проекта, определяемую посредством расчета интегрального критерия, по следующей формуле:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i,$$

где: I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности; a_i – весовой коэффициент проекта; b_i – бальная оценка проекта, устанавливаемая опытным путем по выбранной шкале оценивания.

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

Сравнительный анализ интегральных показателей эффективности показывает, что первый вариант – это более эффективный вариант решения поставленной в магистерской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности, вследствие обеспечения высоких показателей реализации.

Расставляем бальные оценки и весовые коэффициенты в соответствии с приоритетом характеристик проекта, рассчитываем конечный интегральный показатель и сводим полученные результаты в таблицу 19.

Таблица 19 – Сравнительная оценка характеристик проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Бальная оценка (ВЧМР)	Бальная оценка (МДО)
1. Безопасность при использовании установки	0,3	5	2
2. Стабильность работы	0,5	5	3
3. Технические характеристики	0,3	4	5
4. Механические свойства	0,15	5	2
5. Простота эксплуатации	0,15	2	4
Итого:	1	4,2	3,2

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки

Можем найти на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{исп.}i} = \frac{I_{p-\text{исп.}i}}{I_{\text{финр.}i}} = \frac{4.2}{0.75} = 5.6$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных (табл. 20). Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{\text{ср}}$):

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{исп.1}}}{I_{\text{исп.2}}} = \frac{5,6}{3,2} = 1,75.$$

Таблица 20 – Сводная таблица показателей оценки ресурсоэффективности

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,70	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,2	3,2
3	Интегральный показатель эффективности	5,6	3,2
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	1,75

Выводы по разделу:

В результате выполнения изначально сформулированных целей раздела, можно сделать следующие выводы:

1. Результатом проведенного анализа конкурентных технических решений является выбор одного из вариантов реализации устройства, как наиболее предпочтительного и рационального, по сравнению с остальными; В ходе реализации работы решена задача создания биоактивных покрытий для модификации костных имплантатов. Получаемый продукт по ряду важнейших параметров обладает значимыми конкурентными преимуществами в сравнении с зарубежными и российскими аналогами;

2. При проведении планировании НИР был разработан план-график выполнения этапов работ для руководителя и инженера, позволяющий оценить и спланировать рабочее время и рассчитать количество дней. Определили временную продолжительность выполняемых работ. Общее количество календарных дней для выполнения работы – 121 дней, в течение которых работал инженер, составило – 73 дней, в течение которых работал руководитель, составило - 40 дней;

3. Исследовано полное и достоверное отражение всех видов расходов. Составлен бюджет проектирования, позволяющий оценить затраты на реализацию проекта, которые составляют 422587,15 руб.;

4. Анализ оценки эффективности ИР, показывает следующие выводы:

✓ Значение интегрального финансового показателя ИР составляет 0,70, что является показателем того, что ИР является финансово выгодной, по сравнению с аналогами;

✓ Значение интегрального показателя ресурсоэффективности ИР составляет 4,2, по сравнению с 3,2;

✓ Значение интегрального показателя эффективности ИР составляет 5,6, по сравнению с 3,2, и является наиболее высоким, что означает, что техническое решение, рассматриваемое в ИР, является наиболее эффективным вариантом исполнения.

5 Социальная ответственность

В данной работе проводится формирование кальций-фосфатного покрытия, сформированный методом высоко частотного распыления мишеней из гидроксипатита в атмосфере Ne, Ar, Kr и Xe. Объектом исследований являются КФ покрытия, осажденные методом ВЧ-магнетронного распыления. Полученные данные будут использоваться для пополнения как российских, так и международных баз данных. Проведения исследование, а также получения биомедицинских покрытий выполнялось в лаборатории плазменных гибридных систем, – 0 этаж, корпус №19 НИ ТПУ.

В современных условиях одним из основных направлений коренного улучшения всей профилактической работы по снижению производственного травматизма и профессиональной заболеваемости является повсеместное внедрение комплексной системы управления охраной труда.

Охрана труда – это система законодательных, социально-экономических, организационных, технологических, гигиенических и лечебно-профилактических мероприятий и средств, обеспечивающих безопасность, сохранение здоровья и работоспособности человека в процессе труда.

Правила по охране труда и техники безопасности вводятся в целях предупреждения несчастных случаев, обеспечения безопасных условий труда работающих и являются обязательными для исполнения рабочими, руководителями, инженерно-техническими работниками.

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

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

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

По данной теме рассматриваются законодательный и нормативные документы:

1. ГОСТ 12.0.003-2015. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
2. СН 245-71. Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий.
3. ГОСТ 12.11.005-88. Общие санитарно-технические требования к воздуху рабочей зоны.
4. ГОСТ 12.1.003-83. Шум. Общие требования безопасности.
5. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки».
6. СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение.
7. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.
8. СанПиН 2.2.2.542-96. Гигиенические требования к видеодисплейным терминалам, персональным электронно-вычислительным машинам и организации работ.
9. ГОСТ 12.1.009 - 2009. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Термины и определения.
10. ГОСТ 12.1.030 - 81. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление.
11. ГОСТ 12.1.038-82(2001). Электробезопасность. Предельно допустимые значения прикосновения и токов.
12. НПБ 105-03. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности.
13. СНиП 21-01-97. Пожарная безопасность зданий и сооружений.

5.1.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства.

Режим рабочего времени, защиту персональных данных работника; оплату и нормирование труда регулирует Трудовой кодекс РФ. Оклад – определяется предприятием. В ТПУ оклады распределены в соответствии с занимаемыми должностями, например, ассистент, ст. преподаватель, доцент, профессор. Базовый оклад определяется исходя из размеров окладов, определенных штатным расписанием предприятия. Размер окладов ППС и НИ ТПУ представлен на корпоративном портале ТПУ.

5.1.2 Организация рабочего места оператора ЭВМ

Рабочие места должны быть спроектированы таким образом, чтобы способствовать достижению целей производственной системы, в том числе достижению оптимальной общей рабочей нагрузки на сотрудников (ГОСТ Р ИСО 6385-2016).

Согласно ГОСТ Р 50923-96 рабочее место с дисплеем должно обеспечивать оператору возможность удобного выполнения работ в положении сидя и не создавать перегрузки костно-мышечной системы.

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, в качестве примера Рисунок 9 иллюстрирует зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости.

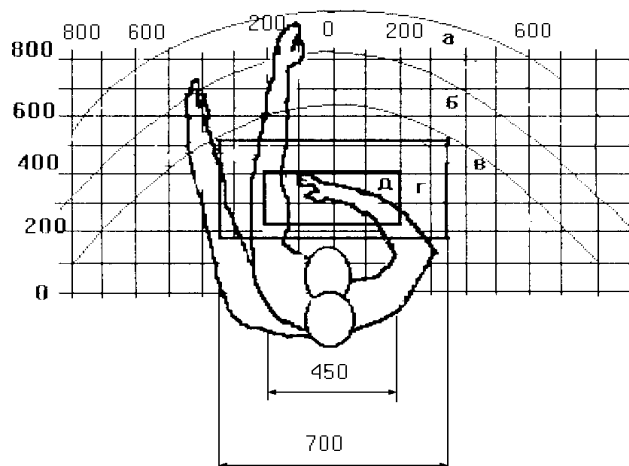


Рисунок 9 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости.

