

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

Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки – 14.03.02 Ядерные физика и технологии
 Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Закономерности формирования иерархической структуры, фазового и элементного составов в микроугловых кальций-фосфатных покрытиях

УДК 621.793:621.794.6:544.344.01

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0А8Б	Акимова Елизавета Борисовна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. лаб. ФНБ ИФПМ СО РАН	Шаркеев Ю.П.	д.ф.-м.н., профессор		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
н.с. ЛФНБ ИФПМ СО РАН	Комарова Е.Г.	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Якимова Т.Б.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ ИЯТШ	Передерин Ю.В.	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор НОЦ Б.П. Вейнберга	Блейхер Г.А.	д.ф.-м.н., доцент		

Компетенции выпускников ООП «Ядерные физика и технологии» по направлению 14.03.02
Ядерные физика и технологии, специализация «Пучковые и плазменные технологии» (2018
года приёма)

Код компетенции	Наименование компетенции
УК(У)-1	Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач
УК(У)-2	Способен определять круг задач в рамках поставленной цели и выбирать оптимальные способы их решения, исходя из действующих правовых норм, имеющихся ресурсов и ограничений
УК(У)-3	Способен осуществлять социальное взаимодействие и реализовывать свою роль в команде
УК(У)-4	Способен осуществлять деловую коммуникацию в устной и письменной формах на государственном языке Российской Федерации и иностранном(-ых) языке(-ах)
УК(У)-5	Способен воспринимать межкультурное разнообразие общества в социально-историческом, этическом и философском контекстах
УК(У)-6	Способен управлять своим временем, выстраивать и реализовывать траекторию саморазвития на основе принципов образования в течение всей жизни
УК(У)-7	Способен поддерживать должный уровень физической подготовленности для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности
УК(У)-8	Способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций
УК(У)-9	Способен проявлять предприимчивость в практической деятельности, в т.ч. в рамках разработки коммерчески перспективного продукта на основе научно-технической идеи
ОПК(У)-1	Способен использовать базовые знания естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования
ОПК(У)-2	Способен осуществлять поиск, хранение, обработку и анализ информации из различных источников и баз данных, предоставлять ее в требуемом формате с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий
ОПК(У)-3	Способен использовать в профессиональной деятельности современные информационные системы, анализировать возникающие при этом опасности и угрозы, соблюдать основные требования информационной безопасности, в том числе защиты государственной тайны
ПК(У)-1	Готов принимать участие в теоретических исследованиях в различных областях физики, связанных с современными высокотехнологическими способами энергетического воздействия на материалы, основанными на использовании радиационных и плазменных потоков, разрабатывать адекватные физические и математические модели изучаемых процессов.
ПК(У)-2	Способен участвовать в экспериментальных исследованиях в различных областях физики, связанных с воздействием плазмы и пучков заряженных частиц на вещество, самостоятельно осваивать современную физическую аналитическую и технологическую аппаратуру, применять современные методы исследования свойств материалов и различных структур, проводить

Код компетенции	Наименование компетенции
	стандартные и сертификационные испытания технологических процессов, оборудования и изделий.
ПК(У)-3	Способен осуществлять самостоятельный поиск, изучение и использование научно-технической информации по тематике исследования, применять современные компьютерные технологии и информационные ресурсы в своей предметной области
ПК(У)-4	Способен проектировать плазменно-пучковые технологические процессы и оборудование для применения в научных исследованиях и промышленности
ПК(У)-5	Готов к участию в производственно-технологической деятельности, связанной с применением плазменных и пучковых технологий для обработки материалов и синтеза новых материалов (в том числе нанесению функциональных покрытий), определению основных параметров технологических процессов, анализу физических и механических свойств изделий и материалов.
ПК(У)-6	Способен применять современные цифровые технологии и пакеты прикладных программ для расчета технологических параметров, обосновывать принятие конкретного технического решения при разработке технологических процессов.
ПК(У)-7	Способен к контролю за соблюдением технологической дисциплины и обслуживанию технологического оборудования

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

Инженерная школа ядерных технологий
Направление подготовки – 14.03.02 Ядерные физика и технологии
Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
_____ Блейхер Г.А.
(Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

бакалаврской работы

Студенту:

Группа	ФИО
0А8Б	Акимовой Елизавете Борисовне

Тема работы:

Закономерности формирования иерархической структуры, фазового и элементного составов в микродуговых кальций-фосфатных покрытиях	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	Приказ №47-2/с от 16.02.2022 г.

Срок сдачи студентом выполненной работы:	15.06.2022 г.
--	---------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объект исследования: кальций-фосфатные покрытия, нанесенные методом микродугового оксидирования на поверхности титана при варьировании величины приложенного напряжения и длительности осаждения.</p> <p>Оборудование:</p> <ol style="list-style-type: none">1) установка микродугового оксидирования «Micro-Arc 3.0» (ИФПМ СО РАН, г. Томск);2) растровый электронный микроскоп Zeiss LEO EVO 50 с приставкой для элементного микроанализа INCA (ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН);3) рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000 (ЦКП НИ ТГУ);4) профилометр-296;5) цифровой микрометр Зубр Эксперт;6) аналитические весы CAS CAUX-220.
--	---

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) Формирование кальций-фосфатных покрытий на поверхности титана методом микродугового оксидирования при варьировании приложенного напряжения и различной длительности нанесения. 2) Исследование морфологии поверхности и внутренней структуры, элементного и фазового составов покрытий. 3) Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение». 4) Раздел «Социальная ответственность».
<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) Закономерности формирования иерархической структуры, фазового и элементного составов в микродуговых кальций-фосфатных покрытиях. 2) Актуальность. 3) Цель и задачи. 4) Материалы и методы. 5) Методы экспериментального исследования. 6) Закономерности роста покрытий. 7) Структура покрытий. 8) Морфология поверхности покрытий. 9) Элементный состав покрытий. 10) Фазовый состав покрытий. 11) Выводы. 12) Благодарности.

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	к.э.н., доцент ОСГН ШБИП Якимова Т.Б.
Социальная ответственность	к.т.н. доцент ОЯТЦ ИЯТШ Передерин Ю.В.

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	04.10.2021 г.
---	---------------

Задание выдал руководитель / консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
н.с. ЛФНБ ИФПМ СО РАН	Комарова Е.Г.	к.т.н.		04.10.2021 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0А8Б	Акимова Елизавета Борисовна		04.10.2021 г.

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

Студенту:

Группа	ФИО
0А8Б	Акимовой Елизавете Борисовне

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	НОЦ Б.П. Вейнберга
Уровень образования	бакалавр	Направление/специальность	14.03.02 Ядерные физика и технологии

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 определялась по средней стоимости по г. Томску. Оклады в соответствии с окладами сотрудников «НИ ТПУ».
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Районный коэффициент – 30 %. Накладные расходы – 85 %.
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Общая система налогообложения (в т.ч. 30 % отчисления во внебюджетные фонды по хоздоговорам).

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	Оценочная карта конкурентных технических решений.
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	Иерархическая структура работ.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. <i>График проведения и бюджет НИ</i>
2. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ</i>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	15.03.2022 г.
---	---------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН ШБИП	Якимова Т.Б.	к.э.н		15.03.2022 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0А8Б	Акимова Елизавета Борисовна		15.03.2022 г.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа 0А8Б	ФИО Акимовой Елизавете Борисовне
----------------	-------------------------------------

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	НОЦ Б.П. Вейнберга
Уровень образования	бакалавр	Направление/специальность	14.03.02 Ядерные физика и технологии

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. <i>Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:</i></p>	<p>Вредных и опасных факторов производственной среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> – микроклимат; – шум; – освещенность; – реагенты; – высокое напряжение; – электромагнитные поля. <p>Чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера):</p> <ul style="list-style-type: none"> – возгорание; – химический ожог; – поражение электрическим током.
<p>2. <i>Перечень законодательных и нормативных документов по теме</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> – ТК РФ Статья 216. Права работника в области охраны труда; – ГОСТ 12.0.003-2015. Система стандартов по безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация; – СП 118.13330.2012. Свод правил. Общественные здания и сооружения.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. <i>Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью; – предлагаемые средства защиты.
<p>2. <i>Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности:</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность; – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения)
<p>3. <i>Защита в чрезвычайных ситуациях:</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС на объекте; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС;

	– разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.
4. <i>Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</i>	– специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.
Перечень графического материала:	
<i>При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию</i>	—

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	15.03.2022 г.
---	---------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОЯТЦ ИЯТШ	Передерин Ю.В.	к.т.н.		15.03.2022 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0А8Б	Акимова Елизавета Борисовна		15.03.2022 г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа включает 94 с., 25 рис., 17 табл., 75 источников литературы.

Ключевые слова: кальций-фосфатное покрытие, микродуговое оксидирование, гидроксипатит, фазовый состав, морфология, иерархическая структура, кажущаяся плотность, шероховатость.

Объектом исследования являются кальций-фосфатные покрытия, нанесенные методом микродугового оксидирования на поверхность образцов из титана VT1-0 при варьировании параметров процесса: величины приложенного напряжения и длительности нанесения.

Цель работы - исследование иерархически организованной структуры, морфологии, фазового и элементного составов кальций-фосфатных покрытий, сформированных методом микродугового оксидирования.

В ходе работы были сформированы кальций-фосфатные покрытия на поверхности титановых образцов методом микродугового оксидирования при анодных напряжениях 200 и 350 В и длительности процесса 1-10 минут. Выполнено исследование влияния величины приложенного напряжения процесса и длительности нанесения покрытия на толщину, шероховатость поверхности, кажущуюся плотность, морфологию, структуру, фазовый и элементный состав сформированных кальций-фосфатных покрытий.

Установлено, что увеличение длительности процесса микродугового оксидирования и величины приложенного напряжения приводит к увеличению толщины, шероховатости, размеров структурных элементов и атомного соотношения Са/Р кальций-фосфатных покрытий, уменьшению объемной пористости покрытий, и структурно-фазовой трансформации от рентгеноаморфного до аморфно-кристаллического состояния.

Область применения: медицинские титановые имплантаты с кальций-фосфатными покрытиями в травматологии, ортопедии, челюстно-лицевой хирургии.

Оглавление

Введение.....	12
1 Литературный обзор	14
1.1 Кальций-фосфатные материалы и покрытия для биомедицинских приложений.....	14
1.2 Физические основы метода микродугового оксидирования	19
1.3 Влияние параметров микродугового оксидирования на свойства кальций-фосфатных покрытий.....	22
1.4 Физические основы методов экспериментального исследования	24
2 Материалы и методы	29
2.1 Экспериментальные материалы и оборудование	29
2.2 Методы экспериментального исследования	31
3 Результаты исследований.....	35
3.1 Закономерности роста КФ покрытий при микродуговом оксидировании	35
3.2 Закономерности формирования кальций-фосфатных покрытий со временем микродугового оксидирования при анодном напряжении 200 В... 38	
3.2.1 Морфология и структура КФ покрытий.....	38
3.2.2 Элементный состав кальций-фосфатных покрытий	43
3.2.3 Фазовый состав кальций-фосфатных покрытий	47
3.3 Закономерности формирования кальций-фосфатных покрытий со временем микродугового оксидирования при анодном напряжении 350 В... 48	
3.3.1 Морфология и структура КФ покрытий.....	48
3.3.2 Элементный состав кальций-фосфатных покрытий	53
3.3.3 Фазовый состав кальций-фосфатных покрытий	57
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	60
4.1 Составление плана-графика выполнения работ	60
4.1.1 Структура работ в рамках научного исследования.....	60
4.1.2 Определение трудоемкости выполнения работ.....	61
4.1.3 Разработка графика проведения научного исследования	62
4.2 Бюджет научного исследования	64
4.2.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты	65
4.2.2 Расчет затрат на специальное оборудование	65
4.2.3 Основная заработная плата.....	67
	10

4.2.4	Дополнительная заработная плата.....	69
4.2.5	Отчисления во внебюджетные фонды.....	70
4.2.6	Накладные расходы	70
4.2.7	Формирование бюджета затрат.....	70
	Выводы по разделу финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	71
5	Социальная ответственность	72
5.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности на рабочем месте	72
5.2	Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	73
5.2.1	Отклонение показателей микроклимата	75
5.2.2	Повышенный уровень шума и вибрации	76
5.2.3	Недостаточная освещенность рабочей зоны	77
5.2.4	Электромагнитное излучение.....	79
5.2.5	Вредные химические вещества	81
5.3	Безопасность в чрезвычайных ситуациях (ЧС).....	82
	Выводы по разделу социальная ответственность.....	84
	Выводы	85
	Список использованных источников	87

Введение

В настоящее время дефекты элементов костной ткани являются одними из наиболее распространенных заболеваний в клинической ортопедии, которые, как правило, приводят к необходимости замены поврежденного участка кости [1]. К материалам, используемым в качестве имплантатов, применяют такие требования, как биологическая активность, прочность и устойчивость к коррозии [2]. Среди различных биоматериалов «чистый» титан и его сплавы часто используются в ортопедической области в качестве имплантатов, так как они являются инертными, биосовместимыми, механически стабильными, обладают невысокой плотностью, низкой токсичностью, высокой устойчивостью к коррозии в агрессивных средах, в том числе в условиях, соответствующих организму человека [3-5]. Однако поверхность титана имеет низкую биоактивность и остеоинтеграцию, что приводит к достаточно низкой скорости роста костной ткани, а также к нестабильности имплантата [2, 4-5].

