

На правах рукописи



Бойцова Елена Львовна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНА,
ОСАЖДЕННЫХ В ПЛАЗМЕ МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2020

Работа выполнена в Инженерной школе ядерных технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национального исследовательского Томского политехнического университета» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ).

Научный руководитель: **Леонова Лилия Александровна,**
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Цобкалло Екатерина Сергеевна,**
доктор технических наук, профессор
Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и
дизайна, заведующий кафедрой инженерного
материаловедения и метрологии,
научный руководитель лаборатории
механики ориентированных полимеров

Сачков Виктор Иванович,
доктор химических наук, доцент,
Национальный исследовательский Томский
государственный университет,
заведующий лабораторией химических
технологий

Защита состоится 25 декабря 2020 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.21 на базе ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634034, г. Томск, проспект Ленина, 2, ауд. 332

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУВО НИ ТПУ по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53а, и на сайте: <http://dis.tpu.ru/>

Автореферат разослан _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.21, к.х.н.



Егоров Н.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Проблема биосовместимости материалов является ключевой в медицинском материаловедении, в частности при изготовлении имплантатов и сердечно-сосудистых стентов. Одним из путей её решения является нанесение биосовместимых покрытий на медицинские изделия. Чаще всего в качестве биоинертного материала хирургических изделий применяется технически чистый титан, который образует на своей поверхности пленку оксида титана. Оксидная пленка является стабильной во времени, диэлектриком и практически не вступает в химические реакции с биологическими жидкостями и структурами. На практике используют покрытия, как из диоксида титана, так и из оксида титана, допированного азотом (Ti–O–N), с технологическим замещением кислорода на атомы азота. Оксонитридные покрытия на стентах и имплантатах, подвергаясь воздействию веществ, содержащихся в организме человека (кровь, лимфа, тканевая жидкость, электролиты), защищают металлическую основу от их коррозионного воздействия. Установлено, что азотирование поверхности улучшает коррозионные свойства материала, а также способствует проявлению антитромбогенных качеств и росту уровня гемосовместимости. Из иностранных источников известно о положительных результатах клинического применения оксонитрида титана (Ti–O–N) в качестве покрытия для стентов из нержавеющей стали: у стентов с покрытием (Ti–O–N) в меньшей мере отмечались рестеноз коронарных сосудов и другие неблагоприятные последствия хирургического вмешательства по сравнению с аналогичными стентами без покрытия. Однако отсутствуют сведения об оптимальных соотношениях кислород–азот O/N в покрытиях, о детальном описании взаимодействия поверхности изделий, находящихся в контакте с кровью в кровеносном сосуде. Так же до сих пор недостаточно изучено, как именно влияет азот на свойства тонких пленок.

Предположительно при контакте жидких сред организма с поверхностью имплантата происходит выделение в раствор оксидов азота, которые вовлечены в многочисленные физиологические реакции, начиная от регуляции сердечно-сосудистой системы и до биорегуляции механизмов нервной системы: также оксид азота ингибирует агрегацию тромбоцитов. Однако высокий уровень генерации оксида азота вызывает токсический эффект, характеризующийся повреждением клеточных структур, мутацией ДНК. В связи с этим остро стоит вопрос обнаружения и определения оксида азота в биологических жидкостях при контакте с поверхностью имплантатов, допированных азотом.

Поэтому синтез и исследование биосовместимых покрытий оксонитрида титана (Ti–O–N), осажденных методом реактивного магнетронного распыления, представляются весьма актуальными.

Данная работа выполнялась в рамках приоритетного направления развития науки и техники РФ «Технологии получения и обработки

функциональных наноматериалов», утвержденных президентом РФ указом №899 от 7 июля 2011 г.; при сотрудничестве с филиалом «Ангионлайн», г.Новосибирск и ООО НПП «ВИП технологии», г. Томск.

Степень разработанности темы исследования. Известен ряд работ, посвященных получению и исследованию свойств синтезированных оксонитридных плёнок титана. Значительный вклад в изучение данной темы (принципиальной возможности формирования и применения (Ti–O–N) покрытий) внесли работы D. Depla, J.-M. Chappe, N. Martin, M. Fenker Шаповалова В.И., Пустоваловой А.А. и др. Однако использовать тонкие плёнки на основе титана в сосудистой хирургии стали относительно недавно. Лидером по производству стентов с подобным покрытием является TITANOX (Hexacach, Франция), чьи хирургические изделия хорошо зарекомендовали себя в клинической практике. Состав и свойства покрытий производители не разглашают (не публикуют). При этом, несмотря на достигнутые результаты, недостаточность сведений о физико-химических свойствах оксонитридных покрытий титана, а также о реакциях взаимодействия с различными средами, значительно сдерживает их производство и применение, особенно в России.