а – зона максимальной досягаемости рук; б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке; в – зона легкой досягаемости ладони; г – оптимальное пространство для грубой ручной работы; д – оптимальное пространство для тонкой ручной работы.

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 также 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 заглаблённым передним краем. Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500–600 мм. Согласно нормам угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45° к

нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30°. Кроме того должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100–300 мм от края.

5.2 Производственная безопасность

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические, психофизиологические. В таблице 21 приведены основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы.

Таблица 21 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

ФАКТОРЫ ГОСТ 12.0.003-2015 ССБТ	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовлены	Эксплуатаци	
Вредные производственные факторы, Работа на ПЭВМ и высокочастотная магнетронная распылительная система «Катод-1М».	+	+	-	ГОСТ 12.1.005-88. СН-245-71. ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность
Вредные производственные факторы, связанные с электромагнитными полями переменного характера. Воздействие радиации (ВЧ, УВЧ, СВЧ и так далее).	+	-	-	СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96 «Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона», ГОСТ 12.1.003-83 ГОСТ 12.4.026
Вредные производственные факторы, связанные с электрическим током.	-	-	-	СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03
Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека.	-	-	+	ГОСТ 12.1.038-82 ГОСТ 12.1.030-81.
Пожарная и взрывная Безопасность. Газовые баллоны.	-	+	-	Пожаро- и взрывобезопасность промышленных объектов. ГОСТ Р12.1.004-85 ССБТ Пожарная безопасность

5.2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

При работе на ПЭВМ и установке «Катод–1М» на студента воздействуют следующие вредные факторы:

- вредные производственные факторы, связанные с– электромагнитными полями переменного характера;
- вредные производственные факторы, связанные с– акустическими колебаниями в производственной среде;
- физические: температура и влажность воздуха; шум; статическое электричество; электромагнитное поле; освещённость; наличие излучения; вредные вещества; работа с газовыми баллонами;
- психофизиологические.

Психофизиологические опасные и вредные производственные факторы, делятся на: физические перегрузки (статические, динамические) и нервно-психические перегрузки.

5.2.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на ПЭВМ и установке «Катод–1М».

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

Проверка знаний правил техники безопасности проводится квалификационной комиссией или лицом ответственным за рабочее место после обучения на рабочем месте. После чего сотруднику присваивается соответствующая его знаниям и опыту работы квалификационная группа по технике безопасности и выдается удостоверение специального образца.

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

Требования, предъявленные к воздуху, т.е. оптимальные и допустимые значения показателей микроклимата в производственных помещениях для работ разной категории тяжести и в зависимости от периода года, представлены в санитарных нормах проектирования промышленных предприятий СН 245-71 и ГОСТ 12.11.005-88 ССБТ «Общие санитарно-технические требования к воздуху рабочей зоны». Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются и приведены в таблице 22.

Таблица 22 –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
Тёплый	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 помещении 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. Параметры микроклимата в используемой лаборатории регулируются системой центрального отопления, и имеют следующие значения: влажность — 40%, скорость движения воздуха — 0,1 м/с, температура летом — 20–25 °С, зимой — 13–15 °С. В лаборатории осуществляется вынужденная вентиляция. Воздух поступает и удаляется через щели, окна, двери. Основным недостатком такой вентиляции в том, что приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания.

Для определения допустимого уровня шума на рабочих местах используется ГОСТ 12.1.003-83. ССБТ «Шум. Общие требования безопасности», СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки». Согласно ГОСТ 12.1.003 - 83, нормируемой шумовой характеристикой рабочих мест при шуме являются уровни звуковых давлений в децибелах в октановых полосах.

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 выполнении работы на ПЭВМ уровень шума на рабочем месте не должен превышать 50 дБ.

«Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03» определяет наименьшую освещенность рабочих поверхностей в производственных помещениях в зависимости от вида производимой деятельности. В соответствии со СНиП 23-05-95 все

зрительные работы делятся на 8 разрядов и зависимости от размера объекта различения и условий зрительной работы.

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

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

Плотность магнитного потока должна быть не более:

- в диапазоне частот от 5 Гц до 2 кГц — 250 нТл;
- в диапазоне частот от 2 до 400 кГц — 25 нТл;

В диапазоне СВЧ = 300...300000 МГц допустимая плотность потока мощности (ППМ_{доп}) при времени облучения (τ облуч.) в течение всего рабочего дня составляет 10 мкВт/см², при τ облуч., равном 2 ч;

- 100 мкВт/см² и при τ облуч., равном 15...20 мин;
- 1000 мкВт/см² (при обязательном использовании защитных очков!).

В остальное рабочее время интенсивность облучения не должна превышать 10 мкВт/см². Для лиц, профессионально не связанных с облучением, и для населения в целом ППМ не должен превышать 1 мкВт/см².

5.2.3 Пожарная и взрывная безопасность

Согласно НПБ 105-03 по взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1 - В4, Г и Д. Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, статическое электричество и т. д. Для устранения причин возникновения и локализации пожаров в помещении лаборатории должны проводиться следующие мероприятия: использование только исправного оборудования; проведение периодических инструктажей по пожарной–

безопасности; отключение электрооборудования, освещения и электропитания, при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании работ; содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии. Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В. В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже размещаться не менее двух переносных огнетушителей. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации.

5.2.4 Организационные мероприятия обеспечения безопасности

Подготовка спецодежды, рабочего стола, инструментов, приспособлений является первым необходимыми вещами, которые нужно сделать для обеспечения безопасности. Проверка оборудования на исправность, отсутствия внешних повреждений является необходимыми мероприятиями. Требуется проверить исправность контрольных измерительных, сигнальных приборов, компьютеров, тумблеров, переключателей. Приступать к работе в случае неисправности любого используемого оборудования, истечении срока годности баллона и срока проверки его манометра категорический 84 запрещается. Запрещается также приступать к работе, если человек не прошел проверку на знания правила безопасности труда. Помещение перед работой должно быть чистым, свободным от пыли, паров, кислот и щелочей, агрессивных газов и других вредных примесей, вызывающие коррозию. Недопустимо наличие открытого огня около прибора. После окончания работы с установкой необходимо: убедиться, что все клапаны контроллера закрыты; выйти из программы,

отключить питание компьютера; отключить установку и насос от электросети.

5.2.5 Требования безопасности при работе с газовыми баллонами

К работам по эксплуатации и хранению газовых баллонов допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие:

- обучение по охране труда, безопасным методам и приемам выполнения работ, оказанию первой помощи при несчастных случаях на производстве,
- вводный и первичный инструктаж по охране труда на рабочем месте,
- стажировку на рабочем месте и проверку знаний требований охраны труда, безопасных методов и приемов выполнения работ;
- предварительные и периодические медицинские осмотры.