Нанесение биоактивных керамических покрытий, таких как кальций-фосфатные (КФ) покрытия, позволяет улучшать остеоинтеграцию титановых имплантатов. КФ соединения способствуют прямому химическому связыванию на границе раздела «имплантат/кость», благодаря их сходству по составу с натуральным костным минералом, биоактивности и низкой токсичности, а также они стимулируют образование новой костной ткани [5]. Таким образом, имплантаты на основе титана с КФ покрытием представляют собой сочетание превосходных механических свойств металлического титана, а также высокой биологической активности КФ керамики. Такие виды имплантатов потенциально могут быть использованы в качестве имплантатов в стоматологии и ортопедии [2].

Для нанесения КФ покрытий на поверхности металлов существуют различные методы, такие как плазменное напыление, импульсное лазерное осаждение, магнетронное осаждение, золь-гель метод, электрофоретическое осаждение и т.д. [5]. Одним из перспективных методов нанесения КФ покрытий

на поверхности титана является метод микродугового оксидирования (МДО), который позволяет улучшать коррозионно- и износостойкость титановых сплавов, значительно повышать их биосовместимость и биологическую активность, улучшать сцепление между подложкой и покрытием, а также дает возможность покрывать объекты сложной формы, что является большим преимуществом для биомедицинских применений [6-9]. Ускорить процесс роста костной ткани, улучшить процессы адгезии клеток, пролиферации и дифференцировки можно за счет получения поверхности имплантата с необходимыми шероховатостью, морфологией, топографией и химическим составом [5]. Метод МДО позволяет получать покрытия с иерархически организованной структурой, необходимыми физическими, химическими и биологическими свойствами благодаря варьированию различных параметров процесса, таких как состав электролита, величина приложенного напряжения, плотность тока, длительность нанесения покрытия и т.п. [4, 6-8].

Целью настоящей работы было установление закономерностей формирования иерархически организованной структуры, морфологии, фазового и элементного составов кальций-фосфатных покрытий, сформированных методом микродугового оксидирования.

Для достижения данной **цели** были поставлены следующие **задачи**:

- 1) сформировать КФ покрытия на поверхности титана методом МДО при варьировании приложенного напряжения и различной длительности процесса их нанесения;
- 2) изучить морфологию поверхности и внутреннюю структуру КФ покрытий методом растровой электронной микроскопии (РЭМ);
- 3) исследовать элементный состав КФ покрытий методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС);
- 4) исследовать фазовый состав КФ покрытий методом рентгенофазового анализа (РФА).

1 Литературный обзор

1.1 Кальций-фосфатные материалы и покрытия для биомедицинских приложений

В настоящее время порядка 80 % имплантатов и 95 % ортопедических устройств изготавливают из металлов [10], таких как нержавеющая сталь, сплавы хрома, кобальта и титана [11]. Наиболее часто используемым металлическим биоматериалом является чистый титан благодаря таким свойствам, как высокая трещиностойкость, усталостная прочность, коррозионная стойкость, удельная прочность и относительно не высокий модуль упругости [10-12]. Однако, существующие способы обработки металлов (плавка, литье, ковка, термическая обработка и т.д.) не позволяют улучшать их биологические свойства, способствующие улучшению процесса интеграции имплантата в организме пациента и сокращению времени заживления [10, 12].

Для улучшения процесса остеоинтеграции металлических имплантатов используются кальций-фосфатные (КФ) покрытия ввиду их схожего химического состава с костной тканью [13]. Для достижения хорошей переносимости имплантата считается, что соотношение Ca/P в поверхностном слое покрытия должно быть близко к 1,67, что соответствует материалу минеральной компоненты натуральной кости [14]. КФ соединения имеют несколько типов кристаллических фаз, таких как моногидрат монокальцийфосфата ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), монокальцийфосфат ангидрат ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), дигидрат дикальцийфосфата/брушит ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), дикальцийфосфат ангидрат/монетит (CaHPO_4), октакальцийфосфат ($\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), α -трикальцийфосфат ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), β -трикальцийфосфат ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), гидроксиапатит (ГА) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и тетракальцийфосфат ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) [15]. Каждая фаза имеет различную кристаллическую структуру с различным соотношением Ca/P, а также различную способность к растворению в биологических средах. Среди этих фаз

ГА часто используется в качестве покрытия для металлических имплантатов, поскольку она биосовместима, нецитотоксична, достаточно термодинамически стабильна, обладает высокими коррозионной стойкостью и остеокондуктивностью и является основной компонентой твердых костных тканей [11, 13, 16-18]. Тогда как другие КФ соединения являются предшественниками ГА в жидкостях организма и способствуют локальному увеличению концентрации ионов кальция и фосфат-ионов вокруг поверхности имплантата, что играет важную роль в процессе роста костной ткани [19].

Помимо химического состава покрытия с костной тканью, немаловажными свойствами влияющим на успех имплантации, являются морфология поверхности, смачиваемость, шероховатость и т.д. Морфология поверхности оказывает значительное влияние на формирование костного матрикса. Адгезия клеток на гидрофильных поверхностях сильнее, чем на других поверхностях [16, 18, 20]. Шероховатость поверхности улучшает интеграцию кости *in vivo* и, следовательно, стабильность имплантата. Также известно, что поверхностные поры взаимодействуют с популяциями костных клеток, которые реагируют на размер и форму пор. Кроме того, увеличенная площадь поверхности способствует прикреплению клеток и усиливает биомеханическую связь между костной тканью и имплантатом [21].

Для формирования КФ биопокрытий на поверхности металлических имплантатов с различной морфологией поверхности, толщиной и шероховатостью применяются различные методы нанесения, которые делятся на физические и химические методы. К физическим методам относят плазменное напыление, ионно-лучевое испарение, импульсное лазерное напыление и магнетронное распыление, к химическим методам относят химическое осаждение из паровой фазы (CVD), золь-гель метод, электрофорез, анодирование и микродуговое оксидирование [22].

Метод плазменного напыления заключается в нанесении покрытий с помощью специальных систем, через которые напыляемый материал впрыскивается в виде порошка в дугу, где он расплавляется и осаждается на

поверхность подложки, формируя покрытие толщиной порядка 30–200 мкм. К достоинствам данного метода относятся высокие скорости осаждения и низкая стоимость. Недостатками метода являются плохая адгезия покрытия к подложке и включение в состав покрытия разных фаз ГА [23, 24].

Ионно-лучевое осаждение – это процесс вакуумного осаждения, основанный на сочетании ионно-лучевой бомбардировки и физического осаждения из паровой фазы. Подложку и мишень помещают в вакуумную камеру, где затем осаждают покрытие в атмосфере холодной плазмы. Существуют различные методы ионного распыления, например, ионная имплантация ионное распыление, которые позволяют получать тонкие, однородные покрытия с высокой адгезионной прочностью [25].

В методе **лазерной абляции** используется интенсивное лазерное излучение для испарения и осаждения тонких пленок. В результате испарения материала мишени лазерным пучком образуется плазменный факел, состоящий из возбужденных молекул, атомов, ионов и электронов, который расширяется в вакууме или газовой среде, перенося конденсирующийся материал на подложку. Данным методом получают покрытия толщиной порядка 0,05–5 мкм. К достоинствам метода можно отнести возможность контроля толщины и хорошую адгезию. Недостатками методами являются необходимость в предварительном текстурировании поверхности подложки и включении капельной фазы в состав осаждаемого покрытия [23].

Метод **магнетронного распыления** основан на распылении мишени ионами рабочего газа и последующем осаждении распыленных частиц на поверхности подложки. Особенностью метода магнетронного распыления является использование скрещенных электрического и магнитного полей, изменяющих траекторию движения электронов, что приводит к наиболее эффективной ионизации рабочего газа. Для распыления мишеней из диэлектриков, которыми являются КФ соединения, используют импульсные высокочастотные системы питания. Методом магнетронного распыления получают КФ покрытия толщиной 20-2000 нм. К достоинствам данного метода

относят: получение плотного и однородного покрытия, возможность нанесения покрытия без нагрева подложки, получение химически чистых покрытий, высокую адгезию, возможность контроля стехиометрического и фазового состава покрытий. К недостаткам метода следует отнести низкую скорость осаждения и неэффективное использование материала мишени [24, 26].

В основе метода **химического осаждения из паровой фазы** лежит формирование покрытий на поверхности подложки за счет химической реакции прекурсоров. В вертикальный или горизонтальный проточный реактор, с помещенной в нем нагреваемой подложкой, подают пары одного или нескольких прекурсоров. Между подаваемым в реактор реагентом и предварительно осажденным на поверхности подложки слоем другого реагента протекает периодическая самоостанавливающаяся химическая реакция, за счет чего формируется покрытие. К достоинствам метода относят возможность нанесения покрытий на объекты различной формы, контроль за составом покрытия, низкое содержание примесей. Недостатками метода являются сложность контроля микроструктуры покрытий, трудность получения однородных по толщине и составу покрытий, необходимость нагрева подложки [26].

Золь-гель метод является одним из самых простых методов изготовления тонких пленок, который заключается в формировании твердых покрытий из раствора. Золь-гель процесс состоит из пяти стадий: получение гомогенного раствора предшественников золь-геля; формирование золя путем добавления необходимого реагента; превращение золя в гель путем поликонденсации; формирование геля в соответствии с требуемой формой; спекание геля для получения желаемого керамического покрытия. Толщина покрытия обычно составляет менее 1 мкм. Золь-гель процесс имеет несколько преимуществ, таких как отличная адгезия, хорошая коррозионная стойкость, получение материала высокой чистоты, низкие температуры спекания (200–600 °С), простота процесса и возможность покрытия сложных форм. Однако, у золь-гель метода есть недостатки, такие как низкая износостойкость и дорогое сырье [23].

Электрофорез заключается в осаждении ионов электролита на одном из электродов. Электрофорез позволяет получать покрытия различной толщины. Осаждаемые покрытия достигают толщины 0,1-2,0 мкм. Электрофоретический процесс прост и не требует дорогостоящего оборудования. Кроме того, можно легко покрывать подложки с большой площадью и сложной формой. Одним из недостатков этого процесса является необходимость спекания после покрытия при температуре около 800 °С, что может приводить к изменению структуры подложки и фазового состава покрытия [25, 27].

Анодирование заключается в образовании в растворе электролита оксидной пленки на поверхности металла под действием электрического тока. В зависимости от состава электролита на поверхности подложки осаждается относительно тонкое (не более 10 мкм) электроизоляционное покрытие либо толстое пористое покрытие (до 100 мкм). К достоинствам метода относят возможность получать защитные покрытия с поровой структурой на поверхности. Недостатками метода являются: возможность формировать защитные покрытия только на тех металлах, которые способны образовывать на своей поверхности устойчивые оксиды, а также необходимость удаления остатков кислот электролита из покрытия [26].

Микродуговое оксидирование (**МДО**), также известное как плазменно-электролитическое оксидирование (**ПЭО**), является передовым электрохимическим методом, основанным на анодировании при высоких напряжениях, превышающих напряжение пробоя диэлектрика оксидного слоя и газовой оболочки. В результате образуются кратковременные многочисленные плазменные микрочастицы, способствующие быстрому росту покрытия и образованию новых фаз, состоящих из частиц электролита и подложки [21]. Благодаря данному методу на поверхности металлов вентильных групп получают толстые (до 400 мкм) защитные и многофункциональные биокерамические покрытия с улучшенной износостойкостью, коррозионной стойкостью, развитой морфологией поверхности и широким спектром физических и химических свойств [21, 27].

1.2 Физические основы метода микродугового оксидирования

В настоящее время нет общепринятой теории о механизме протекания процесса МДО [28]. Это связано с тем, что механизм образования покрытия МДО несколько сложен из-за множества электрохимических, химических и термических реакций. Образование оксидной пленки, растворение первичной пленки и выделение газа на поверхности анода составляют основную реакцию в процессе МДО. Преобладание любой из этих реакций зависит от материала подложки, состава электролита и электрофизических параметров процесса [29].

На рисунке 1.1, а представлена типичная зависимость напряжения от длительности процесса МДО. Процесс МДО можно условно разделить на три отличительные стадии: первой стадии соответствует анодное окисление (до напряжения пробоя), вторую стадию называют динамическим МДО (от напряжения пробоя до критического), третья стадия соответствует стационарному режиму (от критического до конечного напряжения) [30].

Процесс МДО начинается с анодного окисления, при этом происходит линейный рост напряжения между анодом и электролитом. При этом на поверхности подложки происходит перемещение ионов O^{2-} на границу раздела оксид/металл, растворение подложки, интенсивное выделение газа и, в конечном итоге, образование барьерной пленки со столбчатой структурой, перпендикулярной поверхности подложки. При достижении напряжения пробоя происходят локальные пробои оксидного диэлектрического слоя. На этом этапе процесса на поверхности образца образуется большое количество маленьких белых искр, при этом происходит снижение скорости роста напряжения. При искровом разряде происходит локальное утолщение покрытия после пробоя диэлектрика. На третьем этапе напряжение достигает максимального значения и со временем процесса практически не изменяется. При этом белые искры изменяются на оранжевые, которые медленно перемещаются по всей поверхности и постепенно увеличиваются в размере. Постоянство напряжения со временем процесса может быть связано с формированием покрытия

постоянного сопротивления, в результате чего для поддержания разряда не требуется повышение напряжения.