Цель диссертационной работы заключается в исследовании особенностей оксонитридных покрытий титана, сформированных методом реактивного магнетронного распыления, и изучения влияния условий их синтеза на состав, структуру и свойства веществ и материалов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи:**

1. На основе аналитического обзора литературы выбрать рациональные режимы нанесения покрытия, методы изучения структуры и функциональных свойств поверхности биосовместимых покрытий.
2. Разработать способ магнетронного распыления, позволяющий формировать тонкопленочные структуры на основе оксида титана, модифицированного азотом.
3. Изучить физико-химические свойства оксонитридных покрытий титана, полученных в плазме магнетронного разряда, в зависимости от условий осаждения: состава реактивной газовой атмосферы и отрицательного потенциала смещения на подложке.
4. Провести коррозионные испытания покрытий на основе титана, выявить особенности поведения образцов покрытий в модельных (физиологических) растворах.
5. Изучить влияние содержания азота в реакционной смеси газов при синтезе – на микроструктуру, элементный и фазовый состав покрытий, сформированных в плазме магнетронного разряда. Изучить физико-химические, химические и механические свойства оксонитридных покрытий.
6. Осуществить комплексный анализ экспериментальных данных с целью определения области практического применения синтезированных

покрытий (ограничения/расширения области использования покрытий).

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности формирования синтезируемого покрытия с требуемыми свойствами в зависимости от состава газовой атмосферы: ввод азота в вакуумную камеру при оксидном режиме работы мишени приводит к выходу титана из мишени и формированию двухфазной структуры TiO_2 в форме анатаз+рутил в синтезируемом покрытии и позволяет регулировать соотношение фаз анатаза и рутила.
2. Установлено, что измельчение зёрненной структуры поверхности плёнки (понижение класса шероховатости на 2 балла) и образование частиц NO_x в структуре пленки обусловлены напряжением смещения (-100 В) при формировании оксонитридных покрытий реактивным магнетронным распылением
3. Допирование диоксида титана азотом в процессе формирования покрытий улучшает антикоррозионные свойства биопокрытий: потенциал коррозии возрастает с 0,48 В (без азота) до 1,85 В (с азотом). Доказана термоинертность оксонитридных покрытий и определены оптимальные составы покрытия по коррозионной стойкости в различных имитационных средах: стойкие ($Ti-O-N$ с массовым расходом газов при распылении O_2/N_2 (1/1)) – 3 балла и весьма стойкие ($Ti-O-N$ с массовым расходом газов O_2/N_2 (1/3)) – 2 балла.

Теоретическая и практическая значимость:

Результаты исследования физико-химических свойств, а также изучение поведения покрытий в различных жидких средах является теоретической основой для разработки технологии получения азотсодержащих титановых покрытий, в том числе для медицины.

Разработанный состав ($Ti-O-N$) плёнок с оптимальными характеристиками может применяться в качестве покрытий хирургических стентов.

Практическая ценность подтверждается актом о внедрении результатов исследований.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе применялись следующие методы исследования физико-химических свойств: рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская), газовая спектроскопия, атомно-эмиссионный, дифференциально-термический, рентгено-флуоресцентный анализы, а также метод исследования размеров частиц в растворе – метод корреляционной спектроскопии рассеянного света; методы исследования растворимости, коррозионных и механических характеристик, исследование потенциала поверхности. Медико-биологическое обоснование возможного применения допированных азотом плёнок диоксида титана было выполнено с использованием методик определения биосовместимости плёнок *in vitro* и *in vivo*.

Положения диссертационной работы, выносимые на защиту:

1. Отработаны режимы синтеза оксонитридных покрытий на основе титана (с регулируемой степенью деградации до 10 % в биологической среде) в плазме магнетронного разряда; состав и свойства покрытий регулируются варьированием массового расхода плазмообразующего газа (соотношения O_2/N_2) и напряжения смещения при формировании тонкоплёночных покрытий.
2. Функционирование покрытий оксонитрида титана в физиологических условиях сопровождается положительным эффектом – продуцированием монооксида азота, который регулирует и стимулирует расширение сосудов и полых органов.
3. Совокупность физико-химических, механических и коррозионных свойств разработанных покрытий из оксонитрида титана удовлетворяет требованиям стандартов серии ИСО 10993 и обеспечивает высокую гемо- и биосовместимость, замедление агрегации тромбоцитов на поверхности покрытий и предотвращает воспалительные реакции биологических тканей.

Личный вклад автора заключается в участии в постановке цели и задач исследования, планировании хода работы, в обработке и обсуждении результатов экспериментов, формулировании выводов и подготовке публикаций. Все эксперименты проведены автором лично.

Степень достоверности результатов диссертационного исследования подтверждается современными методами исследования, которые соответствуют поставленным в работе целям и задачам. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными, наглядно представленными в приведенных таблицах и рисунках.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих школах-семинарах и конференциях: Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (Россия, г. Иваново, 2015), Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении» (Россия, г. Томск, 2015), Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Россия, г. Томск, 2015-2019), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), IX Международной научной конференции и IV Всероссийской школы молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации (Россия, г. Иваново, 2016), Международной научно-практической конференции «Биотехнологии в комплексном развитии регионов» (г. Москва, 2016, 2017), VIII Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине» (г. Томск, 2016), 7th International Conference «Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties, applications» (2016, Tomsk), V Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности

раздела» (г. Туапсе, 2017), XXI International Conference «Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017)» (2017, Novosibirsk), Седьмой международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов (г. Москва, 2017), Третьем Междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 2017), XV международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материала. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), 4-ой Российской конференции по медицинской химии с международным участием «МедХим-Россия 2019» (Екатеринбург, 2019).