При работе с газовыми баллонами необходимо соблюдать следующие условия:

1. Перед началом работы работнику необходимо:

- проверить и убедиться в исправности измерительных приборов на баллонах для газов, оборудования, приспособлений и инструмента, ограждений, вентиляции;
- проверить устойчивость баллонов и правильность их закрепления в ячейках;
- убедиться в отсутствии на рабочем месте пожароопасных материалов.

2. Работнику не следует приступать к работе при следующих нарушениях требований охраны труда:

- нарушении целостности газового баллона (наличии трещин или вмятин), а также при отсутствии на баллоне с газом клейма с датой его испытания;
- неисправности манометра на редукторе (отсутствие клейма о ежегодном испытании или несвоевременном проведении очередных испытаний, разбитом стекле или корпусе, неподвижности стрелки при подаче газа в редуктор, повреждениях корпуса);
- недостаточной освещенности рабочего места и подходов к нему;
- отсутствии вытяжной вентиляции при работе в закрытых помещениях;
- наличии в зоне работы взрыво- и пожароопасных материалов;
- неисправности инструмента, оснастки, приспособлений.

5.3 Экологическая безопасность

Лаборатория является не производственной, а значит, отсутствует производственный мусор (в том числе и пожароопасный, и вредный для окружающей среды). Инертный рабочий газ используемые в данной работе происходят только внутри установки «Катод-1М». Внутри помещений, а также атмосферу ни каких вреда не приносит. Тем не менее, могут быть приняты следующие меры по сохранению окружающей среды: сортировка мусора и последующая утилизация.

Макулатура (черновики, отработанная бумага и т.п.) будет собираться в размерах более одного килограмма и утилизироваться по адресу 634024, г. Томск, ул. Трудовая, 11 компанией ООО «Пирс». Предварительно макулатура должна быть отчищена от посторонних предметов, таких как, например, скрепки. Компания ООО «Экоорг» осуществляет утилизацию отработанных картриджей от принтеров практически всех компаний. Предварительная обработка картриджей бывших в употреблении не требуется. ООО Научно-производственное предприятие «ЭКТОМ»

осуществляет бесплатные сбор, обезвреживание и транспортировку опасных отходов отработанных люминесцентных ламп.

5.4 Защита в чрезвычайных ситуациях

Чрезвычайная ситуация (ЧС) – обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей.

Есть два вида чрезвычайных ситуации: - техногенная; - природная.

К техногенным ЧС можно отнести: пожары, взрывы, диверсии, выбросы ядовитых веществ. К природным ЧС можно отнести природные катаклизмы.

Наиболее вероятным техногенной ЧС является пожары. Для предотвращения пожаров, взрывов необходимо соблюдать правила техники безопасности. Наиболее вероятным природным катаклизмом являются сильные морозы. Для защиты от сильных морозов производственные здания должны быть оборудованы запасными электрогенераторами и теплогенераторами. Помещения при сильном морозе должны быть обеспечены приборами обогрева.

5.4.1 Электробезопасность

В зависимости от условий в помещении опасность поражения человека электрическим током увеличивается или уменьшается. Не следует работать с ЭВМ и др. 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 землей металлическим элементам и металлическим корпусом электрооборудования. Существует опасность поражения электрическим током в следующих случаях:

- при непосредственном прикосновении к токоведущим частям во время ремонта;
- при прикосновении к нетоковедущим частям, оказавшимся под напряжением (в случае нарушения изоляции токоведущих частей);
- при прикосновении с полом, стенами, оказавшимися под напряжением;
- при коротком замыкании в высоковольтных блоках: блоке питания и блоке дисплейной развѐртки.

Действие электрического тока на живую ткань носит разносторонний и своеобразный характер. Проходя через организм человека, электроток производит термическое, электролитическое, механическое, биологическое, световое воздействие.

Световое действие приводит к поражению слизистых оболочек глаз. Термическое воздействие тока характеризуется нагревом кожи и тканей до высокой температуры вплоть до ожогов.

Электролитическое воздействие заключается в разложении органической жидкости, в том числе крови, и нарушении ее физико-химического состава.

Механическое действие тока приводит к расслоению, разрыву тканей организма в результате электродинамического эффекта, а также мгновенного взрывоподобного образования пара из тканевой жидкости и крови. Механическое действие связано с сильным сокращением мышц вплоть до их разрыва.

Биологическое действие проявляется в раздражении и возбуждении живых тканей и сопровождается судорожными сокращениями мышц.

Мероприятия по обеспечению электробезопасности электроустановок:

- отключение напряжения с токоведущих частей, на которых или вблизи которых будет проводиться работа, и принятие мер по обеспечению невозможности подачи напряжения к месту работы;
- вывешивание плакатов, указывающих место работы;
- заземление корпусов всех установок через нулевой провод;
- покрытие металлических поверхностей инструментов надежной изоляцией;
- недоступность токоведущих частей аппаратуры (заклучение в корпуса электропоражающих элементов, заклччение в корпус токоведущих частей).

Вывод по разделу:

В данной работе рассмотрены безопасность и гигиена труда при осаждении биоактивных покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления мишеней из ГАП в атмосфере различных рабочих газов. Были выявлены вредные и опасные факторы рабочей зоны, причины и средства защиты, рассмотрены чрезвычайные ситуации и поведение в них. Социальная ответственность представляет диалектическую взаимосвязь между лицом (работодателем) и обществом (работником), характеризующаяся взаимными правами и обязанностями по выполнению социальных норм и наложением воздействия в случае её нарушения. На основе рассмотрения безопасности в процессе выполнения работы, было ясно, что студенты – будущий руководитель должен нести социальную ответственность за принимаемые решения.

Заключение

В результате проведенных работ, на поверхности титановых подложек были сформированы кальций – фосфатные покрытия методом высокочастотного магнетронного распыления мишени из гидроксиапатита в атмосфере различных инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) и исследованы их физико-химические, механические и биологические свойства.

Установлено, что наибольшей скоростью осаждения из всех исследуемых покрытий характеризуются КФ покрытия, сформированные в атмосфере Ar и Kr. Наименьшая скорость осаждения КФ покрытий, была отмечена у покрытий, сформированных в атмосфере Хе.

Показано, что атомный вес рабочего газа влияет на размер кристаллитов и морфологию поверхности покрытий. Размер кристаллитов покрытий увеличивается с увеличением атомного веса рабочего газа.

Не обнаружено значительного различия в элементном составе покрытий, сформированных в атмосфере Ne, Ar, Kr и Хе. Однако распыление мишеней ГАП в Ar и Kr приводит к образованию покрытий с близким к стехиометрическому соотношению Ca/P для ГАП. Покрытия, сформированные в Ne и Хе, имеют более высокое отношение Ca/P, чем стехиометрический ГАП. Покрытия, сформированные в атмосфере Хе полностью аморфные, и имеют высокую адгезию к подложке.