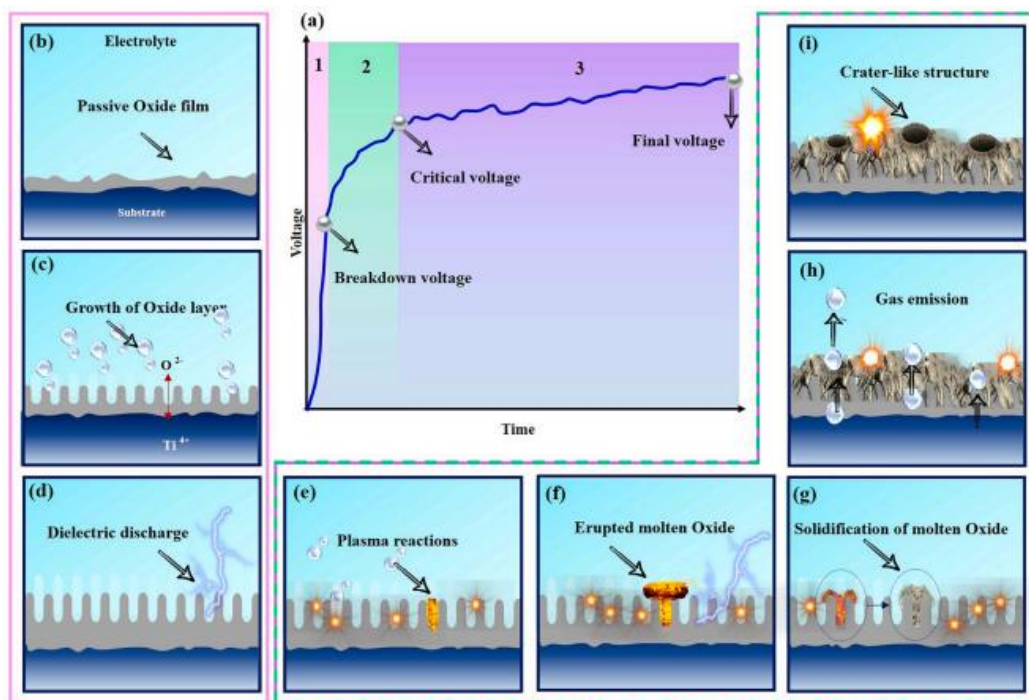


Рисунок 1.1 – Схемы связанных явлений в процессе нанесения МДО-покрытия: (а) диаграмма зависимости напряжения от времени; (b-i) стадии формирования покрытия методом МДО [30]

На первом этапе (рис. 1.1, b, c) происходит рост оксидной пленки пропорционально приложенному напряжению. Этот рост объясняется миграцией ионов Ti^{4+} и O^{2-} на границе раздела подложка/электролит. В этих условиях образуется аморфный и пористый оксидный слой с плохими механическими свойствами.

Достижение напряжения величины напряжения пробоя приводит к пробое диэлектрического слоя (рис. 1.1, d). В результате снижения диэлектрической стабильности в областях с низкой проводимостью в оксидном слое образуется несколько отдельных разрядных каналов. Можно утверждать, что любой разряд происходит из-за локального снижения диэлектрической неустойчивости. Из-за электронной лавины температура и локальное давление разрядных каналов повышаются до 10 000 К и 1000 МПа соответственно, что

приводит к образованию плазмы. Анионные компоненты из электролита поступают в разрядные каналы под действием сильного электрического поля. В то же время из-за высокой температуры металлической подложки ее элементы отделяются от подложки и попадают в разрядные каналы, а затем окисляются после плавления (рис. 1.1, e). Затем окисленный материал выходит из каналов и попадает на поверхность покрытия, которая находится в контакте с электролитом. После чего происходит остывание разрядных каналов и осаждение продуктов реакции на их стенках. Этот процесс происходит в разных точках покрытия, из-за чего увеличивается общая толщина покрытия. Быстрое охлаждение оксидного слоя происходит в результате контакта с относительно холодным электролитом (рис. 1.1, f, g). Образовавшиеся пузырьки газа выходят через разрядный канал, создавая круглую область с полостью в центре, которая похожа на структуру вулканического кратера (рис. 1.1, h, i) [30].

Существует иное предположение о механизме пробоя оксидной пленки, согласно которому пробой развивается по аналогии с тлеющим разрядом (рис. 1.2) [28]. На первой стадии процесса формируется множество мелких пузырьков газа, а также тонкая оксидная пленка (рис. 1.2, a). На второй стадии образуется пузырьковый слой (рис. 1.2, b). При этом анионы электролита притягиваются к пузырьковому слою, в результате чего на подложке образуется множество областей с сильными электрическими полями. При этом возможна ионизация частиц газа в пузырьковой зоне, также возможно, что пузырьки взрываются под действием сильных электрических полей, кроме того, свободные электроны могут первоначально образовываться на границе раздела оксид/электролит из-за сильных электрических полей. В этом заключается основное отличие от традиционных представлений о механизме пробоя, где первичный пробой происходит с попаданием электронов в пленку. На третьей стадии разряд происходит в областях с наименьшей диэлектрической проницаемостью, имеющих дефекты и после взрыва пузырькового слоя (рис. 1.2, c, d) [29].

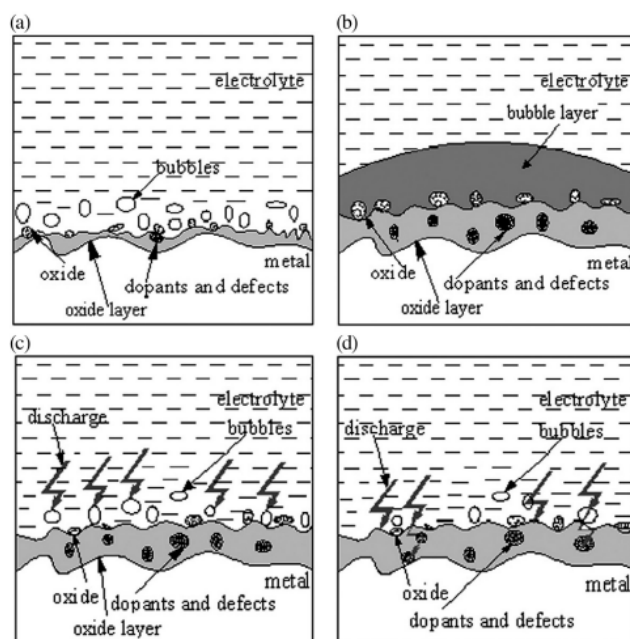


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение стадий процесса МДО: (а) анодирование, (b) переходная стадия; (с, d) плазменный разряд [29]

1.3 Влияние параметров микродугового оксидирования на свойства кальций-фосфатных покрытий

Метод МДО позволяет получать КФ покрытия на поверхности металлов и сплавов с широким спектром физико-химических и механических свойств благодаря варьированию состава электролита и электрофизических параметров процесса. Материал подложки определяет такие параметры МДО, как напряжение пробоя, что делает возможным использование исключительно металлов вентильных групп и их сплавов, поскольку на поверхности этих металлов формируется диэлектрический оксидный слой. К металлам вентильных групп относятся Al, Ti, Zr, Nb, Ta, Mg, Hf и др. [27].

Состав электролита также является одним из ключевых факторов, влияющим на свойства формируемых покрытий. Изменение химического состава электролита приводит к изменению напряжения искрообразования, а также размера, интенсивности и количества искр, из-за чего формируются покрытия с различными пористостью, размером пор и толщиной. Так при

использовании силикатного электролита формируются толстые покрытия с неоднородной пористой структурой, электролиты на основе алюмината имеют высокую пористость при малых размерах пор, фосфатные электролиты позволяют получать покрытия с развитой поровой структурой [27, 31-32]. В работе [14] было рассмотрено влияние рН фосфатного электролита на свойства и состав покрытия. Было установлено, что в покрытиях, сформированных в щелочных электролитах, достигается максимально близкое к ГА соотношение Са/Р (1,38), однако, такие покрытия имеют высокую фазовую неоднородность. Максимально достигнутое соотношение Са/Р в покрытиях, формируемых в кислых электролитах, составило 0,98, что ниже, чем для щелочных электролитов, но данные покрытия имеют лучшие биологические свойства по сравнению с покрытиями, полученными в щелочных электролитах.

Свойства получаемых покрытий также зависят от электрофизических параметров процесса МДО, например, от величины плотности тока и приложенного напряжения, режима МДО (постоянный, переменный, импульсный ток/напряжение), частоты следования импульсов, скважности, длительности процесса и т.д. [27].

При постоянном токе или напряжении по мере протекания процесса МДО увеличивается интенсивность и количество микродуговых разрядов. Также образуются большие долгоживущие разряды, которые могут оказывать ухудшающее воздействие как на формирующееся покрытие, так и на подложку и, таким образом, приводить к формированию дефектов. Поэтому для ограничения воздействия сильных разрядов на покрытие используют импульсные ток или напряжение. [33]. Биполярные источники питания позволяют повысить скорости роста покрытий, увеличить их предельную толщину, адгезию к подложке и количество пор [34].

Частота импульсов также является важным электрическим фактором в морфологии микродуговых покрытий. Увеличение частоты переменного тока приводит к уменьшению размера поверхностных пор и, следовательно, пористости покрытий [29].

В работе [35] было установлено, что величина приложенного напряжения влияет на возможность формирования микродуговых покрытий. При достаточно низких напряжениях не происходит формирования однородного покрытия, тогда как при достаточно высоких напряжениях происходит обгорание и деструкция покрытия. Было выявлено, что увеличение приложенного напряжения приводит к увеличению толщины, шероховатости и размеров пор формируемого покрытия. С увеличением напряжения структура покрытия превращается из аморфной в аморфно–кристаллическую, и образуются соединения на основе кальция и фосфора, в частности, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaHPO_4 и другие, содержание которых также зависит от величины приложенного напряжения [27, 34-35].

Также одним из важных параметров, влияющих на свойства сформированных покрытий, такие как толщина, шероховатость и соотношение Ca/P, является длительность процесса МДО [14, 29]. Как показали авторы работы [34], увеличение продолжительности обработки в электролите приводит к фазовым превращениям, например, анатаза в рутил, а также к увеличению размеров микропор. При определенных значениях напряжения и продолжительности процесса МДО на поверхности TiO_2 могут образовываться фазы, сходные по структуре с ГА, что повышает биологическую активность материала.

1.4 Физические основы методов экспериментального исследования

Для изучения структуры, морфологии, элементного и фазового составов сформированных микродуговых КФ покрытий в работе были использованы следующие методы экспериментального исследования: растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС).

Свое широкое использование РЭМ получил благодаря высокой разрешающей способности, а также объемности получаемых изображений, что помогает получать более полную информацию о топографии поверхности

образца [36]. Растровый электронный микроскоп – прибор, используемый для исследования и анализа микроструктурных характеристик твердых тел.

Для получения РЭМ-изображения поверхность анализируемого образца облучается сфокусированным (диаметр до 10 нм) электронным пучком (зондом), поступательно перемещающимся вдоль параллельных линий. Взаимодействие пучка с веществом образца вызывает образование нескольких видов излучений (вторичные и отраженные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, рассеянные назад электроны и др. (рис. 1.3)), которые регистрируются датчиком и в дальнейшем используются для формирования изображения на мониторе [36-37].



Рисунок 1.3 – Виды излучений, возникающие при взаимодействии электронного луча с объектом [37]

На рисунке 1.4 представлена упрощенная схема растрового микроскопа. Для избежания рассеивания электронного пучка в камере микроскопа поддерживается высокий вакуум порядка 10^{-5} Па [38]. Сформированный электронный пучок проходит через систему электродов и электромагнитов, которые фокусируют и перемещают пучок по поверхности образца. Ускоренный пучок взаимодействует с поверхностью образца, в результате чего возникает вторичное излучение, которое регистрируется датчиком, после чего полученный сигнал усиливается. Регистрируемый сигнал регулирует яркость электронного пучка в электронно-лучевой трубке монитора, на экране монитора формируется

изображение поверхности образца. Размер зонда и его перемещение по поверхности образца определяют разрешающую способность прибора [37].

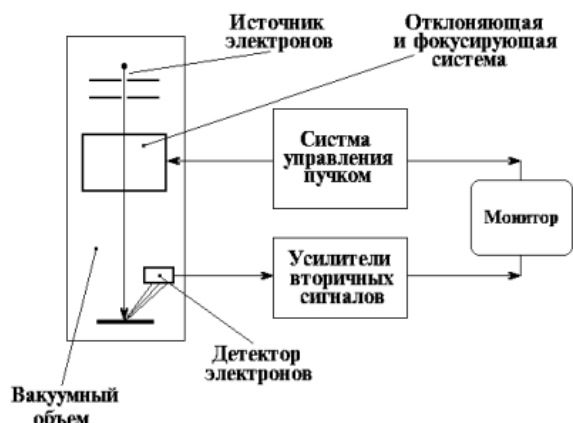


Рисунок 1.4 – Схема устройства РЭМ [37]

РФА используется для идентификации различных фаз, содержащихся в образце, на основе анализа дифракционной картины, получаемой при интерференции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов облучаемого образца. Помимо установления фаз, содержащихся в веществе, РФА также позволяет производить оценку количества фаз в смеси [39].