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в 25 научных публикациях, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК России, 7 статей в журналах, входящих в базу данных SCOPUS и Web of Science, из них 1 статья в журнале Q1.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка используемых источников, включающего 111 наименований. Полный объём научно-квалификационной работы – 145 листов машинописного текста, в том числе 39 рисунков и 17 таблиц, 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая ценность полученных результатов, представлена структура работы.

В первой главе проведен аналитический обзор литературы, охватывающий весь спектр материалов, используемых в имплантологии и для изготовления биопокровов, методы их формирования (вакуумно-конденсационное напыление, газотермическое напыление, метод плазменно-дугового напыления, МИП-метод, метод высокочастотного магнетронного распыления, электрохимический метод нанесения покрытий). Также приведены требования, предъявляемые к данным материалам.

В настоящее время стентирование успешно применяется в восстановительной медицине. В зависимости от области применения различают стенты: коронарные, мочеточниковые, пищеводные, горланные. Показано преимущество и перспективность применения покрытий на основе титана, в частности оксонитридных покрытий на основе титана, сформированных методом реактивного магнетронного распыления.

Стентирование сосудов и полых органов с использованием стентов с покрытиями из оксонитрида титана снижает вероятность тромбоза/рестеноза. Высказано предположение о возможной генерации оксида азота покрытиями оксонитрида титана. В главе описано положительное влияние оксида азота на живой организм, рассмотрены некоторые методы обнаружения оксида азота в биологических жидкостях.

Обозначена проблема непредсказуемого поведения материала хирургического изделия в условиях организма, а так же его влияния на биологические ткани и жидкости, при непосредственном контакте. В соответствии с результатами проведенного литературного обзора сформулирована цель и определены задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной установки, режимов напыления плёнок, выбору и подготовке материалов подложек, дано описание методик теоретических и экспериментальных исследований.

Для нанесения оксонитридных покрытий на основе титана использовалась вакуумная установка реактивного магнетронного распыления УВН-200МИ (ТПУ). В качестве подложек использовались пластины из нержавеющей стали марки 12X18H10T и стали 316 L медицинского назначения, из технически чистого титана маркой BT1-0, а также монокристаллы кремния (Si), бромида калия (KBr) и хлорида натрия (NaCl). Размеры всех подложек были одинаковы (10×10×1 мм).

Для синтеза покрытий использовались параметры напыления, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы нанесения азотсодержащих тонких плёнок на основе Ti

Параметр	1	2	3
	Ti-O-N	Ti-O-N	Ti-O-N
Соотношение массового расхода газов (O ₂)/(N ₂)	1/1	1/2	1/3
Массовый расход O ₂ /N ₂ , %	50/50	33/67	25/75
Значения напряжения смещения, В	от 0 до -200		
Время напыления, мин	90–180		
Давление, Па	0,1		
Мощность, Вт	1000		
Ток, А	3		
Скорость натекания рабочего газа, мл/мин	5		
Расстояние между подложкой и магнетроном, мм	10		

Мишень для распыления – технически чистый титан (BT1-0). Смесь кислорода и азота в различных соотношениях использовалась как плазмообразующий и реактивный газ. Контроль процесса осаждения пленок осуществлялся с использованием спектрометра Avaspec 3648 в режиме реального времени в диапазоне 200–1000 нм с разрешением 1,5 нм и времени записи спектра 800 мс. Время осаждения составляло 90–180 мин. Идентификацию спектральных линий излучения осуществляли по обзорным спектрам излучения разряда, полученным в газовых средах при различных соотношениях парциального давления рабочих газов. Соотношение парциальных давлений газов O₂/N₂: p(O₂)/p(N₂) = 1/1, 1/2, 1/3, что позволило разделить накладывающиеся линии Ti, N и O.

При формировании покрытий из титановой плазмы в атмосфере азота, молекулы азота концентрируются в покрытиях без образования химических соединений с другими химическими элементами осаждаемого плазменного потока. Содержание азота в покрытиях растёт с увеличением ускоряющего напряжения смещения. Анализ спектров излучения плазмы в зависимости от

соотношения подаваемых в камеру реактивных газов дает следующие результаты: увеличение доли подаваемого в камеру азота приводит к увеличению интенсивности линий титана и уменьшению интенсивности линий атомарного кислорода.

В работе использовались покрытия, синтезированные методом, основанным на переносе материала покрытия в атомном виде, от мишени к подложке с последующей конденсацией. Испаренные и распыленные частицы переносятся на подложку через атмосферу реактивных газов, вступая при этом в плазмохимические реакции. Дополнительное ускорение движения ионов к обрабатываемой поверхности (подложки) может достигаться за счет приложения к ней отрицательного напряжения.

При заземленной подложке ($U_{см} = 0$) происходит равномерное наслаивание покрытия. Тем не менее, высокие напряжения приводят к разрушению и отслаиванию покрытия, происходит увеличение напряженности электрического поля в области концентраций силовых линий; как правило, такие области находятся по краям образцов.