Выявлено, что наилучшие показатели из исследуемых групп образцов, по жизнеспособности ММСК, показали образцы с тонкими аморфными покрытиями, сформированными Хе.

Список использованной литературы

1. Ciobanu G., Carja G., Ciobanu O. Structural characterization of hydroxyapatite layer coatings on titanium supports // Surf. Coatings Technol. 2008. Vol. 202, № 11. P. 2467–2470.
2. Cai Z. et al. In vitro corrosion resistance of titanium made using different fabrication methods // Biomaterials. 1999. Vol. 20, № 2. P. 183–190.
3. Boyd A.R. et al. Strontium-substituted hydroxyapatite coatings deposited via a co-deposition sputter technique // Mater. Sci. Eng. C. Elsevier B.V., 2015. Vol. 46. P. 290–300.
4. Surmenev R. et al. Radio Frequency Magnetron Sputter Deposition as a Tool for Surface Modification of Medical Implants.
5. Gopi D. et al. Strontium, cerium co-substituted hydroxyapatite nanoparticles: Synthesis, characterization, antibacterial activity towards prokaryotic strains and in vitro studies // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier B.V., 2014. Vol. 451, № 1. P. 172–180.
6. Gopi D., Shinyjoy E., Kavitha L. Synthesis and spectral characterization of silver/magnesium co-substituted hydroxyapatite for biomedical applications // Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier B.V., 2014. Vol. 127. P. 286–291.
7. Iqbal N. et al. Characterization, antibacterial and in vitro compatibility of zinc-silver doped hydroxyapatite nanoparticles prepared through microwave synthesis // Ceram. Int. 2014. Vol. 40, № 3. P. 4507–4513.
8. Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications // Mater. Sci. Eng. C. Elsevier B.V., 2015. Vol. 55. P. 272–326.
9. Surmenev R.A. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication // Surf. Coatings Technol. Elsevier B.V., 2012. Vol. 206, № 8–9. P. 2035–2056.
10. Petrov I. et al. Comparison of magnetron sputter deposition conditions

in neon, argon, krypton, and xenon discharges // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 1993. Vol. 11, № 5. P. 2733–2741.

11. Bowes M., Bradley J.W. Inert gas effects on the deposition rate of TiO₂ during reactive HiPIMS // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 250. P. 2–6.

12. Schmidt S. et al. Influence of inert gases on the reactive high power pulsed magnetron sputtering process of carbon-nitride thin films // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 2013. Vol. 31, № 1. P. 011503.

13. Song P.K. et al. Crystal Structure and Photocatalytic Activity of TiO₂ Films Deposited by Reactive Sputtering Using Ne, Ar, Kr, or Xe Gases // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 43, № No. 3A. P. L358–L361.

14. Chandra R., Chawla A.K., Ayyub P. Optical and structural properties of sputter-deposited nanocrystalline Cu₂O films: Effect of sputtering gas // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2006. Vol. 6, № 4. P. 1119–1123.

15. Novotný M. et al. RF magnetron sputtering of silver thin film in Ne, Ar and Kr discharges-plasma characterisation and surface morphology // *Surf. Coatings Technol.* 2013. Vol. 228, № SUPPL.1. P. 466–469.

16. Spriano S. et al. A critical review of multifunctional titanium surfaces: New frontiers for improving osseointegration and host response, avoiding bacteria contamination // *Acta Biomater. Acta Materialia Inc.*, 2018. Vol. 79. P. 1–22.

17. Prasad S. et al. Biomaterial properties of titanium in dentistry // *J. Oral Biosci.* Elsevier, 2015. Vol. 57, № 4. P. 192–199.

18. Rautray T.R. et al. Surface modification of titanium and titanium alloys by ion implantation // *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 2010. Vol. 93, № 2. P. 581–591.

19. Zhou Y., Wu C., Chang J. Bioceramics to regulate stem cells and their microenvironment for tissue regeneration // *Mater. Today.* Elsevier Ltd, 2019. Vol. 24, № April. P. 41–56.

20. Lavenus S. et al. cccc // *Nanomedicine.* 2010. Vol. 5, № 6. P. 937–947.

21. Le Guéhennec L. et al. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration // *Dental Materials*. 2007. Vol. 23, № 7. P. 844–854.
22. Li P. et al. Bonelike Hydroxyapatite Induction by a Gel-Derived Titania on a Titanium Substrate // *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. Vol. 77, № 5. P. 1307–1312.
23. Kokubo T. et al. Apatite coating on various substrates in simulated body fluids // *Bioceramics*. 1989. Vol. 2, № 4. P. 235–242.
24. Li P., Ducheyne P. Quasi-biological apatite film induced by titanium in a simulated body fluid // *J. Biomed. Mater. Res.* 1998. Vol. 41, № 3. P. 341–348.
25. Kokubo T. et al. Bioactive metals: preparation and properties. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2004. Vol. 15, № 2. P. 99–107.
26. Kay J.F. Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings for Enhanced Biocompatibility // *Mater. Technol.* 1993. Vol. 8, № 1–2. P. 26–29.
27. Burger C. et al. Lateral Packing of Mineral Crystals in Bone Collagen Fibrils // *Biophys. J.* 2008. Vol. 95, № 4. P. 1985–1992.
28. Suchanek W., Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants // *J. Mater. Res.* 1998. Vol. 13, № 1. P. 94–117.
29. Rey C. et al. Bone mineral: update on chemical composition and structure // *Osteoporos. Int.* 2009. Vol. 20, № 6. P. 1013–1021.
30. Barrère F., Blitterswijk C.A. Van. Bone regeneration : molecular and cellular interactions with calcium phosphate ceramics // *Int. J. Nanomedicine*. 2006. Vol. 1, № 3. P. 317–332.
31. Kannan S. et al. Synthesis and structural characterization of strontium- and magnesium-co-substituted ??-tricalcium phosphate // *Acta Biomater.* 2010. Vol. 6, № 2. P. 571–576.
32. Samavedi S., Whittington A.R., Goldstein A.S. Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering : A review of properties and their influence on cell behavior // *Acta Biomater. Acta Materialia Inc.*, 2013. Vol. 9, № 9. P. 8037–

8045.