При прохождении рентгеновских лучей через вещество одним видом взаимодействия является рассеивание. Так как расстояние между атомами соизмеримо с длиной волны вторичного когерентного излучения, то кристалл может служить для него дифракционной решеткой (рис. 1.5). Рассеивание излучения происходит в различных направлениях. Усиление (интерференция) рентгеновских лучей возможно при следующем условии, называемом условием дифракция рентгеновских лучей Вульфа-Брэггов:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda, \quad (1.1)$$

где d – межплоскостное расстояние;

θ – угол рассеяния;

n – порядок отражения ($n = 1, 2, 3$);

λ – длина волны.

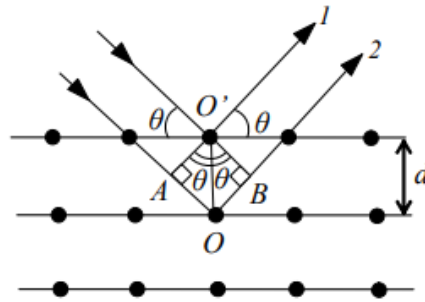


Рисунок 1.5 – Отражение рентгеновских лучей в кристалле [39]

Выполнение условия Вульфа-Брэггов при различных углах падения рентгеновского пучка регистрируется возникновением максимума на рентгенограмме, интенсивность которого зависит от интенсивности отраженного луча.

Принципиальная схема рентгеновского дифрактометра представлена на рисунке 1.6.

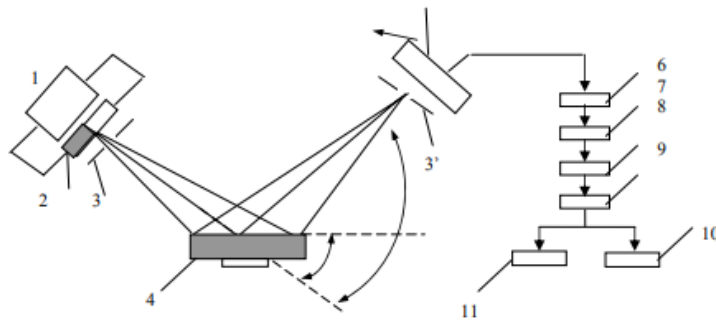


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема рентгеновского дифрактометра [39]: источник высокого напряжения (1), рентгеновская трубка (2), диафрагмы (3, 3'), образец (4), счетчик квантов (5), фотоэлектронный умножитель (6), усилитель (7), дискриминатор (8), пересчетная схема (9), самопишущее устройство (10), интенсивметр (11)

Работа дифрактометра основывается на фокусирующей геометрии Брэгга-Брентано. Излучение рентгеновской трубки фокусируется при помощи диафрагмы, попадает на образец и дифрагируется кристаллической решеткой образца. После чего отраженные лучи фокусируются диафрагмой и регистрируются счетчиком [39]. Дифракционные пики являются результатом

интерференции отраженного излучения от периодической трехмерной структуры пробы. Интенсивность пика характеризует тип атома и положение в кристаллической решетке. По угловым положениям и интенсивности дифракционных пиков на рентгенограмме определяют кристаллическую структуру вещества [40].

Метод ЭДС применяется для качественного и количественного определения элементного состава исследуемого образца. В основе метода используется регистрация и анализ энергетических спектров характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) при прохождении электронов через образец. На рисунке 1.7 представлена схема энергодисперсионного рентгеновского спектрометра. Рентгеновское излучение, которое испускает исследуемый образец, попадает в детектор, который чаще всего изготовлен из монокристалла сверхчистого кремния, легированного литием. Накапливаемые на затворе полевого транзистора заряды преобразуются в импульсы напряжения, которые анализируются многоканальным анализатором высоты импульсов. В результате получается зависимость количества рентгеновских фотонов от энергии рентгеновского излучения, по которой определяется элементный состав образца [41].

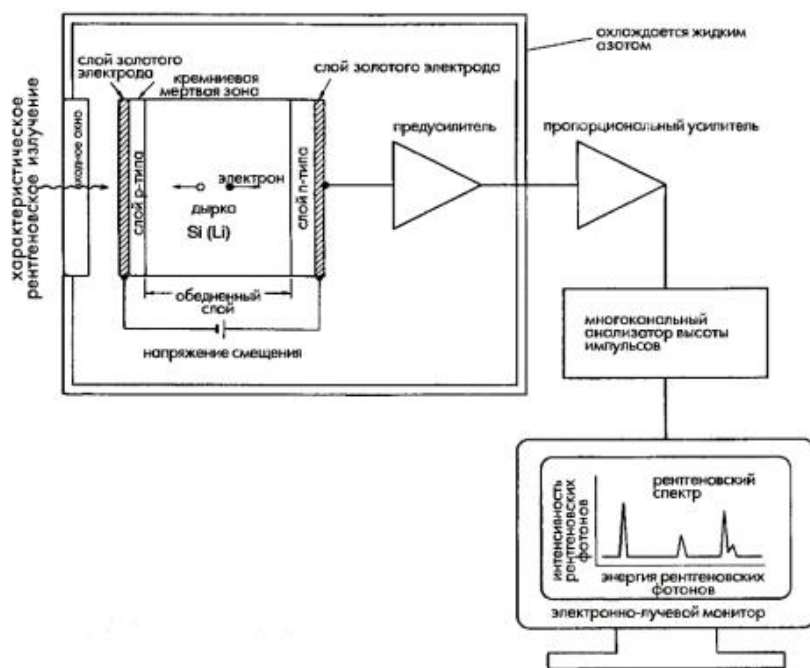


Рисунок 1.7 - Схема энергодисперсионного рентгеновского спектрометра [41]

2 Материалы и методы

2.1 Экспериментальные материалы и оборудование

В работе экспериментальные образцы были изготовлены из технически чистого титана марки ВТ1-0 размером $10 \times 10 \times 1$ мм³. Пробоподготовка образцов состояла из следующих этапов:

1. шлифовка образцов на наждачных бумагах с последовательным уменьшением зернистости от Р120 до Р1000;
2. ультразвуковая чистка образцов в растворе ПАВ, дистиллированной воде и затем в этиловом спирте в течение 10 минут при 35 °С для удаления загрязнений.

Нанесение КФ покрытий производили в базовом электролите следующего состава: ортофосфорная кислота H_3PO_4 (30%-ный раствор), карбонат кальция CaCO_3 (100 г/л) и синтезированный нанокристаллический гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА, 60 г/л) [27, 28, 35]. ГА был синтезирован механохимическим методом в ИХТТМ СО РАН (г. Новосибирск), условия синтеза и характеристики полученных порошков ГА описаны в работе [42].

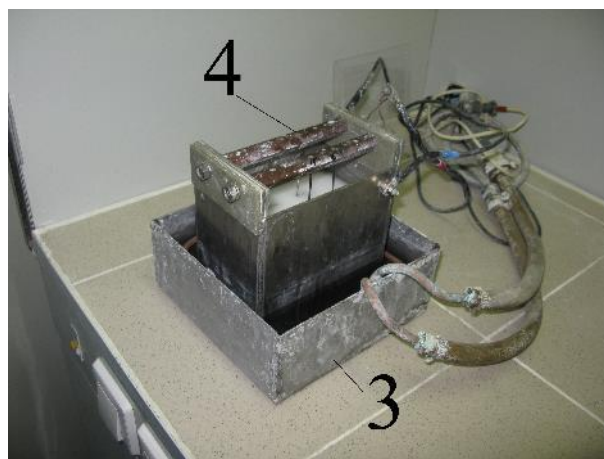
При подготовке электролита в 30%-ный водный раствор H_3PO_4 небольшими порциями при тщательном перемешивании вводили CaCO_3 , который в результате химической реакции с H_3PO_4 полностью растворялся. После окончания процесса газовыделения в электролит при постоянном перемешивании вводили ГА, который частично растворялся в кислой среде электролита (рН=1 - 2). Приготовленный электролит выдерживали в течение нескольких дней для окончания протекания химических реакций между реагентами, после чего был получен гомогенный электролит-суспензия, содержащий нанодисперсную фазу ГА [27].

КФ покрытия наносили методом МДО на полупромышленной установке «Micro-Arc 3.0» (ИФПМ СО РАН, г. Томск), внешний вид которой представлен на рисунке 2.1. Установка состоит из импульсного источника питания

постоянного тока со встроенным осциллографом, гальванической ванны из чистого титана (катод) с системой охлаждения, электрода из чистого титана для крепления образца (анод) и управляющего компьютера, перемешивание электролита производится электрической мешалкой, контроль за температурой осуществляется с помощью термопары [27, 28].



(а)



(б)

Рисунок 2.1 – Внешний вид установки «Micro-Arc 3.0»: 1 – импульсный источник питания, 2 – управляющий компьютер, 3 – гальваническая ванна, 4 – комплект электродов

Экспериментальные образцы закреплялись на электроде и погружались в электролит, в процессе МДО на них подавалось анодное напряжение, а ванна с электролитом являлась катодом. При направленном движении тока электрически заряженные ионы, комплексные соединения и частицы в электролите притягивались к образцу и осаждались в виде покрытия под действием микродуговых разрядов. Покрытия наносили при следующих параметрах МДО, оптимизированных ранее [27]: анодный потенциостатический режим, длительность импульсов 100 мкс, частота импульсов 50 Гц, форма импульсов – прямоугольная, коэффициент заполнения 0,5 %. В настоящей работе нанесение покрытий выполняли при подаваемых напряжениях на анод 200 и 350 В, поскольку данные величины являются крайними границами рабочего интервала напряжений для используемого электролита согласно ранее выполненным исследованиям [27, 35, 43]. С целью установить закономерности роста покрытий

со временем, в работе наносили КФ покрытия при выбранных напряжениях 200 и 350 В в течение различного времени: 1, 2, 4 и 10 мин.

2.2 Методы экспериментального исследования

Во время процесса МДО были получены осциллограммы тока и рассчитана плотность тока по следующей формуле:

$$j = \frac{I}{S} \cdot D, \quad (2.1)$$

где j – плотность тока;

I – сила тока;

S – площадь образца (в нашем случае равная 100 мм²);

D – коэффициент заполнения (в нашем случае равный 0,5 %).

Морфологию поверхности, внутреннюю структуру и элементный состав КФ покрытий исследовали методами РЭМ и ЭДС на электронном микроскопе Zeiss LEO EVO 50 с приставкой для элементного микроанализа INCA Oxford Instruments (ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН).

Размеры структурных элементов покрытия определяли методом «секущей» [44] по РЭМ-изображениям при помощи программы Adobe Photoshop CS3. Анализ проводился по 9 РЭМ-изображениям при увеличениях ($\times 1000$, $\times 2000$, $\times 5000$) на каждый вид покрытия.

Последующий статистический анализ размеров структурных элементов был выполнен с использованием методов описательной (дескриптивной) статистики [45], а статистические данные были представлены в виде диаграмм размаха, представленных на рис. 2.2.

На диаграммах размаха нижняя и верхняя границы распределений, отделяющих выбросы, определяются следующим выражением (ГОСТ Р ИСО 16269-4-2017) [46]:

$$Q_1 \pm k \cdot (Q_3 - Q_1) \quad (2.5)$$

где Q_1 – нижний квартиль;

Q_3 – верхний квартиль;

$k = 1,5$ (для нормального распределения);

$k = 3$ (распределение, отличающееся от нормального).

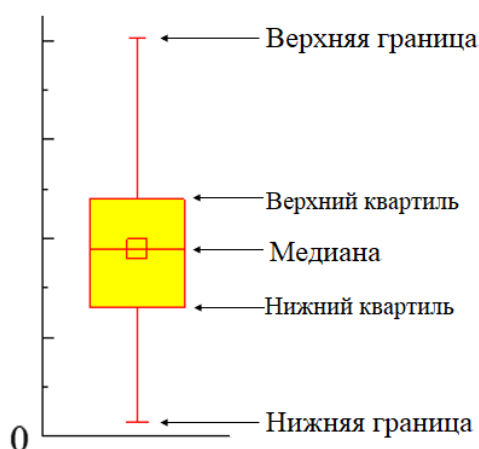


Рисунок 2.2 – Пример диаграммы размаха

Соответствие распределения нормальному определялось с помощью критерия Колмогорова-Смирнова с поправкой Лиллиефорса при уровне значимости $p < 0,05$ [47]. В случае нормального распределения центральная тенденция описывалась при помощи среднего значения и стандартного отклонения. Распределение, несоответствующее нормальному, описывалось медианой и межквартильным диапазоном ($Q_1 - Q_3$).

Поверхностную и внутреннюю пористость покрытий определяли металлографическим методом с использованием программы PhotoM (рис. 2.2) по формуле:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n S_i}{S_{\text{общ}}} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где P – пористость покрытий;

s_i – площадь i -го участка, приходящегося на поры;

n – количество участков, приходящихся на поры;

$s_{\text{общ}}$ – общая площадь микрофотографии.