Для выполнения поставленных задач были подготовлены несколько групп образцов, синтезированных при различных режимах напыления и отличающимися массовыми расходами газов. В результате осмотра нескольких серий образцов Ti–O–N покрытий были отобраны адекватные покрытия для дальнейших испытаний: Ti–O–N (O₂)/(N₂) (1/1) и Ti–O–N (O₂)/(N₂) (1/3) сформированных при напряжении смещения $U_{см} = 0$ В и $U_{см} = -100$ В.

В третьей главе описаны объекты исследования, приведены методы изучения структурных, морфологических, химических изменений и фазовых переходов при различных физико-химических процессах, выбраны образцы покрытий на твердых носителях, режимы напыления которых представлены в таблице 1 и модельные жидкости, в которых выдерживались образцы оксонитридных покрытий.

Жидкости имитировали приблизительный состав крови живого организма; также в работе использовались растворы, имитирующие биологические жидкости различной кислотности, для выявления воздействия жидких сред на биопокрытия (таблица 2).

Таблица 2 – Растворы, используемые в качестве модельных жидкостей

Модельные жидкости (растворы)	Концентрации, соответствующие условиям организма, г/л	Нахождение	Условные обозначения экспериментальных растворов
Физиологический (р-р Рингера)	6,5 NaCl + 0,42 KCl + 0,25 CaCl ₂	Кровеносная система	Физиологический раствор
Соляная кислота	0,3	Желудок, кишечник, пищевод	HCl
Мочевина	4	Мочеточник, кровеносная система	H ₂ NCONH ₂
Уксусная кислота	0,055	Кишечник, кровеносная система	CH ₃ COOH

С учетом теории планирования экспериментов, разработана методика имитационных испытаний образцов оксонитридных покрытий на разных подложках в условиях действий: коррозионной среды, механических напряжений, анодной поляризации и процесса растворения *in vitro/in vivo*.

В четвертой главе излагаются результаты исследований структурных особенностей и физико-химических и химических свойств оксонитридных покрытий на основе титана, сформированных методом реактивного магнетронного распыления.

Морфология поверхности, размеры зёрен, структура роста полученных плёнок были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ESEM Quanta 400 FEG (FEI, США). Микроскопия поверхности и элементный состав пленки до и после отжига изучены на Tescan Vega3 SBU. Максимальное увеличение при съемке изображений достигало $\times 4000$.

Установлено, что морфология поверхности и структура покрытий зависит от состава рабочей атмосферы и потенциала смещения (рис.1–2). Структуру поверхности покрытий, синтезированных при нулевом смещении напряжения, образуют агломераты – скопления мелких одинаковых по форме частиц, размеры которых составляют порядка десятков и более нанометров (субструктура). Агломераты TiO_2 плёнок представляют собой куполообразные образования («зёрна») (рисунок 1, а), т.е. крупные агломераты состоят из слияния мелкодисперсных наноразмерных элементов.

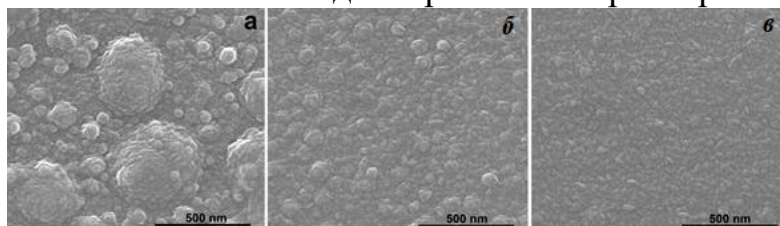


Рисунок 1 – СЭМ изображения поверхности оксонитридных плёнок, нанесённых в режиме $U_{см} = 0$ В при различном соотношении массового расхода N_2/O_2 в составе атмосферы: а) TiO_2 ; б) $Ti-O-N$ (1/1) (O_2/N_2), в) $Ti-O-N$ (1/3) (O_2/N_2)

Введение азота в состав реактивной газовой атмосферы приводит к уменьшению размера агломератов и изменению формы зёрен в процессе роста плёнок (рисунок 1, б). Как видно из рисунка 1 (в), увеличение доли азота в газовой атмосфере привело к образованию мелкозернистой равномерной структуры без формирования укрупнённых агломератов. Структурные элементы $Ti-O-N$ (1/3) плёнок (рис. 1, в) имеют вытянутую форму по типу «рисового» зерна.

Покрытия, синтезированные при $U_{см} = -100$ В, немодифицированные азотом, имеют мелкозернистую структуру поверхности с нечётким очертанием границ зёрен и равномерно распределёнными по поверхности небольшими агломератами (рисунок 2, а). Добавление азота в реактивную атмосферу приводит к образованию квазиоднородной текстуры поверхности с менее выраженной зёрненной структурой (рисунок 2, б, в).