33. Васин Л.С. et al. *БИОСОВМЕСТИМОСТЬ*. Москва, 1999. 368 p.
34. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis - A review // *Acta Biomater. Acta Materialia Inc.*, 2014. Vol. 10, № 2. P. 557–579.
35. Sun L. et al. Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasma- Sprayed Hydroxyapatite Coatings : A Review // *J. Biomed. Mater. Res.* 2001. Vol. 58, № 5. P. 570–592.
36. Moura C.C.G. et al. The effect of a nanothickness coating on rough titanium substrate in the osteogenic properties of human bone cells // *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.* 2010. Vol. 94, № 1. P. 103–111.
37. Søballe K., Overgaard S. The Current Status of Hydroxyapatite Coating of Prostheses // *Br J Bone Jt Surg.* 1996. Vol. 78, № 5. P. 689–691.
38. Ozeki K., Fukui Y., Aoki H. Influence of the calcium phosphate content of the target on the phase composition and deposition rate of sputtered films // *Appl. Surf. Sci.* 2007. Vol. 253, № 11. P. 5040–5044.
39. Yoshikawa H. Bone tissue engineering with porous hydroxyapatite ceramics. 2005. P. 131–136.
40. Klein C. et al. Studies of the solubility of different calcium phosphate ceramic particles in. 1990. P. 509–512.
41. Ducheyne P., Radin S., King L. The effect of calcium phosphate ceramic composition and structure on in vitro behavior . I . Dissolution. 1993. Vol. 27. P. 25–34.
42. Bell L.C., Mika H., Kruger B.J. HYDROXYAPATITE-SOLUBILITY PRODUCT AND STOICHIOMETRY OF DISSOLUTION // *Arch. Oral Biol.* 1976. Vol. 23, № 5.
43. Ogata K. et al. Comparison of osteoblast responses to hydroxyapatite and hydroxyapatite / soluble calcium phosphate composites. 2004. Vol. 3.
44. Huang J. et al. In vitro evaluation of nanosized carbonate-substituted hydroxyapatite and its polyhydroxyethylmethacrylate nanocomposite. 2008.

45. Brugge P.J., Jansen J.A. Effect of calcium phosphate coating composition and crystallinity on the response of osteogenic cells in vitro. 2002. P. 472–480.
46. Popp J.R. et al. Fabrication and characterization of poly (lactic-co-glycolic acid) microsphere / amorphous calcium phosphate scaffolds. 2012. № February 2011. P. 12–20.
47. Combes C., Rey C. Amorphous calcium phosphates : Synthesis , properties and uses in biomaterials // Acta Biomater. Acta Materialia Inc., 2010. Vol. 6, № 9. P. 3362–3378.
48. Popp J.R. et al. In vitro evaluation of osteoblastic differentiation on amorphous calcium phosphate-decorated poly (lactic-co-glycolic acid) scaffolds. 2011. № December 2010. P. 780–789.
49. Eanes E.D. Amorphous Calcium Phosphate. 2001. Vol. 18.
50. Oreffo R.O.C. et al. Effects of Novel Calcium Phosphate Cements on Human Bone Marrow Fibroblastic Cells. 1998. Vol. 4, № 3. P. 293–303.
51. Skrtic D. et al. Dental composites based on hybrid and surface-modified amorphous calcium phosphates. 2004. Vol. 25. P. 1141–1150.
52. Skrtic D. et al. Silica- and zirconia-hybridized amorphous calcium phosphate : Effect on transformation to hydroxyapatite. 2001.
53. Okamoto Y., Hidaka S. Studies on calcium phosphate precipitation: Effects of metal ions used in dental materials // Oral Biochem. 1994. Vol. 28, № 12. P. 1403–1410.
54. Bansal S. et al. Evaluation of hydroxyapatite and beta-tricalcium phosphate mixed with bone marrow aspirate as a bone graft substitute for posterolateral spinal fusion // Indian J. Orthop. 2008. Vol. 43, № 3. P. 7.
55. Vallet-Regi M., Gonzalez-Calbet J.M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues // Prog. Solid State Chem. 2004. Vol. 32, № 1–2. P. 1–31.
56. Fernandez E. et al. Calcium phosphate bone cements for clinical applications Part I : Solution chemistry // J. MATERIALS SCIENCE MATERIALS

IALS MED IC INE. 1999. Vol. 10, № 3. P. 169–176.

57. Graziani G. et al. Ion-substituted calcium phosphate coatings deposited by plasma-assisted techniques: A review // *Mater. Sci. Eng. C. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 74. P. 219–229.

58. Boanini E., Gazzano M., Bigi A. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6, № 6. P. 1882–1894.

59. Li L. et al. Comparison study of biomimetic strontium-doped calcium phosphate coatings by electrochemical deposition and air plasma spray: Morphology, composition and bioactive performance // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2012. Vol. 23, № 10. P. 2359–2368.

60. Šupová M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41, № 8. P. 9203–9231.

61. Xue W. et al. Preparation and cell-materials interactions of plasma sprayed strontium-containing hydroxyapatite coating // *Surf. Coatings Technol.* 2007. Vol. 201, № 8. P. 4685–4693.

62. Goyenvalle E. et al. Osteointegration of femoral stem prostheses with a bilayered calcium phosphate coating // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27, № 7. P. 1119–1128.

63. Wen H.B. et al. Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments // *Biomaterials*. 1997. Vol. 18, № 22. P. 1471–1478.

64. Ducheyne P. et al. Effect of hydroxyapatite impregnation on skeletal bonding of porous coated implants // *J. Biomed. Mater. Res.* 1980. Vol. 14, № 3. P. 225–237.

65. Geesink R.G., de Groot K., Klein C.P. Bonding of bone to apatite-coated implants. // *J. Bone Joint Surg. Br.* 1988. Vol. 70, № 1. P. 17–22.

66. Radin S.R., Ducheyne P. Plasma spraying induced changes of calcium phosphate ceramic characteristics and the effect on in vitro stability // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1992. Vol. 3, № 1. P. 33–42.

67. Lin D.Y., Wang X.X. Electrodeposition of hydroxyapatite coating on CoNiCrMo substrate in dilute solution // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 204, № 20. P. 3205–3213.
68. Shirkhazadeh M. Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1998. Vol. 9, № 2. P. 67–72.
69. Wang H., Eliaz N., Hobbs L.W. The nanostructure of an electrochemically deposited hydroxyapatite coating // *Mater. Lett.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 65, № 15–16. P. 2455–2457.
70. Seyedraoufi Z.S., Mirdamadi S. Effects of pulse electrodeposition parameters and alkali treatment on the properties of nano hydroxyapatite coating on porous MgZn scaffold for bone tissue engineering application // *Mater. Chem. Phys.* 2014. Vol. 148, № 3. P. 519–527.
71. Meng E.C. et al. Effect of electrodeposition modes on surface characteristics and corrosion properties of fluorine-doped hydroxyapatite coatings on Mg-Zn-Ca alloy // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257, № 11. P. 4811–4816.
72. Nie X., Leyland A., Matthews A. Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis // *Surf. Coatings Technol.* 2000. Vol. 125, № 1–3. P. 407–414.
73. Kurzweg H., Heimann R.B., Troczynski T. Adhesion of thermally sprayed hydroxyapatite-bond-coat systems measured by a novel peel test // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1998. Vol. 9, № 1. P. 9–16.
74. Nicholson P.S. and P.S. c.f.g. 2002. P. 79.
75. Erratum In the paper by P. Ducheyne et al. published in the May issue of. 1990. P. 1990.
76. Barrère F. et al. Biomimetic calcium phosphate coatings on Ti6Al4V: A crystal growth study of octacalcium phosphate and inhibition by Mg²⁺ and HCO₃⁻ // *Bone*. 1999. Vol. 25, № 2 SUPPL. 1.
77. Li P. Biomimetic nano-apatite coating capable of promoting bone

ingrowth // *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*. 2003. Vol. 66, № 1. P. 79–85.