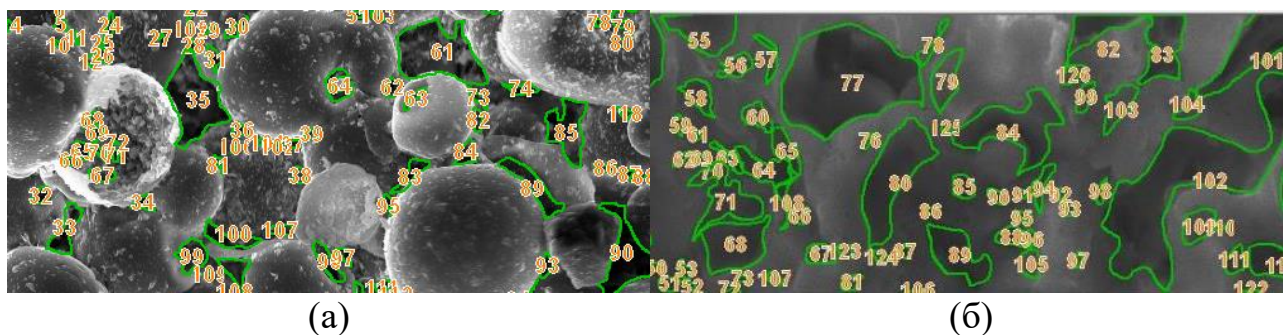


Рисунок 2.3 – РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного излома (б) покрытий с выделением поровых пространств в покрытии

РФА покрытий был выполнен на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (ЦКП НИ ТГУ) в геометрии Брэгга-Брентано в стандартном режиме в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, с шагом сканирования $0,02^\circ$, временем экспозиции 3 с. Для идентификации фаз была использована порошковая база данных ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Шероховатость поверхности по параметру R_a определяли с помощью Профилометра-296, как среднее арифметическое абсолютных отклонений профиля в пределах базовой длины по следующей формуле (ГОСТ 25142-82) (рис. 2.4) [48]:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |h| dx, \quad (2.3)$$

где l – базовая длина;

h – отклонение точек профиля от средней линии.

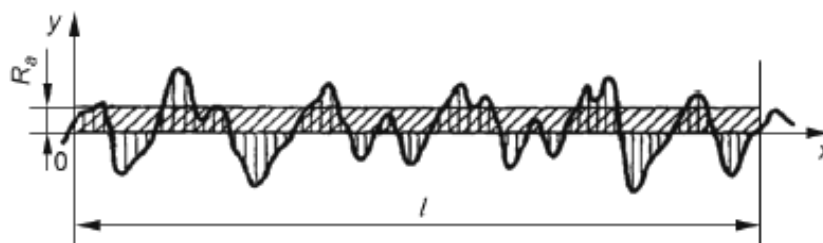


Рисунок 2.4 – Среднее арифметическое отклонение профиля [48]

Толщину образцов и покрытий измеряли с помощью цифрового микрометра Зубр Эксперт (ГОСТ 6507-90) первого класса точности с предельной

допускаемой погрешностью ± 1 мкм. Массу образцов измеряли на аналитических весах CAS CAUX-220 первого специального класса точности с точностью измерений 1 мг.

Кажущуюся плотность покрытия рассчитывали по следующей формуле:

$$\rho = \frac{\Delta m}{2 \cdot S \cdot d}, \quad (2.4)$$

где ρ – кажущаяся плотность покрытия (г/см³);

Δm – прирост массы (г);

S – площадь образца (см²);

d – толщина покрытия (см).

Для построения аппроксимирующих функций экспериментальных данных использовали метод наименьших квадратов [49].

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Увеличение продолжительности жизни и изменение образа жизни привели к тому, что в последние десятилетия выросла необходимость в использовании медицинских имплантатов. Одним из перспективных способов лечения болезней и проблем, вызванных повреждением и поражением костной ткани, является использование металлических имплантатов с биоактивными кальций-фосфатными покрытиями, которые значительно ускоряют рост костной ткани и, соответственно, сокращают срок реабилитации [56]. В рамках выпускной работы проводилось исследование влияния параметров процесса микродугового оксидирования на характеристики сформированных кальций-фосфатных покрытий. В данном разделе представлены разработанный план-график исследования, а также расчет бюджета исследования.

4.1 Составление плана-графика выполнения работ

4.1.1 Структура работ в рамках научного исследования

В рамках текущей НИР была сформирована рабочая группа из двух человек, в состав которой вошли: руководитель и младший научный сотрудник (м.н.с.). Перечень этапов и работ по выполнению НИР, а также распределение исполнителей по видам работ приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Перечень этапов, работ и распределение обязанностей

Основные этапы	№	Содержание работ	Должность
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
	2	Выбор направления исследований и способа решения задач	Руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	3	Подбор и изучение материалов по теме	м.н.с.
	4	Составление плана экспериментов	Руководитель
	5	Подготовка образцов для экспериментов	м.н.с.
	6	Проведение экспериментальных работ	м.н.с.

	7	Исследование полученных образцов	м.н.с.
Обобщение и оценка результатов	8	Анализ и обработка полученных результатов	м.н.с.
	9	Обсуждение и оценка эффективности результатов	Руководитель, м.н.с.
Оформление отчета по НИР	10	Составление пояснительной записки	м.н.с.
	11	Подготовка к защите	м.н.с.

4.1.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудоемкость выполнения НИР оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер. Для определения, ожидаемого (среднего) значения трудоемкости работ $t_{ож}$ используется следующая формула:

$$t_{ожi} = \frac{3t_{min i} + 2t_{max i}}{5}, \quad (4.1)$$

где $t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

$t_{min i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предложении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{max i}$ – максимальная возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предложении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_P учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями:

$$T_{Pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i}, \quad (4.2)$$

где T_{Pi} – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$T_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.дн.;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе чел.

4.1.3 Разработка графика проведения научного исследования

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Для удобства построения графика длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (4.3)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (4.4)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Коэффициент календарности составляет:

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 104 - 14} = 1,48.$$

Результаты расчётов временных показателей по приведенным выше формулам представлены в таблице 4.2.

Таким образом, суммарная длительность работ в календарных днях (T_k): для руководителя – 12 дней, для м.н.с. – 106 дней.

Таблица 4.2 – Временные показатели проведения научного исследования

№	Название работ	Трудоёмкость работ			Исполнитель	T_p , раб. дн.	T_k , кал. дн.
		t_{min} , чел-дн.	t_{max} , чел-дн.	$t_{ожс}$, чел-дн.			
1	Составление и утверждение технического задания	1,0	2,0	1,4	Руководитель	1,4	2,0
2	Выбор направления исследований и способа решения задач	1,0	2,0	1,4	Руководитель	1,4	2,0
3	Подбор и изучение материалов по теме	7,0	15,0	10,2	м.н.с.	10,2	15,0
4	Составление плана экспериментов	1,0	2,0	1,4	Руководитель	1,4	2,0
5	Подготовка образцов для экспериментов	3,0	7,0	4,6	м.н.с.	4,6	7,0
6	Проведение экспериментальных работ	1,0	3,0	1,8	м.н.с.	1,8	3,0
7	Исследование полученных образцов	7,0	12,0	9,0	м.н.с.	9,0	13,0
8	Анализ и обработка полученных результатов	10,0	15,0	12,0	м.н.с.	12,0	18,0
9	Обсуждение и оценка эффективности результатов	6,0	10,0	7,6	Руководитель, м.н.с.	3,8	6,0
10	Составление пояснительной записки	20,0	35,0	26,0	м.н.с.	26,0	38,0
11	Подготовка к защите	3,0	5,0	3,8	м.н.с.	3,8	6,0

На основании полученных данных был построен план-график в виде диаграммы Ганта. График построен с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования. При этом работы на графике выделены различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу. Календарный план-график выполнения данной дипломной работы в виде диаграммы Ганта представлен ниже в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

№	Название работ	Исполнитель	T _k , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ													
				февр		март			апр			май			июнь		
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель	2	■													
2	Выбор направления исследований и способа решения задач	Руководитель	2	■													
3	Подбор и изучение материалов по теме	м.н.с.	15	▨													
4	Составление плана экспериментов	Руководитель	2			■											
5	Подготовка образцов для экспериментов	м.н.с.	7			▨											
6	Проведение экспериментальных работ	м.н.с.	3				▨										
7	Исследование полученных образцов	м.н.с.	13				▨										
8	Анализ и обработка полученных результатов	м.н.с.	18					▨									
9	Обсуждение и оценка эффективности результатов	Руководитель, м.н.с.	6								■	▨					
10	Составление пояснительной записки	м.н.с.	38									▨	▨	▨	▨		
11	Подготовка к защите	м.н.с.	6														▨

▨ – м.н.с. ■ – руководитель

4.2 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета НИОКР должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В данном разделе подсчитываются следующие статьи расходов: материальные затраты, заработная плата исполнителей, отчисления во внебюджетные фонды, накладные расходы.

4.2.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты

Расчет стоимости материальных затрат производился по действующим прейскурантам. В стоимость материальных затрат включены транспортно-заготовительные расходы. В таблице 4.4 представлены затраты на сырье и материалы.

Таблица 4.4 – Сырье и материалы

Наименование	Кол-во	Цена за единицу	Сумма, руб.
Лист титана ВТ1-0 1х1000х2000 мм ³	1х1000х10 мм ³	58 118 руб./лист	291
Гидроксиапатит (ГА)	180 г	50 000 руб./кг	9 000
Ортофосфорная кислота	1,2 кг	360 руб./кг	432
Вода	4 л	50 руб./л	200
Этанол	1 л	260 руб./л	260
Карбонат кальция	300 г	1 390 руб./кг	417
Наждачная бумага Р120	10	82	820
Наждачная бумага Р1000	10	37	370
Всего за материалы, руб.			11 790
Транспортно-заготовительные расходы (5%), руб.			589,5
Итого по статье, руб.			12 379,5

4.2.2 Расчет затрат на специальное оборудование

В данную статью включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения экспериментальных работ. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам и по договорным ценам. Затраты по доставке и монтажу заложены в цену оборудования. Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, отображены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Затраты на оборудование

№	Наименование оборудования	Кол-во	Цена за ед. оборудования, руб.	Общая стоимость, руб.
1	Установка МДО	1	350 000	402 500
2	Растровый электронный микроскоп	1	5 100 000	5 865 000
3	Дифрактометр	1	4 500 000	5 175 000
4	Весы	1	115 700	133 055
5	Микрометр	1	9 920	11 408
Итого по статье, руб.				11 586 963

В таблице 4.6 приведены амортизационные отчисления, рассчитанные линейным методом.

Таблица 4.6 – Амортизационные отчисления

Наименование оборудования	Общая стоимость оборуд., руб.	Срок службы оборуд., лет	Норма амортизации, %	Время использования оборуд., дней	Величина амортизации, руб.
Установка МДО	402 500	5	20	4	894,44
Растровый электронный микроскоп	5 865 000			3	9 775,00
Дифрактометр	5 175 000			2	5 750,00
Весы	133 055			5	369,60
Микрометр	11 408			4	25,35
Итого					16 814,39

Величина амортизации рассчитывается по следующей формуле:

$$A = \frac{C \cdot N_a \cdot a}{100 \cdot 12}, \quad (4.5)$$

где C – стоимость оборудования, руб.;

N_a – норма амортизации, %;

a – срок работы, месяц.

Норма амортизации:

$$H_a = \frac{1}{T} \cdot 100 \%, \quad (4.6)$$

где T – срок эксплуатации, год.

4.2.3 Основная заработная плата

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы. Баланс рабочего времени и расчет основной заработной платы представлены в таблицах 4.7 и 4.8, соответственно.

Таблица 4.7 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	м.н.с.
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	118	118
Действительный годовой фонд рабочего времени	247	247

Месячный должностной оклад работника (Z_m) равен:

$$Z_m = \left(Z_b + Z_b \cdot (k_{пр} + k_d) \right) \cdot k_p, \quad (4.7)$$

который в свою очередь складывается из базового оклада (Z_b , руб.) и различных коэффициентов: $k_{пр}$ – премиальный коэффициент (взят равным 0); k_d – коэффициент доплат и надбавок (взят равным 0); k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска). По результатам нашего исследования премирования предусмотрено не было.

Месячный должностной оклад руководителя составляет:

$$Z_M = (37\,700 + 37\,700 \cdot (0 + 0)) \cdot 1,3 = 49\,010 \text{ руб.}$$

Месячный должностной оклад м.н.с составляет:

$$Z_M = (17\,000 + 17\,000 \cdot (0 + 0)) \cdot 1,3 = 22\,100 \text{ руб.}$$

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_M \cdot M}{F_d}, \quad (4.8)$$

где Z_M – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 рабочих дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, рабочих дней. Действительный годовой фонд рабочего времени составляет 247 рабочих дней (остальные выходные и праздничные дни).

Среднедневная заработная плата руководителя составит:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{49\,010 \cdot 11,2}{247} = 2\,222,32 \text{ руб.}$$

Среднедневная заработная плата м.н.с составит:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{22\,100 \cdot 11,2}{247} = 1\,002,11 \text{ руб.}$$

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

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (4.9)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника, руб.;

$T_{\text{раб}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, рабочие дни;

$Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника.