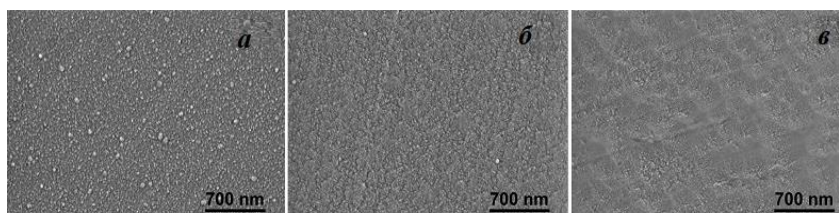


Рисунок 2 – СЭМ изображения поверхности оксинитридных плёнок, синтезированных в режиме $U_{см} = -100$ В при различном соотношении массового расхода N_2/O_2 в составе атмосферы: а) TiO_2 ; б) $Ti-O-N$ (1/1) (O_2/N_2), в) $Ti-O-N$ (1/3) (O_2/N_2)

Таким образом, осаждение TiO_2 плёнок при $U_{см} = -100$ В приводит к измельчению зёрненной структуры поверхности по сравнению с режимом $U_{см} = 0$ В. С увеличением содержания азота в рабочей атмосфере до 75 % происходит формирование квазиоднородной текстуры на поверхности.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) с использованием анализатора Electron QUANT'X (ОЯТЦ ТПУ) исследован элементный состав синтезированных оксинитридных пленок на кристаллах $NaCl$ и экспериментальных растворов до и после выдержки образцов во времени. Так же химический состав растворов анализировался на атомно-эмиссионном спектрометре ICAP 6300 Duo (АЭС, ОЯТЦ ТПУ).

После выдержки в физиологическом растворе в течение 300 суток образцы вынимались, раствор пропускали через фильтр «синяя лента» и анализировали. Контрольным образцом служил образец с покрытием, не погруженный в раствор. Идентификация элементов спектров РФЛА основана на соответствии энергии спектральных линий характеристического излучения элемента и их относительных интенсивностей с табличными величинами.

На спектрограмме раствора с $Ti-O-N$ покрытием (рис. 3 а) присутствует линия характеристического излучения Cl – 2,8 кэВ. Титан и натрий в растворе отсутствует. В спектре оксинитридного покрытия синтезированного на кристалле, максимум энергии наблюдается в величине 2,8 кэВ, что соответствует элементу Cl .

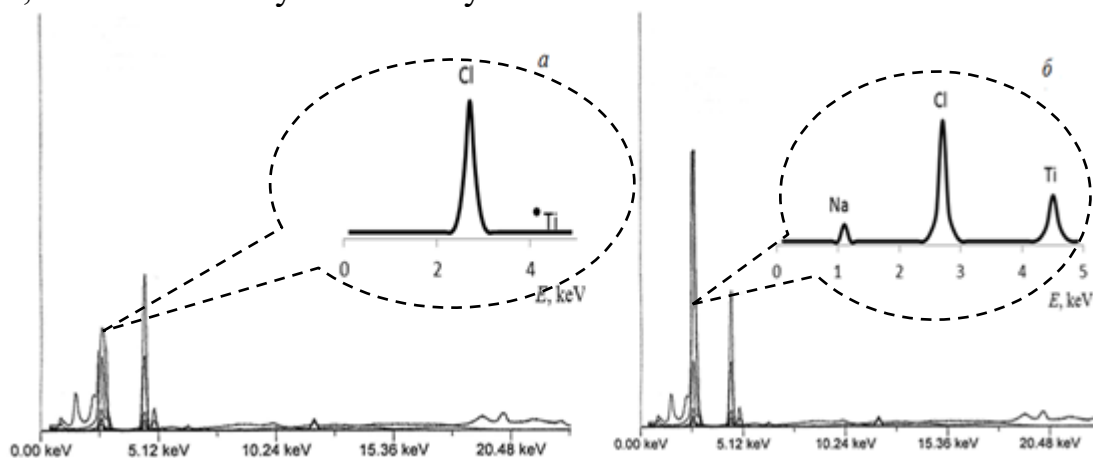


Рисунок 3 – Рентгено-флуоресцентные спектры: а) спектр раствора с $Ti-O-N$ покрытием, б) спектр покрытия $Ti-O-N$ на кристалле $NaCl$

В спектре присутствуют Na (материал подложки) с энергией 1,1 кэВ и Ti с энергией спектральных линий 4,5 кэВ (пленка). Результаты РФА, указывают на ожидаемо высокую концентрацию Na в растворе, а микроколичества (следы) титана подтверждают химическую стойкость оксонитридного покрытия Ti–O–N.

Анализ количества азота в образцах покрытий и в растворах осуществлялся методом газовой хроматографии на элементном анализаторе CHNS Flash 2000 Thermo Scientific, Швейцария (ЦКП ТПУ).

В данном эксперименте покрытие, так же сформированное на кристалле NaCl (№1), выдерживалось в физиологическом растворе (№2). В результате количественного определения азота были получены следующие данные, представленные в таблице 3. Для каждого компонента рассчитаны исправленное время удерживания (t_R), ширина пика и процентное содержание компонентов в образцах.