78. Sankara Narayanan T.S.N., Park I.S., Lee M.H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges // *Prog. Mater. Sci.* 2014. Vol. 60. P. 1–71.

79. Pan Y.K., Wang D.G., Chen C.Z. Effect of negative voltage on the microstructure, degradability and in vitro bioactivity of microarc oxidized coatings on ZK60 magnesium alloy // *Mater. Lett.* 2014. Vol. 119. P. 127–130.

80. Wang Y. et al. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys // *Mater. Des.* 2015. Vol. 85. P. 640–652.

81. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 112. P. 111–119.

82. Sarbishei S., Faghihi Sani M.A., Mohammadi M.R. Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension // *Vacuum.* 2014. Vol. 108. P. 12–19.

83. Snizhko L. et al. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49, № 13. P. 2085–2095.

84. Paital S.R., Dahotre N.B. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies // *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 2009. Vol. 66, № 1–3. P. 1–70.

85. Zhang X. et al. Investigation of the plasma electrolytic oxidation of Ti6Al4V under single-pulse power supply // *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53, № 6. P. 2253–2262.

86. Hussein R.O. et al. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process // *J. Phys. D. Appl. Phys.* IOP Publishing, 2010. Vol. 43, № 10. P. 105203.

87. Li L.-H. et al. Deposition of microarc oxidation–polycaprolactone duplex coating to improve the corrosion resistance of magnesium for

biodegradable implants // *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 562. P. 561–567.

88. Teh T.. et al. Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium // *Corros. Sci.* 2003. Vol. 45, № 12. P. 2757–2768.

89. Ellingsen J.E. Pre-treatment of titanium implants with fluoride improves their retention in bone // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* Springer, 1995. Vol. 6, № 12. P. 749–753.

90. Chen K. et al. Growth of c -axis orientation ZnO films on polymer substrates by radio-frequency magnetron sputtering. 2008. Vol. 30. P. 1244–1250.

91. Matsunami N. et al. Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids // *At. Data Nucl. Data Tables*. 1984. Vol. 31, № 1. P. 1–80.

92. Ivanova A.A. et al. Structural evolution and growth mechanisms of RF-magnetron sputter-deposited hydroxyapatite thin films on the basis of unified principles // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 425. P. 497–506.

93. Kester D.J., Messier R. Macro-effects of resputtering due to negative ion bombardment of growing thin films // *J. Mater. Res.* 1993. Vol. 8, № 8. P. 1928–1937.

94. Fanni L. et al. C-texture versus a-texture low pressure metalorganic chemical vapor deposition ZnO films: Lower resistivity despite smaller grain size // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2014. Vol. 565. P. 1–6.

95. Filgueiras M.R.T., Mkhonto D., de Leeuw N.H. Computer simulations of the adsorption of citric acid at hydroxyapatite surfaces // *J. Cryst. Growth*. 2006. Vol. 294, № 1. P. 60–68.

96. Ivanova A.A. et al. Influence of deposition conditions on the composition, texture and microstructure of RF-magnetron sputter-deposited hydroxyapatite thin films // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 591. P. 368–374.

97. Grubova I.Y. et al. Density Functional Theory Study of Interface Interactions in Hydroxyapatite/Rutile Composites for Biomedical Applications // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121, № 29. P. 15687–15695.

98. Prosolov K.A. et al. Glancing angle deposition of Zn-doped calcium phosphate coatings by RF magnetron sputtering // Coatings. 2019. Vol. 9, № 4. P. 1–17.

Приложение А

Раздел 3

Результаты исследования

Results and Discussion

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ81	Турсунханова Рыскуль Болаткызы		

Консультант школы отделения (НОЦ) – Экспериментальной физики:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИЯТШ	ОЭФ Лидер Андрей Маркович	д.т.н., профессор		

Консультант – лингвист ОИЯ ШБИП:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Утятина Янина Викторовна			

3 Results and Discussion

3.1 Study of Coating Morphology

Analysis of cross-sectional images of samples with CaP coatings obtained by SEM showed that coatings deposited in Ar and Kr have approximately the same thickness values (2010 ± 80 nm and 1920 ± 30 nm, respectively). The thickness of the coatings formed in the Xe atmosphere was 1180 ± 130 nm, which was significantly lower compared to the above coatings. In turn, the thickness of the coating obtained in Ne (1420 ± 150 nm) was greater than for Xe, despite the lower working pressure, but less than for Ar and Kr.

The sputtering process of a multicomponent target in various gases is influenced by many factors, among which the threshold sputtering energy (E_{th}) should be distinguished. According to [1], equation (1), which describes the dependence of this parameter on the ratio of the mass of the atomized particle (M_2) to the mass bombarding (M_1), has the following form:

$$\frac{E_{th}}{U_s} = 1.9 + 3.8 \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{-1} + 0.134 \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1.24} \quad (1)$$

This equation allows us to determine E_{th} for each bombarding ion / atomized particle pair, taking into account that we know the surface binding energy (U_s) and particle mass. Masses of bombarding and atomized particles are known, while U_s is not. Therefore, E_{th} is a function of M_1 and M_2 :

$$\frac{E_{th1}(M_1, M_2)/U_s}{E_{th2}(M_1, M_2)/U_s} = \frac{E_{th1}(M_1, M_2)}{E_{th2}(M_1, M_2)} \quad (2)$$

Using this equality, the difference in threshold energy between groups can be estimated without calculating U_s . From equation (2) it follows that the energy transfer coefficients for Ca and P were arranged in increasing order as follows: Xe

(0.717 and 0.618), Kr (0.875 and 0.788), Ne (0.891 and 0.955) and Ar (1 and 0.984). At the same time, a decrease in the atomic mass of the gas increases the amount of energy transferred to the oxygen atom (0.987; 0.817; 0.538 and 0.387 for Ne, Ar, Kr, and Xe, respectively), which, in turn, reduces the coating deposition rate due to the resputtering effect coatings [2,3]. In addition, the threshold energy of oxygen sputtering is also reduced, which increases the intensity of sputtering. A confirmation of this hypothesis is the oxygen content in the coatings.

Another important factor affecting the deposition rate of coatings is the ability of the bombarding ion to transmit energy to the sputtered particle. The coefficient characterizing a part of the energy transferred in a collision of particles is calculated by the formula (3):

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} \quad (3)$$

Four different working gases were used in the work, characterized by different values of the constant M_1 . Thus, the coefficient γ depends only on M_2 for each gas under study.