Основная заработная плата для руководителя на предприятии составит:

$$Z_{\text{осн}} = 2\,222,32 \cdot 12 = 26\,667,84 \text{ руб.}$$

Основная заработная плата для м.н.с на предприятии составит:

$$Z_{\text{осн}} = 1\,002,11 \cdot 106 = 106\,223,66 \text{ руб.}$$

Таблица 4.8 – Расчет основной заработной платы

Исполнитель	Зб, руб	К _{пр}	К _д	К _р	З _м , руб	З _{дн} , руб	Т _р , раб.дн.	З _{осн} , руб
Руководитель	37 700	0	0	1,3	49 010	2 222,32	12	26 667,84
м.н.с.	17 000	0	0	1,3	22 100	1 002,11	106	106 223,66
Итого								132 891,50

4.2.4 Дополнительная заработная плата

Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы учитывают величину предусмотренных Трудовым кодексом РФ доплат за отклонение от нормальных условий труда, а также выплат, связанных с обеспечением гарантий и компенсаций (при исполнении государственных и общественных обязанностей, при совмещении работы с обучением, при предоставлении ежегодного оплачиваемого отпуска и т.д.).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10–15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы. Таким образом, сумма основной заработной платы участников проекта и дополнительной будет составлять статью затрат расходов на зарплату (табл. 4.9):

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (4.10)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн}, \quad (4.11)$$

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

Таблица 4.9 – Заработная плата исполнителей НТИ

Исполнители	Руководитель	м.н.с.
Основная зарплата, руб.	26 667,84	106 223,66
$K_{доп}$	0,1	0,1

Дополнительная зарплата, руб.	2 666,78	10 622,37
Заработная плата исполнителей, руб.	29 334,62	116 846,03
Итого по статье, руб.	146 180,65	

4.2.5 Отчисления во внебюджетные фонды

В соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%.

Таким образом, выплаты в страховые фонды составят:

$$Z_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot 29\,334,62 = 8\,800,39 \text{ руб.} \text{ – для руководителя;}$$

$$Z_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot 116\,846,03 = 35\,053,81 \text{ руб.} \text{ – для м.н.с.}$$

Итого отчисления на социальные нужды составляют:

$$Z_{\text{внеб}} = 8\,800,39 + 35\,053,81 = 43\,854,20 \text{ руб.}$$

4.2.6 Накладные расходы

В эту статью включены затраты на управление и хозяйственное обслуживание и расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др., что порядка 85 % от заработной платы. Работа со сторонними организациями, научные и производственные командировки не производились. Таким образом величина накладных расходов равна:

$$Z_{\text{накл}} = 146\,180,65 \cdot 0,85 = 124\,253,55 \text{ руб.}$$

4.2.7 Формирование бюджета затрат

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при

формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Таблица 4.10 – Бюджет научного исследования

Статья расходов	Сумма, руб.
Сырье и материалы	12 379,50
Специальное оборудование	16 814,39
Основная заработная плата	132 891,50
Дополнительная заработная плата	13 289,15
Отчисления на социальные нужды	43 854,20
Накладные расходы	124 253,55
Итого	343 482,29

Выводы по разделу финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Таким образом, статья расходов на сырье материалы составила 12 379,5 руб. На использование специального оборудования, предназначенного для технологического исследования, затрачено 16 814,39 руб. Общий бюджет заработной платы всех участников проекта 146 180,65 руб. Отчисления на социальные нужды – 43 854,20 руб. Накладные расходы, включающие в себя амортизацию оборудования, текущий ремонт и др., затрачено 124 253,55 руб. Общий бюджет, включая все вышеперечисленные статьи расходов, составил **343 482,29** руб.

5 Социальная ответственность

В современных условиях труда для снижения производственного травматизма и профессиональной заболеваемости важным является внедрение системы целенаправленных действий по защите и охране труда на всех стадиях производственного процесса.

Данная дипломная работа посвящена нанесению кальций-фосфатных покрытий при помощи установки микродугового оксидирования «Micro-Arc 3.0» (каб. 412, 4 корпус ИФПМ СО РАН), управляемой при помощи ЭВМ. Рабочая зона лаборатории включает в себя установку для микродугового оксидирования (источник высоковольтного импульсного напряжения, компьютер для задания параметров), вытяжной шкаф, раковину для отходов. В настоящей работе проводилось нанесение КФ покрытий в среде кислого электролита при воздействии импульсного напряжения 200 и 350 В. Рабочее место включает в себя стол и компьютер.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности на рабочем месте

Рабочее время – время, в течение которого работник в соответствии с правилами внутреннего трудового распорядка и условиями трудового договора должен исполнять трудовые обязанности, а также иные периоды времени, которые в соответствии с трудовым кодексом и другими федеральными законами относятся к рабочему времени. Согласно [57] продолжительность рабочего времени не может превышать 40 часов в неделю. Согласно [58] для работников, занятых на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, где установлена сокращенная продолжительность рабочего времени, максимально допустимая продолжительность ежедневной работы (смены) не может превышать: при 36-часовой рабочей неделе – 8 часов. Это относится к

времени работы в лаборатории с химически вредными веществами, для данной работы – воздействие кислого электролита на организм.

Согласно [59] каждый работник имеет право на: рабочее место, соответствующее требованиям охраны труда; обязательное социальное страхование от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний в соответствии с федеральным законом; получение достоверной информации от работодателя, соответствующих государственных органов и общественных организаций об условиях и охране труда на рабочем месте, о существующем риске повреждения здоровья, а также о мерах по защите от воздействия вредных и (или) опасных производственных факторов; отказ от выполнения работ в случае возникновения опасности для его жизни и здоровья вследствие нарушения требований охраны труда, за исключением случаев, предусмотренных федеральными законами, до устранения такой опасности; обеспечение средствами индивидуальной и коллективной защиты в соответствии с требованиями охраны труда за счет средств работодателя и т.д.

В соответствии с [60] в помещении должен быть организован воздухообмен.

Согласно [61] в лаборатории по нанесению покрытий необходимо:

- при работе в химической лаборатории необходимо надевать халат из хлопчатобумажной ткани;
- для защиты рук от действия кислот, щелочи, солей, растворителей применяют резиновые перчатки;
- лабораторные запасы реактивов должны храниться в специально оборудованных, хорошо вентилируемых, сухих помещениях (складах) согласно разработанной в лаборатории схеме размещения реактивов.

5.2 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием вредных и опасных факторы, которые могут возникать при проведении

исследований. Согласно [62] составлен перечень опасных и вредных факторов (табл. 5.1).

Таблица 5.1 – Возможные опасные и вредные факторы

№	Факторы	Нормативные документы
1	Вредные химические вещества	ГОСТ 6552-80. Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия [63]. ГОСТ 4530-76. Реактивы. Кальций углекислый. Технические условия [64].
2	Электромагнитное излучение	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. «Гигиенические требования к ПЭВМ и организация работы» [65].
3	Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	ГОСТ 12.1.019-2017. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты [66]. ГОСТ 12.1.038-82. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Предельно допустимые значений напряжений прикосновения и токов [67].
4	Превышение уровня шума	ГОСТ 12.1.003-2014. Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности [68].
5	Недостаточность освещения	СП 52.13330.2016. Естественное и искусственное освещение [69].

На инженера, работающего с установкой микродугового оксидирования, воздействуют следующие факторы:

- физические: температура и влажность воздуха, шум, статическое электричество, электромагнитное излучение, освещённость, химические реагенты;
- психофизиологические: физические перегрузки (статические, динамические), нервно-психические перегрузки (умственное перенапряжение, монотонность труда, эмоциональные перегрузки).

5.2.1 Отклонение показателей микроклимата

Микроклимат – комплекс физических факторов внутренней среды помещений, оказывающий влияние на тепловой обмен организма и здоровье человека. К микроклиматическим показателям относятся температура, влажность и скорость движения воздуха, температура поверхностей ограждающих конструкций, предметов, оборудования, а также некоторые их производные. В таблице 5.2 представлены оптимальные и допустимые значения температуры, влажности и скорости движения воздуха согласно [70].

Таблица 5.2 – Оптимальные и допустимые нормы температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха в рабочей зоне производственных помещений

Период года		Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Оптимальные параметры	22-24	40-60	0,1
	Допустимые параметры	20-22 / 24-25	15-40 / 60-75	0,1
Тёплый	Оптимальные параметры	23-25	40	0,1
	Допустимые параметры	21,23 / 25-28	15-40 / 40-75	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. Согласно [71] кратность воздухообмена аудитории, учебных кабинетов, лабораторий равна 2 с^{-1} в час, при условии минимального расхода наружного воздуха на одного человека не менее $20 \text{ м}^3/\text{ч}$. Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями

к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление. Параметры микроклимата в 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 вентиляция осуществляется механическим путём.

Расчет вентиляции производится по формуле:

$$L = k \cdot V, \quad (5.1)$$

где L – расход воздуха, м³/ч;

k – кратность воздухообмена, ч⁻¹;

V – объем помещения, м³.

Площадь помещения составляет:

$$S = 6 \cdot 6 = 36 \text{ м}^2.$$

Высота потолков 2,5 м. Отсюда следует, объем помещения:

$$V = 36 \cdot 2,5 = 90 \text{ м}^3.$$

Таким образом, расход воздуха составляет:

$$L = 5 \cdot 90 = 450 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

В лаборатории расход воздуха обеспечивается вентилятором АВРН 2,5 производительностью до 1050 м³/ч [72], таким образом, параметры микроклимата в лаборатории соответствуют нормам [70, 71, 73].

5.2.2 Повышенный уровень шума и вибрации

Основными источниками шума при выполнении исследовательской работы в помещении являются компьютер, система вентиляции, установка «Micro-Arc 3.0». Оптимальный уровень шума на рабочем месте инженеров, работающих с компьютером не должен превышать 50 дБА, а в залах обработки информации на вычислительных машинах – 65 дБА. Максимальный допустимый уровень звука постоянного шума на рабочих местах не должно превышать

80 дБА [74]. Фактический уровень шума в лаборатории составляет 60 дБА, что соответствует нормам.

При значениях шума выше допустимого уровня необходимо предусмотреть следующие средства коллективной защиты (СКЗ) и средства индивидуальной защиты (СИЗ). СКЗ: устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования; изоляция источников шума от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения; применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения. СИЗ: применение спецодежды, спецобуви и защитных средств органов слуха: наушников, беруш. В качестве материалов для шумозащитных экранов применяют минеральную вату, композитные материалы, пластмассы, поликарбонаты, древесину, металлы, кирпичную кладку, бетон [74].

5.2.3 Недостаточная освещенность рабочей зоны

Для производственных помещений всех назначений применяются системы общего (равномерного или локализованного) и комбинированного (общего и местного) освещения. Выбор между равномерным и локализованным освещением проводится с учётом особенностей производственного процесса и размещения технологического оборудования. Система комбинированного освещения применяется для производственных помещений, в которых выполняются точные зрительные работы. Применение одного местного освещения на рабочих местах не допускается.

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен.

Согласно [69], необходимо создать освещенность данного помещения не ниже $E_H = 200$ лк, в соответствии с характеристикой зрительной работы (грубая, очень малой точности). Значение отклонения светового потока должно находиться в диапазоне от -10 % до 20 %.

Площадь помещения:

$$S = A \cdot B, \quad (5.2)$$

где S – площадь помещения, м²;

A – длина, м;

B – ширина, м.

$$S = 6 \cdot 6 = 36 \text{ м}^2.$$

Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым выделением пыли равен $K_3 = 1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z = 1,1$.

В помещении установлены светодиодные светильники TDS-ARM 418-56 ECO, световой поток которых равен $\Phi_{\text{лд}} = 4\,200$ Лм, мощность 40 Вт, длина светильника равна 595 мм, ширина – 595 мм. В помещении находится 2 ряда осветительных приборов по 3 светильника в каждом ряду. Тогда $N = 6$.

Потребный световой поток группы люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi_{\text{п}} = \frac{E_{\text{н}} \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot 0,53}. \quad (5.3)$$

Тогда световой поток группы люминесцентных ламп равен:

$$\Phi_{\text{п}} = \frac{200 \cdot 36 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{6 \cdot 0,53} = 3\,735,8 \text{ Лм.}$$

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% \leq 20\%,$$

$$\frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% = \frac{4\,200 - 3\,735,8}{4\,200} \cdot 100\% = 11,1\%.$$

Таким образом: $-10\% \leq 11,1\% \leq 20\%$. Значит световой поток светильника не выходит за пределы требуемого диапазона. Таким образом, параметры освещенности в лаборатории соответствуют нормам [69].

5.2.4 Электромагнитное излучение

Основным вредным фактором для инженера-исследователя является электромагнитное излучение. В таблице 5.3 приведены временные допустимые уровни (ВДУ) электромагнитных полей [65].