Таблица 3 – Результаты CHNS-анализа образцов

№	Компонент	Время выхода, мин	Площадь под пиком, е.о.п.	Содержание, %
1	N	0,983	26015	8,731
2	N	0,995	10270	0,072
	H	4,758	6373734	10,320

Данные анализа свидетельствуют о присутствии азота в количестве 8,731 мас. % в пленке (№1) и 0,072 мас. % в растворе (№2). Последнее косвенно указывает на присутствие оксида азота (NO) в физиологическом растворе. В целом полученные данные свидетельствуют о высокой химической стойкости пленок. Однако происходит незначительное растворение пленки в жидкостях. Можно предположить высвобождение молекул оксида азота из пленки в раствор.

Для изучения структурных изменений и фазовых переходов до и после длительного контакта (300 суток) с модельными жидкостями (физ. раствором) образцы пленки Ti–O–N, нанесенной на подложки из медицинской стали и на кристаллах KBr, были исследованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния на комплексе Centaur U HR (ЦКП ТПУ). Требуемый объем раствора NaCl (4 мл) для поверхности образца площадью 10×10×1 мм был определен в соответствии с ISO 10993–12.

Спектры комбинационного рассеяния TiO₂ характеризуются набором линий Ti–O валентных колебаний в диапазоне (140–800) см⁻¹. На рис. 4 представлены спектры комбинационного рассеяния от Ti–O–N плёнок, сформированных в режиме нулевого потенциала смещения.

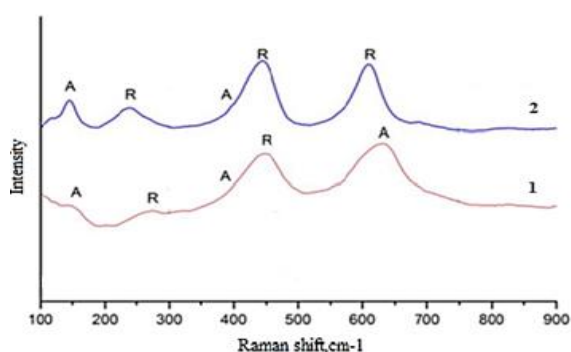


Рисунок 4 – Спектры комбинационного рассеяния от плёнок (до контакта), синтезированных в атмосфере: 1) N₂+O₂ и 2) 3N₂+O₂ при потенциале смещения $U_{см} = 0$ В, (А – анатаз, R – рутил)

В плёнках прослеживается двухфазная структура диоксида титана

(А – анатаз, R – рутил). В спектрах наблюдаются линии, характерные для фазы анатаза: 154 см^{-1} и 640 см^{-1} , а также для фазы рутила: 240 см^{-1} и 450 см^{-1} (мода двухфононного рассеяния, 2-фон.).

На рисунке 5 (а) представлены спектры от Ti–O–N плёнок, сформированных в режиме отрицательного потенциала смещения. На спектрах присутствуют полосы, характерные смешанной структуре диоксида титана. Размытие рамановских линий может свидетельствовать о нанокристаллической структуре плёнок или их частичной аморфизации (квазиаморфная структура).

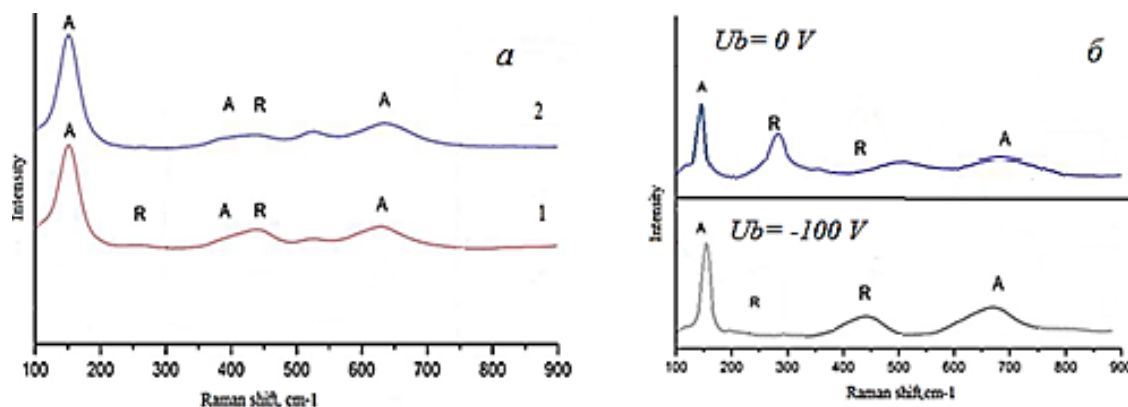


Рисунок 5 – Спектры комбинационного рассеяния от плёнок, нанесённых при различном соотношении массового расхода O_2/N_2 в составе атмосферы, а – образцов: 1) O_2/N_2 (1/1), 2) O_2/N_2 (1/3) при $U_{см} = -100\text{ В}$; б – плёнок Ti–O–N, выдержанных в модельной жидкости (р-р NaCl). а – осаждение при $U_{см} = 0\text{ В}$, б – при $U_{см} = -100\text{ В}$, (А – анатаз, R – рутил)