The energy transfer coefficient from Ar to Ca and to P (1 and 0.984) is higher than that of Kr (0.875 and 0.788). The E_{th}/U_s ratio for Ca and P in Kr (9.899 and 12.221) is higher than in Ar (5.822 and 6.899). These factors lead to an increase in the deposition rate of these elements in the Ar atmosphere compared to precipitation in the Kr atmosphere. However, the coefficient of the energy transfer from Ar to O (0.817) is greater than from Kr (0.538). Moreover, the E_{th}/U_s ratio for O sputtering in Ar (11.437) is lower than in Kr (21.832). These factors lead to a decrease in the deposition rate of these elements in the Ar atmosphere as compared to atomization in the Kr atmosphere.

The combination of the above factors, as well as the larger scattering cross section of the sputtered particles in Kr compared to Ar, explains the equality of the thicknesses of the coatings obtained in these gases.

AFM analysis revealed that the surface of the titanium substrate had a smooth surface with traces of grinding and polishing (Figure 7a). The parameter R_a was $\approx 0.04 \mu\text{m}$. The surface morphology of the coatings deposited in different working gases was significantly different. In addition, the crystallite size of the coating increased with increasing atomic mass of the working gas. The morphology of the coatings formed by sputtering the HA target in Ne was characterized by quasi-equilibrium grains with an average area of $0.02 \mu\text{m}^2$, which formed agglomerates with an area of $0.19 \mu\text{m}^2$.

Coatings deposited in the atmosphere of Ar and Kr also had similar grains, but their area was $0.09 \mu\text{m}^2$ and $0.43 \mu\text{m}^2$, respectively (Fig. 7b – d). A similar trend was observed when thin films of nanocrystalline copper oxide (Cu_2O) were deposited by RF- magnetron sputtering [4]. The grain structure was also not detected in the coatings formed by sputtering of the HA target in Xe (Figure 7e). It can be assumed that the coatings are amorphous. Parameter R_a was approximately the same for all coatings and its value was $0.45 \pm 0.08 \mu\text{m}$.

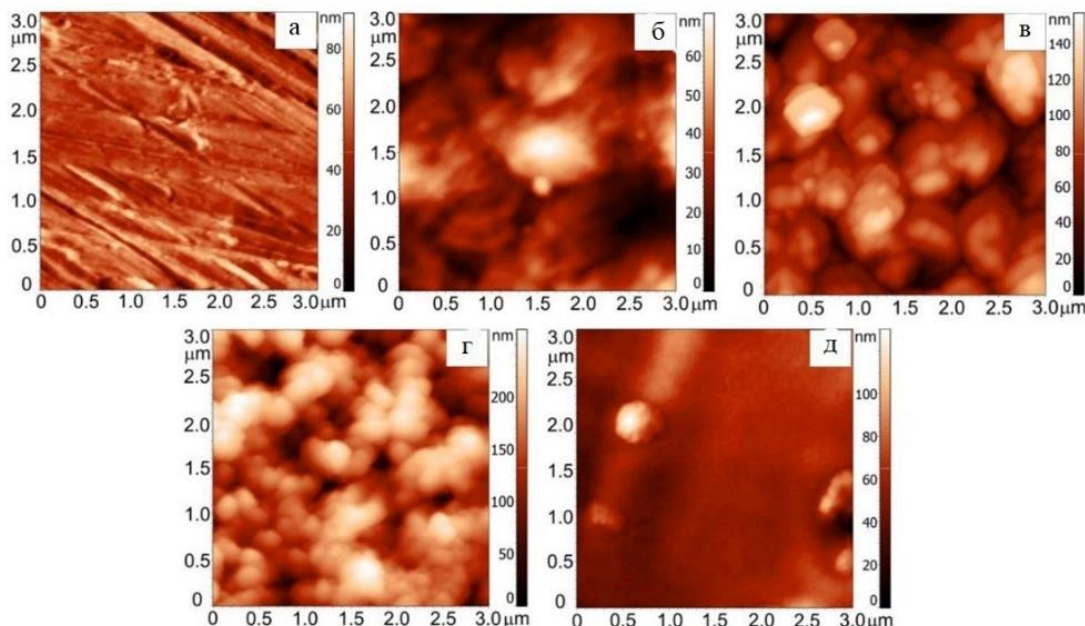


Figure 7 - AFM images of the titanium substrate (a) and coatings formed by sputtering the HA target in the atmosphere of Ne (b), Ar (c), Kr (d) and Xe (d).

3.2 Study of the Elemental Composition of Coatings by Energy Dispersive Analysis (EDX)

According to EDX analysis, the coatings consist of Ca, P, and O (Table 1). The presence of Ti in the elemental composition is explained by the composition of the substrate. The amount of Ti in the coatings decreases with increasing thickness. The Ca/P ratio of coatings formed in the Ar and Kr atmosphere is close to the Ca/P ratio of stoichiometric HA (1.67). Coatings deposited in the atmosphere of Ne and Xe have a higher Ca/P ratio compared to stoichiometric HA.

Table 1 - The elemental composition of the studied coatings (at.%) and the Ca/P ratio.

Sample	Ca	P	O	Ti	Ca/P
HA (Ne)	41.42±0.24*	21.95±0.16*	35.45±0.3*	1.19±0.20*	1.89±0.02*
HA (Ar)	41.09±0.22	23.18±0.16	34.95±0.34	0.77±0.22	1.77±0.01
HA (Kr)	42.56±0.32*	23.95±0.25*	32.55±0.50*	0.93±0.14	1.78±0.01
HA (Xe)	44.70±1.41*	23.17±0.34	30.09±1.13*	2.13±0.68*	1.93±0.05*

p < 0.05 relative to a CaP coated sample formed in Ar.

3.3 Study of the Phase Composition of CF Coatings by X-ray Diffraction Analysis (XRD)

Peaks of the HA crystalline phase were detected (JCPDS file No. 09-0432) on X-ray diffraction patterns of coatings formed in Ne, Ar, and Kr (Figure 8). The presence of a small amount of the crystalline HA phase can be explained by the relatively high temperature of the substrate. X-ray diffraction patterns of CaP coatings formed on the substrate in Xe and Ti were the same. This indicates that the coatings were completely amorphous.

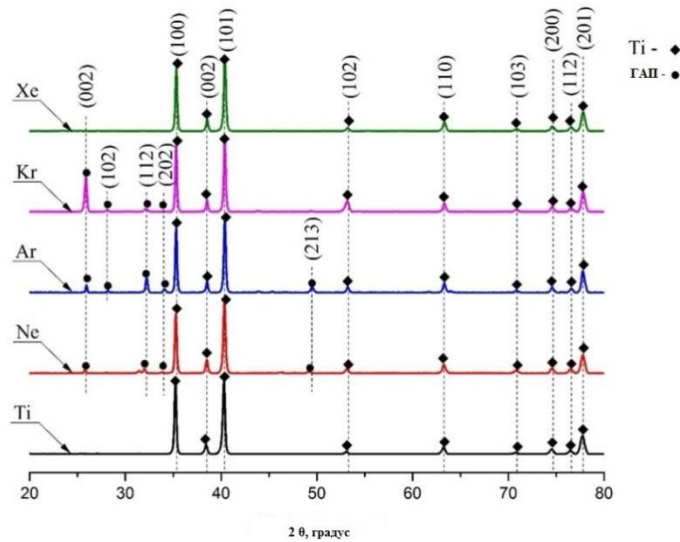


Figure 8 - XRD spectra of the studied coatings and Ti substrates.