Таблица 5.3 – Временные допустимые уровни (ВДУ) электромагнитных полей, создаваемых ПЭВМ на рабочих местах

Наименование параметров		ВДУ
Напряженность электрического поля	в диапазоне частот 5 Гц – 2 кГц	25 В/м
	в диапазоне частот 2 кГц – 400 кГц	2,5 В/м
Плотность магнитного потока	в диапазоне частот 5 Гц – 2 кГц	250 нТл
	в диапазоне частот 2 кГц – 400 кГц	25 нТл
Напряженность электрического поля		15 кВ/м

Безопасные уровни излучений регламентируются нормами. Для того, чтобы снизить вредное влияние электромагнитного излучения при работе с ПК необходимо соблюдать следующие общие гигиенические требования:

- продолжительность непрерывной работы взрослого пользователя не должна превышать 2 ч. Предусматриваются обязательные перерывы в работе на ПК, во время которых рекомендуется делать простейшие упражнения для глаз, рук и опорно-двигательного аппарата;
- рабочее место с ПК должно располагаться по отношению к оконным проемам так, чтобы свет падал сбоку, предпочтительнее слева. При наличии нескольких компьютеров расстояние между экраном одного монитора и задней стенкой другого должно быть не менее 2 м, а расстояние между боковыми стенками соседних мониторов – 1,2 м. Экран монитора должен находиться от глаз пользователя на оптимальном расстоянии 60÷70 см, но не ближе 50 см;
- для ослабления влияния рассеянного рентгеновского излучения от монитора ПК рекомендуется использовать защитные экраны из металлической сетки и металлических прутков в виде навесов, и допустимая величина

защитного сопротивления заземления экранирующих устройств не должна быть более 4 Ом.

В производственных процессах настоящей работы используются два рода тока – постоянный и переменный. Они оказывают различное воздействие на организм при напряжениях до 500 В. Наибольшую опасность представляет переменный ток частотой 50 Гц, которая является стандартной для отечественных электрических сетей.

Все производственные электроустановки классифицируют по напряжению: с номинальным напряжением до 1000 В (помещения без повышенной опасности); до 1000 В с присутствием агрессивной среды (помещения с повышенной опасностью); свыше 1000 В (помещения особо опасные) [66]. Лаборатория с установкой для микродугового окисления «Micro-Arc 3.0» относится к помещению с повышенной опасностью, так как осаждение покрытий производится при напряжении до 350 В в кислом электролите.

Согласно [67] при неаварийном режиме работы электроустановок постоянного и переменного тока частотой 50 и 400 Гц. Для переменного тока 50 Гц допустимое значение напряжения прикосновения составляет 2 В, а сила тока – 0,3 мА, для тока частотой 400 Гц – соответственно, 2 В и 0,4 мА; для постоянного тока – 8 В и 1,0 мА (не более 10 минут в сутки). При этом безопасные номинальные значения составляют: $U < 36$ В, $I < 0.1$ А, $R_{\text{зазем}} < 4$ Ом.

Для обеспечения защиты от случайного прикосновения к токоведущим частям необходимо применять следующие способы и средства: защитные оболочки; защитные ограждения (временные или стационарные); защитные барьеры.

Для обеспечения защиты от поражения электрическим током при прикосновении к металлическим нетоковедущим частям, которые могут оказаться под напряжением в результате повреждения изоляции, применяют следующие способы: защитное заземление (преднамеренное электрическое соединение с землей или ее эквивалентом металлических нетоковедущих частей,

которые могут оказаться под напряжением); зануление (преднамеренное электрическое соединение с нулевым защитным проводником металлических нетоковедущих частей, которые могут оказаться под напряжением); применение безопасного разделительного трансформатора (предназначен для питания цепей сверхнизким напряжением); малое напряжение; защитное отключение (Быстродействующая защита, обеспечивающая автоматическое отключение электроустановки при возникновении в ней опасности поражения током).

Средства индивидуальной защиты подразделяются на изолирующие, вспомогательные и ограждающие. К основным изолирующим средствам в работе с электроустановками до 1000 В относят диэлектрические перчатки, инструмент с изолированными ручками. К дополнительным – диэлектрические галоши, коврики, диэлектрические подставки [66].

5.2.5 Вредные химические вещества

В данной дипломной работе проводилась работа с кислым электролитом. Согласно [75] существует определенная классификация по степени воздействия на организм вредные вещества подразделяют на четыре класса опасности: 1-й – вещества чрезвычайно опасные; 2-й – вещества высокоопасные; 3-й – вещества умеренно опасные; 4-й – вещества малоопасные.

Карбонат кальция относится к веществам 4-го класса опасности [64]. Ортофосфорная кислота по степени воздействия на организм человека относится к веществам 2-го класса опасности [63]. В таблице 5.4 приведены предельные допустимые концентрации (ПДК) паров карбоната кальция и ортофосфорной кислоты в воздухе и их воздействие на организм [63,64].

При работе с данными веществами следует применять индивидуальные средства защиты (респираторы, защитные очки, резиновые перчатки), а также соблюдать меры личной гигиены. Помещения, в которых проводятся работы с препаратом, должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной

механической вентиляцией; анализ препарата в лаборатории следует проводить в вытяжном шкафу.

Таблица 5.4 – Предельно допустимая концентрация продукта в воздухе

Название кислоты	ПДК, мг/м³	Воздействие на организм
Карбонат кальция	6	Кожные заболевания. Вдыхание пыли углекислого кальция вызывает раздражение слизистых оболочек органов дыхания
Ортофосфорная кислота	1	Пары ортофосфорной кислоты вызывают атрофические процессы слизистых оболочек и крошение зубов. Воспалительные заболевания кожи.

Поскольку электролит является кислым по своему составу, его необходимо правильно утилизировать при этом без вреда для здоровья: во-первых, необходимо нейтрализовать щелочным раствором, чтобы получить солевой нейтральный раствор. Данные процедуры может производить только специально обученный человек, поскольку может выделяться значительное количество теплоты. Утилизацию необходимо проводить при приточно-вытяжной механической вентиляции, в вытяжном шкафу, быть оборудованным средствами индивидуальной защиты: халатом, резиновыми перчатками, защитным респиратором и очками [75].

5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях (ЧС)

В таблице 5.5 представлен перечень возможных чрезвычайных ситуаций, меры их предотвращения и меры по ликвидации последствий.

Таблица 5.5 – Чрезвычайные ситуации, меры их предотвращения и меры

по ликвидации последствий

№	Чрезвычайная ситуация	Меры предотвращения ЧС	Меры по ликвидации ЧС
1	Химический ожог	<ol style="list-style-type: none"> 1. Проведение периодических инструктажей по работе с химическими реагентами. 2. Использовать индивидуальные средства защиты (противопылевые респираторы, резиновые перчатки). 3. Соблюдать правила личной гигиены. 4. Помещения, в которых проводятся работы с препаратом, должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной вентиляцией, а места наибольшего пыления — укрытиями с местной вытяжной вентиляцией. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Прекратить работу. 2. Вызвать скорую помощь по телефону 112. 3. В течение 15-20 минут промывать ожог раствором соды (1 чайная ложка на стакан воды) или холодной мыльной водой.
2	Возгорание	<ol style="list-style-type: none"> 1. Использование только исправного оборудования 2. Проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности 3. Отключение электрооборудования, освещения и электропитания при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании работ. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Прекратить работу. 2. Отключить электрооборудование. 3. Сообщить о случившемся руководителю. 4. Позвонить в подразделение пожарной охраны по телефону 01 или 112. 5. Приступить к тушению огня первичными средствами пожаротушения. При угрозе жизни – покинуть помещение
3	Поражение электрическим током	<ol style="list-style-type: none"> 1. Использование только исправного оборудования. 2. Недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения. 3. Проведение периодических инструктажей по электробезопасности. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Освободить пострадавшего от воздействия электрического тока. 2. О произошедшем несчастном случае поставить в известность руководителя. 3. Проверить состояние пострадавшего и позвонить в службу экстренного реагирования по телефону 112.

Выводы по разделу социальная ответственность

В разделе рассмотрены следующие вредные и опасные факторы:

- микроклимат [73];
- шум [74];
- освещенность [69];
- вредные химические вещества [63, 64, 75];
- электробезопасность [66, 67].

Кабинет 412 4 корпуса ИФПМ СО РАН по электробезопасности отнесен ко второму классу «Помещение с повышенной опасностью» [66, 67].

Также в разделе рассмотрены возможные чрезвычайные ситуации, меры их предотвращения и меры по ликвидации последствий ЧС. Возможные ЧС:

- возгорание;
- химический ожог;
- поражение электрическим током.

Выводы

В результате выполнения выпускной квалификационной работы и анализа полученных результатов были сформулированы следующие выводы.

1. Сформированы кальций-фосфатные покрытия на поверхности титана методом микродугового оксидирования при анодных напряжениях 200 и 350 В и длительности процесса их нанесения, варьируемой в интервале 1 - 10 минут.

2. Установлено, что с увеличением длительности нанесения покрытий методом МДО от 1 до 10 минут при выбранных импульсных напряжениях МДО 200 и 350 В происходит: рост толщины покрытия по логарифмическому закону соответственно в интервалах 15,5 – 55,5 мкм и 26 – 135 мкм, рост шероховатости поверхности по логарифмическому закону соответственно в интервалах 1,5 – 3,2 мкм и 2,0 – 8,5 мкм, линейное увеличение среднего размера сфер соответственно в интервалах 8,7 – 17,2 мкм и 10,0 – 28,9 мкм, линейное увеличение медианного размера пор 1,4 – 3,2 мкм и 1,8 – 6,6 мкм.

3. Показано, что при напряжении МДО 200 В увеличение длительности нанесения покрытий от 2 до 10 минут приводит к линейному снижению внутренней пористости от 33,8 до 24,3 %, однако не влияет на величину поверхностной пористости, которая составила 16,1 – 18,1 %. При более высоком напряжении 350 В увеличение длительности нанесения покрытий от 1 до 10 минут напротив привело к линейному снижению поверхностной пористости 17,3 до 10,8 % и линейному увеличению внутренней пористости от 29,3 до 35,7 %.

4. Установлено распределение элементного состава по толщине кальций-фосфатных покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования при анодных напряжениях 200 и 350 В с различной длительностью нанесения в интервале от 1 до 10 минут. Концентрация кальция в составе покрытий растет в интервале 3,3 – 9,7 ат.%, в то же время концентрация титана уменьшается в интервале 16,0 – 6,5 ат.%, а концентрация фосфора (~ 15,5 ат.%) и кислорода (~ 69,0 ат.%) остаётся практически неизменной. Более высокая концентрация

кальция в покрытиях, полученных при напряжении 350 В, по сравнению с покрытиями, нанесенными при напряжении 200 В, привела к увеличению атомного соотношения Ca/P от 0,3 до 0,6.

5. Выявлено, что кальций-фосфатные покрытия, нанесенные методом микродугового оксидирования при напряжении 200 В, содержат полностью рентгеноаморфную фазу, однородную по всему объему покрытия. В то же время покрытия, нанесенные при высоком анодном напряжении 350 В, характеризуются неоднородным иерархически построенным структурно-фазовым состоянием, с увеличением длительности нанесения которых происходят структурно-фазовые трансформации от полностью аморфного состояния до аморфно-кристаллического, с содержащимися в поверхностных слоях покрытия кристаллическими фазами CaHPO_4 и $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Основные результаты выпускной квалификационной работы были доложены и обсуждены на XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2022 г.), и будут опубликованы в сборнике трудов конференции:

1. Акимова Е.Б., Казанцева Е.А., Комарова Е.Г. Закономерности формирования структуры кальций-фосфатных покрытий при высоких напряжениях процесса микродугового оксидирования // Сборник трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 26-29 апреля 2022 г.) – Т.1: Физика. – Томск: Издательский дом Томского государственного университета (в печати)

2. Казанцева Е.А., Акимова Е.Б., Комарова Е.Г. Влияние длительности микродугового оксидирования на морфологию и структуру кальций-фосфатных покрытий// Сборник трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 26-29 апреля 2022 г.) – Т.1: Физика. – Томск: Издательский дом Томского государственного университета (в печати)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Lu J., Yu H., Chen C. Biological properties of calcium phosphate biomaterials for bone repair: a review // RSC Advances. – 2018. – V.8. – P. 2015-2033.
2. Abbasi S., Bilesan M.R., Golestani-Fard F. In vitro evaluation of the biocompatibility and bioactivity of plasma electrolyte oxidized titania/calcium phosphate nanocoatings on Ti // Materials for Life Sciences. – 2019. – V.54. – P. 4277-4286.
3. Sartori M., Graziani G., Sassoni E., Pagani S., Boi M. Maltarello M.C., Baldini N., Fini M. Nanostructure and biomimetics orchestrate mesenchymal stromal cell differentiation: An in vitro bioactivity study on new coatings for orthopedic applications // Materials Science and Engineering: C. – 2021. – V.123. – P. 112031(17).
4. Kyrylenko S., Warchoł F., Oleshko O., Husak Y., Kazek-Kęsik A., Korniienko V., Deineka V., Sowa M., Maciej A., Michalska J., Jakóbiak-Kolon A., Matuła I., Basiaga M., Hulubnycha V., Stolarczyk A., Pisarek M., Mishchenko O., Pogorielov M., Simka W. Effects of the sources of calcium and phosphorus on the structural and functional properties of ceramic coatings on titanium dental implants produced by plasma electrolytic oxidation // Materials Science and Engineering: C. – 2021. – V.11. – P. 111607(17).
5. Mokabber T., Zhou Q., Vakis A.I., Rijn P., Pei Y.T. Mechanical and biological properties of electrodeposited calcium phosphate coatings // Materials Science and Engineering: C. – 2019. – V.100. – P. 475-484.
6. Dziaduszevska M., Shimabukuro M., Seramak T., Zielinski A., Hanawa T. Effects of Micro-Arc Oxidation Process Parameters on Characteristics of Calcium-Phosphate Containing Oxide Layers on the Selective Laser Melted Ti13Zr13Nb Alloy // Coatings. – 2020. – V.10. – P. 745(25).
7. Khlusov I.A., Dekhtyar Y., Sharkeev Yu.P., Pichugin V.F., Khlusova M.Y., Polyaka N., Tjulkins F., Vendinya V., Legostaeva E.V., Litvinova L.S., Shupletsova V.V., Khaziakhmatova O.G., Yurova K.A., Prosolov K.A. Nanoscale Electrical

Potential and Roughness of a Calcium Phosphate Surface Promotes the Osteogenic Phenotype of Stromal Cells // *Materials*. – 2018. – V.11. – P. 978(25).