В спектре (рис.5 б) комбинационного рассеяния анатаза, выдержанного в физиологическом растворе, можно наблюдать 2 пика при 144 и 640 см^{-1} , принадлежащие дважды вырожденным модам оптических фононов и два пика, принадлежащие невырожденным модам оптических фононов (390 см^{-1} и 520 см^{-1}). Наиболее информативным и самым интенсивным является пик 144 см^{-1} . Частота колебания (144 см^{-1}) образцов, изготовленных в режиме отрицательного смещения на подложке (-100 В), менее интенсивна, чем для образцов, осажденных в режиме с заземленной подложкой. Такой характер рассеяния связан с несколькими причинами, одна из которых является квантово-механический эффект рамановского рассеяния. Это можно объяснить тем, что отрицательное напряжение смещения ($U_{см} = -100\text{ В}$) приводит к росту аморфной фазы в отличие от нанокристаллической структуры (при $U_{см} = 0\text{ В}$). Хотя анатазная форма диоксида титана, образованная при отрицательном напряжении смещения, приложенном к подложке, менее стабильна и может перейти в раствор. При сравнении рисунков 4 и 5 видно, анатазная фаза диоксида титана сохранилась после выдержки в растворе. Рутил практически не обнаруживается (рис. 5 б), хотя рутильная фаза более стабильна и атмосферостойкая, по сравнению с анатазом. Связано это с продолжительной выдержкой в растворе. Уширение и снижение интенсивности низкочастотного максимума свидетельствует об изменении размеров кристаллитов и степени кристалличности фаз.

Фазовый состав плёнок (до и после выдержки в экспериментальных растворах) и размеры областей когерентного рассеяния определялись с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Дифракционные картины, сняты на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (ТПУ). Как и для спектроскопии комбинационного рассеяния, образцы для испытаний были выбраны подобным образом. По результатам исследований фазового состава оксонитридных покрытий методом рентгеновской дифракции сделаны выводы:

1. введение азота в рабочую атмосферу (до 70 %) приводит к формированию преимущественно рутильной фазы (до 72 %);
2. изменения параметров решётки TiO_2 вследствие увеличения содержания азота в рабочей атмосфере свидетельствуют о присутствии примесных атомов азота в структуре плёнок;
3. осаждение плёнок в режиме $U_{см} = -100$ В, показало преобладание рутильной фазы (до 85 %);
4. выдержанный в физиологическом растворе образец продемонстрировал преобладающую анатазную фазу при ($U_{см} = 0$ В) и рутильную при ($U_{см} = -100$ В).

Для выявления химических связей, присутствующих в оксонитридных покрытиях и в модельных растворах с выдержанными образцами покрытий, при возможном диффундировании элементов покрытия в раствор, использовался метод инфракрасной спектроскопии (ИК).

В данной работе спектры были получены на ИК-спектрометре Nicolet 5700 с Фурье преобразованием в диапазоне $(400-4000)$ см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Данным методом исследовались образцы: плёнок Ti-O-N , нанесенные на подложки ВТ1-0, 316L и на кристаллах KBr, а также образцы плёнок, выдержанные в физиологическом растворе.

Использование для данных исследований нитропрусида натрия, соединения с нитрогруппой – кристаллогидрата $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (соль и водный раствор) в качестве эталона сравнения дало возможность идентифицировать связи N-O в твердых образцах. ИК-спектроскопическое исследование плёнок Ti-O-N и экспериментальных растворов представлено на рисунке 6.

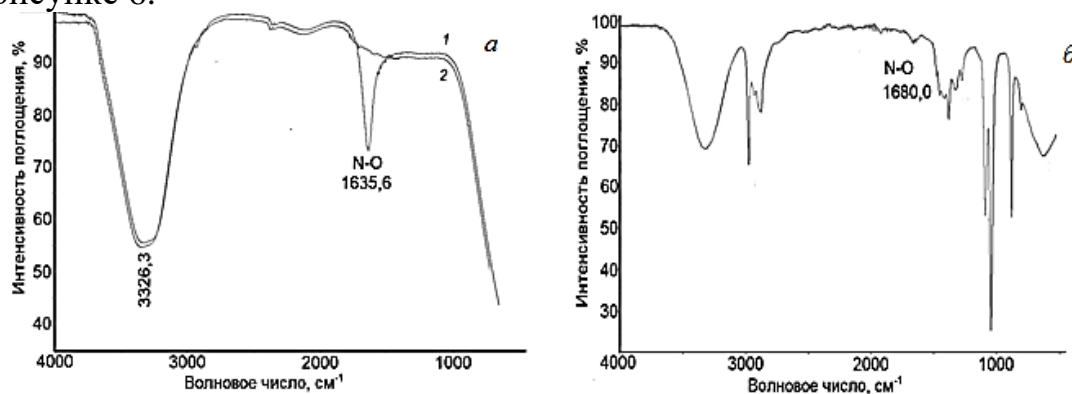


Рисунок 6 – ИК-спектры: а, 1 – раствора NaCl (0,9%) после контакта с пленкой Ti-O-N , 2 – исходного раствора (физраствора NaCl); б – спиртового раствора NaCl