To evaluate the preferred crystallite orientation in HAP coatings, texture coefficients (TC_{hkl}) were determined using the following equation [5]:

$$TC_{hkl} = \frac{I_m(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{n} \sum_1^n I_m(hkl)/I_0(hkl)} \quad (4)$$

where $I_m(hkl)$ is the measured relative intensity of x-rays from the plane (hkl) , $I_0(hkl)$ is the relative intensity of x-rays in accordance with the database (JCPDS file No. 09-0432), (hkl) are the reflection indices, and n - the number of reflection planes.

For all CaP coatings (except those formed in Xe), the preferred orientation of the crystals was revealed with the (002) plane parallel to the substrate surface. According to [6], the (002) plane in HA crystals is characterized by the smallest surface energy. In the case of a coating formed in Ar, a pronounced orientation plane (102) is also observed, which indicates a mixed structure of the coatings. In [2, 7], the growth of HA coatings was observed with the preferred orientation of the (002) plane. The authors revealed a change in the texture of coatings deposited by sputtering the HA target, when the films were deposited in an atmosphere of Ar + 10% H₂O [2]. Compared with [2], no changes in the preferred coating texture

were observed in this work, since all CaP coatings were deposited in inert gases that did not react with the target elements.

3.4 Hardness and Young's Modulus

An analysis of the mechanical properties showed that the values of Young's modulus and the substrate's nanohardness are lower than that of HA coatings (Table 2). The nanohardness of the coatings formed in Ne, Ar, and Xe was almost the same. A similar trend was observed for Young's modulus. In the case of coatings formed in Kr, there was a significant decrease in these parameters, namely, by 36% in hardness and by 23% in Young's modulus. This was probably caused by delamination of the coating at the coating-substrate interface due to poor adhesion. This assumption is consistent with the results of the scratch test.

Table 2 - Mechanical properties of the samples.

Sample	E, GPa	H, GPa	Lc. mN
Substrate	155±8	3,6±0,3	–
+ HA (Ne)	207±26	12,6±3,5	238±23
+ HA (Ar)	202±30	13±2,2	140±19
+ HA (Kr)	160±24	8±1,8	162±25
+ HA (Xe)	211±32	12±2,1	>500

+ titanium substrate with CF coatings formed in Ne, Ar, Kr, and Xe working gases.

3.5 Study of Adhesive Properties of Coatings

Figure 9 shows SEM images of scratches on the surface of the coatings under study. The study revealed that all coatings, except those formed in the Xe atmosphere, were destroyed by scratching. The width of the scratches and the peeling area of the coatings increased with an increase in the load on the indenter

and, consequently, with an increase in the depth of penetration of the indenter into the sample. The destruction of coatings formed in the Ne atmosphere began at a critical load of 238 ± 23 mN. The destruction of the coatings occurred through their chipping (Figure 9a and b). The same fracture mechanism was also observed for coatings formed by sputtering the HA target in an Ar atmosphere, but the critical load for coating fracture was the lowest among all coatings and amounted to 140 ± 19 mN. In addition, the area of peeling of coatings from the substrate was larger than that of previous coatings (Figure 9c and d). Along the edges of the scratches on the surface of the samples, with a calcium phosphate coating formed in Kr, crack propagation and delamination are observed (Figure 9e and f). Cracks were located in areas of maximum local curvature of the coatings. The destruction of the coatings began at a critical load of 162 ± 25 mN. On the surface of coatings formed in the Xe atmosphere, no visible delamination is observed up to an increase in the load of 300 mN (Figure 9g and h). Only traces of scratches with a displacement of the substrate material are observed. Moreover, the scratching of these coatings under a load of up to 500 mN did not lead to delamination of the coatings. These results showed that CaP coatings formed in the Xe atmosphere have high adhesion to the substrate.

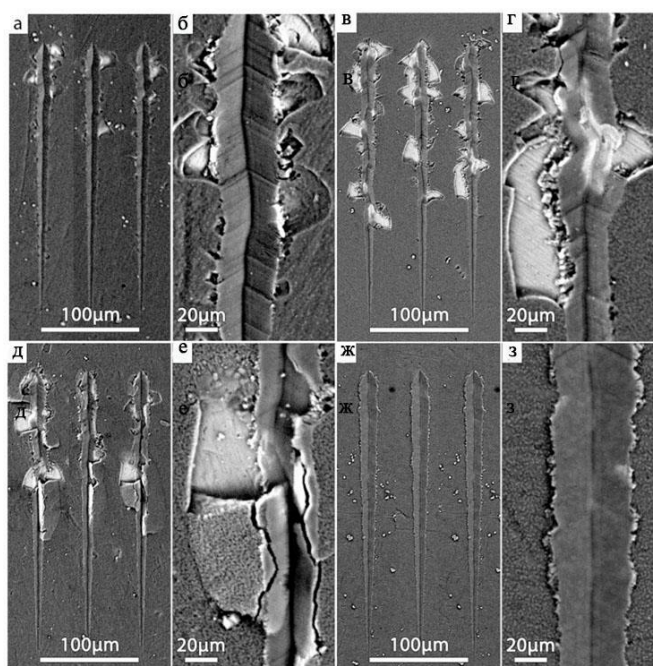


Figure 9 - SEM images of scratches on the surface of coatings formed by sputtering the HA target in the atmosphere of Ne (a, b), Ar (c, d), Kr (e, e) and Xe (g, h).

The high adhesion of coatings formed in Xe to the substrate can be explained by the strong interaction at the interface between amorphous titanium oxide TiO_2 (a TiO_2) and amorphous HAP coating (aHA). In [8], the interaction between aHA and crystalline TiO_2 (r TiO_2), as well as aHA and a TiO_2 , was studied. Since rutile with the (110) orientation has the smallest surface energy, it was chosen for consideration. The authors of [8] calculated the work of adhesion (Wad) for various variants of interactions of aHA and r TiO_2 and a TiO_2 . It was revealed that the interface between aHA and a TiO_2 was characterized by a more negative value of Wad and, as a result, a higher bond strength. These results correlated with calculations of integrated charge transfer. In the interaction of aHAP and a TiO_2 , a slightly greater charge transfer between them was observed than in other types of interactions. The dominant interactions at the interface were Ti – O and Ca – O bonds. The second reason for the high adhesion of coatings formed in Xe is their thickness: thin coatings are characterized by better adhesion. The same results were observed in [9], where the authors formed CF coatings on inclined Ti and Si substrates by high-frequency magnetron sputtering using Zn-substituted hydroxyapatite as a target. Thinner coatings have been shown to be highly scratch resistant.