8. Chebodaev V.V., Nazarenko N.N., Sedelnikova M.B., Gnedenkov S.V., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Sharkeev Yu.P. Effect of boehmite nanoparticles on the structural, corrosion and diffusion properties of microarc biocoatings // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2021. – V. 12. – №3. – P. 691–699.

9. Ahmadnia S., Aliasghari S., Ghorban M. Improved Electrochemical Performance of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on Titanium in Simulated Body Fluid // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2019. – V.28. – P. 4120-4127.

10. Hanawa T. Metals and Medicine // *Materials Transactions*. – 2021. – V.62. – №2. – P. 139–148.

11. Fathyunes L., Khalil-Allaf J. The effect of graphene oxide on surface features, biological performance and bio-stability of calcium phosphate coating applied by pulse electrochemical deposition // *Applied Surface Science*. – 2018. – V.437. – P. 122-135.

12. Bose S., Banerjee D., Shivaram A., Tarafder S., Bandyopadhyay A. Calcium phosphate coated 3D printed porous titanium with nanoscale surface modification for orthopedic and dental applications // *Materials and Design*. – 2018. – V.151. – P. 102-112.

13. Mokabber T., Lu L.Q., Rijn P., Vakis A.I., Pei Y.T. Crystal growth mechanism of calcium phosphate coatings on titanium by electrochemical deposition // *Surface & Coatings Technology*. – 2018. – V.334. – P. 526-535.

14. Banakh O., Snizhko L., Journot T., Gay P.-A., Csefalvay C., Kalinichenko O., Girin O., Marger L., Durual S. The Influence of the Electrolyte Nature and PEO Process Parameters on Properties of Anodized Ti-15Mo Alloy Intended for Biomedical Applications // *Metals*. – 2018. – V.18. – P. 370(14).

15. Dorozhkin S.V., Epple M. Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – V.41. - №17. – P. 3130-3146.

16. Su Y., Cockerill I., Zheng Y., Tang L., Qin Y.-X., Zhu D. Biofunctionalization of metallic implants by calcium phosphate coatings // *Bioactive Materials*. – 2019. – V.14. – P. 196-206.
17. Gao J., Su Y., Qin Y.-X. Calcium phosphate coatings enhance biocompatibility and degradation resistance of magnesium alloy: Correlating in vitro and in vivo studies // *Bioactive Materials*. – 2021. – V.6. – P. 1223-1229.
18. Tohidi P.M.S., Safavi M.S., Etminanfar M., Khalil-Allafi J. Pulsed electrodeposition of compact, corrosion resistant, and bioactive HAp coatings by application of optimized magnetic field // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – V.254. – P. 12311(9).
19. Han J., Blawert C., Tang S., Yang J., Hu J., Zheludkevich M.L. Formation and corrosion behaviors of calcium phosphate coatings on plasma electrolytic oxidized Mg under changing chemical environment // *Surface & Coatings Technology*. – 2021. – V.412. – P. 127030(13).
20. Parfenov E.V., Parfenova L.V., Dyakonov G.S., Danilko K.V, Mukaeva V.R., Farrakhov R.G., Lukina E.S., Valiev R.Z. Surface functionalization via PEO coating and RGD peptide for nanostructured titanium implants and their in vitro assessment // *Surface & Coatings Technology*. – 2019. – V.357. – P. 669-683.
21. Santos-Coquillat A., Mohedano M., Martinez-Campos E., Arrabal R., Pardo A., Matykina E. Bioactive multi-elemental PEO-coatings on titanium for dental implant applications // *Materials Science & Engineering C*. – 2019. – V.97. – P. 738-752.
22. Montazerian M., Hosseinzadeh F., Migneco C., Fook M.V.L., Bairo F. Bioceramic coatings on metallic implants: An overview // *Ceramics International*. – 2022. – V.48. – P. 8987-9005.
23. Eliaz N., Metoki N. Calcium Phosphate Bioceramics: A Review of Their History, Structure, Properties, Coating Technologies and Biomedical Applications // *Materials*. – 2017. – V.10. – P. 334(104).

24. Qadir M., Li Y., Wen C. Ion-substituted calcium phosphate coatings by physical vapor deposition magnetron sputtering for biomedical applications: A review // *Acta Biomaterialia*. – 2019. – V.89. – P. 14-32.
25. Narayanan R., Seshadri S.K., Kwon T.Y., Kim K.H. Calcium Phosphate-Based Coatings on Titanium and Its Alloys // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. – 2007. – V.85B. – №1. – P. 279-299.
26. Методы нанесения защитных покрытий: учебное пособие / А.В. Панин, А.Р. Шугуров, А.Г. Колмаков. – Томск: Изд-во ООО «СПБ Графикс», 2020. – 109 с.
27. Комарова Е.Г. Закономерности формирования структуры и свойств микродуговых покрытий на основе замещенных гидроксиапатитов на сплавах титана и ниобия: дис. ... канд. тех. наук / Е.Г. Комарова. – Томск, 2017.
28. Биокompозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодegradация / Ю. П. Шаркеев [и др.] Томск: Изд-ий дом Том. гос. ун-та, 2014. – 596 с.
29. Barati Darband Gh., Aliofkhaezrai M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2017. – V.5. – P. 74-132.
30. Nikoomanzari E., Karbasi M., Melo W.C.M.A., Moris H., Babaei K., Giannakis S., Fattah-alhosseini A. Impressive strides in antibacterial performance amelioration of Ti-based implants via plasma electrolytic oxidation (PEO): A review of the recent advancements // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V.441. – P. 136003(26).
31. Cakmak E., Tekin K.C., Malayoglu U., Shrestha S. The effect of substrate composition on the electrochemical and mechanical properties of PEO coatings on Mg alloys // *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – V.204. – P. 1305-1313.
32. Fattah-Alhosseini A., Keshavarz M.K., Molaei M., Gashti S.O. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process on Commercially Pure Ti Surface: Effects of

Electrolyte on the Microstructure and Corrosion Behavior of Coatings // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2018. – V.49. – P. 4966-4979.

33. Simchen F., Sieber M., Kopp A., Lampke T. Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—An Overview of the Process and Applications // Coatings. – 2020. – V.10. – P. 628(19).

34. Ponomarev V.A., Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Dependence of Morphology, Structure, Composition and Biocompatibility of Ca- and P-Doped TiO₂ Coatings on PEO Process Parameters // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – V.62. - №5. – P. 618-628.

35. Комарова Е.Г., Седельникова М.Б., Казанцева Е.А., Уваркин П.В., Шаркеев Ю.П. Взаимосвязь между иерархией поровой структуры и физико-механическими свойствами кальций-фосфатных носителей лекарственных средств // Известия Высших учебных заведений. Физика. – 2020. – Т.63. – вып. 7. – С. 131-138.

36. Растровая электронная микроскопия: учеб.-метод. пособие / Т.В. Кислова, И.В. Запороцкова. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2018. – 60 с.

37. Суворов, Э. В. Физические основы экспериментальных методов исследования реальной структуры кристаллов: учебное пособие / Э. В. Суворов; составители «Металловедение и термическая. — Черноголовка: ИФТТ РАН, 2021. — 209 с.

38. Растровый электронный микроскоп Hitachi TM - 1000: использование в биологических исследованиях: учебно-методическое пособие / А.В. Голиков, А.В. Беспярых, Р.М. Сабиров. – Казань: Казан. ун-т, 2018. – Учебнометодическое пособие. – 24 с.

39. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: «МИСИС», 2002. – 360 с.

40. Рентгенографический анализ в исследовании минералов, руд и горных пород: учебно-методическое пособие / Г.М. Ескина, В.П. Морозов. – Казань: Казанский университет, 2020. – 43 с.

41. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия: Электронное учебно-методическое пособие / А.В. Пирогов, Н. В. Малехонова, А.И. Бобров, Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 73 с.
42. Chaikina M.V., Bulina N.V., Vinokurova O.B., Prosanov I.Yu., Dudina D.V. Interaction of calcium phosphates with calcium oxide or calcium hydroxide during the “soft” mechanochemical synthesis of hydroxyapatite // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P.16927-16933.
43. Kazantseva E.A., Komarova E.G., Khimich M.A. Structured and phase construction of zinc, strontium and silicon-containing micro-arc calcium phosphate coating // *AIP Conference Proceedings*. – 2022. – V.2509. – P. 020102
44. ASTM E112 – 13. Методы определения среднего размера зерна металлических материалов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.fushunspecialsteel.com/wp-content/uploads/2015/09/ASTM-E112-2010-Standard-Test-Methods-for-Determining-Average-Grain-Size.pdf>
45. Баврина А.П. Современные правила использования методов описательной статистики в медико-биологических исследованиях // *Медицинский альманах*. – 2020. – Т.2(63). – С. 92-104.
46. ГОСТ Р ИСО 16269-4-2017. Статистические методы. Статистическое представление данных. Часть 4. Выявление и обработка выбросов.
47. Морозов В.В., Сobotковский Б.Е., Шейнман И.Е. Обработка результатов эксперимента. - СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004 – 64 с.
48. ГОСТ 25142-82. Шероховатость поверхности. Термины и определения.
49. Основы численных методов: [учебн. пособие для вузов по специальностям «Техническая физика» и «Прикладная механика»] Л. Л. Миньков, С. Л. Миньков– Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 260 с.
50. Komarova E.G., Sharkeev Yu.P., Sedelnikova M.B., Khlusov I.A., Prymak O., Epple M. Zn- or Cu-containing CaP-based coatings formed by micro-arc oxidation on titanium and Ti-40Nb alloy: Part I - Microstructure, composition and properties // *Materials*. – 2020. – V.13. – No.18. – P. 4116(20).

51. Komarova E.G., Kazantseva E.A., Ripenko V.S., Zharin A., Sharkeev Y.P. Effect of ultraviolet irradiation or plasma diffuse discharge on the surface properties of MAO calcium phosphate coatings // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – V.2064. – P. 012077(6).
52. Dini C., Nagay B.E., Cordeiro J.M., Cruz N.C., Rangel E.C., Ricomini-Filho A.P., Avila E.D., Barão V.A.R. UV-photofunctionalization of a biomimetic coating for dental implants application // *Materials Science and Engineering: C*. – V.110. – P. 110657 (12).
53. Dorozhkin S.V. Amorphous Calcium Orthophosphates: Nature, Chemistry and Biomedical Applications // *International Journal of Materials and Chemistry*. – 2012. – V.2(1). – P. 19-46.
54. Rizwan M., Alias R., Zaidi U.Z, Mahmoodian R., Hamdi M. Surface modification of valve metals using plasma electrolytic oxidation for antibacterial applications: A review // *J. Biomed. Mater. Res. A*. – 2017. – V. 106. – P. 590-605.
55. Комарова Е.Г., Чайкина М.В., Седельникова М.Б., Шаркеев Ю.П., Казанцева Е.А. Изучение физико-химических свойств лантан- и кремний-содержащих кальцийфосфатных покрытий // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2016. – Т.59. – №7/2. – С. 113-117.
56. Chernozem R.V., Surmeneva M.A., Krause B., Baumbach T., Ignatov V.P., Prymak O., Loza K., Epple M., Ennen-Roth F., Wittmar A., Ulbricht M., Chudinova E.A., Rijavec T., Lapanje A., Surmenev R.A. Functionalization of titania nanotubes with electrophoretically deposited silver and calcium phosphate nanoparticles: Structure, composition and antibacterial assay // *Materials Science & Engineering C*. – 2019. – V.97. – P. 420-430.
57. ТК РФ Статья 91. Понятие рабочего времени. Нормальная продолжительность рабочего времени.
58. ТК РФ Статья 94. Продолжительность ежедневной работы (смены).
59. ТК РФ Статья 216. Права работника в области охраны труда.
60. СанПиН 1.2.3684-21. Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам,

питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий.

61. ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).

62. ГОСТ 12.0.003-2015. Система стандартов по безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.

63. ГОСТ 6552-80. Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия.

64. ГОСТ 4530-76. Реактивы. Кальций углекислый. Технические условия.

65. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Гигиенические требования к ПЭВМ и организация работы.

66. ГОСТ 12.1.019-2017. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

67. ГОСТ 12.1.038-82. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Предельно допустимые значений напряжений прикосновения и токов.

68. ГОСТ 12.1.003-2014. Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности.

69. СП 52.13330.2016. Естественное и искусственное освещение.

70. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

71. СП 118.13330.2012. Свод правил. Общественные здания и сооружения.

72. Ventel: [Электронный ресурс] // Вентилятор АВРН 2,5 радиальный. Режим доступа: <https://www.lufter.ru/product/ventilyator-avrn-250/>.

73. СанПиН 2.2.4/548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

74. СН 2.2.4/2.8.1.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки.

75. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.