В ИК-спектрах жидкой фазы (рисунок 6 *а, б*) характерно наличие полос поглощения в области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют сигналу валентных колебаний ОН-групп воды. В приведенном спектре на рисунке 6 (*1 а*), присутствует интенсивная узкая полоса поглощения с максимумом $1635,6\text{ см}^{-1}$. Полоса идентифицируется как валентные колебания N–O, наличие которых подтверждается справочными данными (область поглощения N–O в диапазоне $1680\text{--}1450\text{ см}^{-1}$). В спектре физиологического раствора на рисунке 6 (*2 а*) полоса, идентифицируемая как валентные колебания N–O, отсутствует. Для минимизации перекрытия полос поглощения воды в спектре был заменен растворитель (H_2O) на спирт (рисунок 6, *б*). В спектре спиртового раствора (рисунок 6, *б*) присутствуют характеристические полосы поглощения: в области $3650\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ – полосы валентных колебаний ОН-групп, в области $3000\text{--}2840\text{ см}^{-1}$ – полосы валентных колебаний С–Н. В диапазоне $1279\text{--}1340\text{ см}^{-1}$ полосы характеризуют деформационные колебания С–С, сильно интенсивные линии в области $1125\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания С–О, в области $<900\text{ см}^{-1}$ линии средней интенсивности можно отнести к деформационным колебаниям ОН-групп и CH_2 . Также на спектре просматривается неинтенсивный пик при 1680 см^{-1} , который имеется и в ИК-спектре водного раствора NaCl, можно отнести к валентным колебаниям N–O.

В ИК-спектре нитропруссид натрия сухого кристаллического $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его водного раствора, представленного на рисунке 7 (*а, б*), имеются пики 1612 см^{-1} (рисунок 7, *а*) и $1634,4\text{ см}^{-1}$ (рисунок 7, *б*), характерные для валентных колебаний N–O. В ИК-спектре нитропруссид натрия водного раствора (рисунок 7, *б*) присутствуют полосы поглощения в диапазоне $3570\text{--}3730\text{ см}^{-1}$, принадлежащие валентным колебаниям гидроксильных групп кристаллизационной воды. Линии сильной интенсивности в обоих образцах в диапазоне $1900\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ присущи CN и CNO.

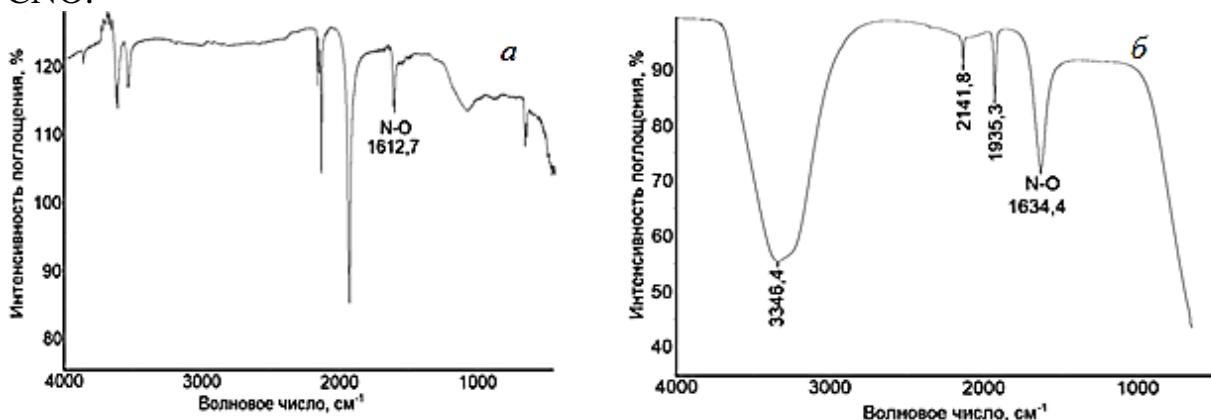


Рисунок 7 – ИК-спектры: *а* – кристалла $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
б – водного раствора $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, из данных ИК-спектроскопии следует, что с поверхности тонкой пленки Ti–O–N при контакте с жидкостями с течением времени оксид азота может выходить в раствор. Сравнительный анализ ИК-

спектров нитропруссиды натрия подтвердил наличие связи N–O в области поглощения, обнаруженной в спектрах экспериментальных образцов.

Для изучения термостабильности плёнки Ti–O–N был использован метод дифференциально-термического анализа (ДТА, дериватограф SDTQ600, ОЯТЦ ТПУ). В качестве опытных образцов использовали Ti–O–N пленки на подложке монокристалла Si. Термическим анализом исследованы изменения в структуре оксонитридных покрытий при доступе воздуха при температурах от 10 до 1300 °С. Экспериментально полученные термогравиметрические кривые (ТГ) образцов покрытий Ti–O–N (1/3), ($U_{см} = -100$ В), представленные на рисунке 8, демонстрируют постоянство массы образцов в результате нагрева, однако наблюдается небольшой прирост массы (менее 0,2 % от общей массы, в пределах допустимой погрешности).

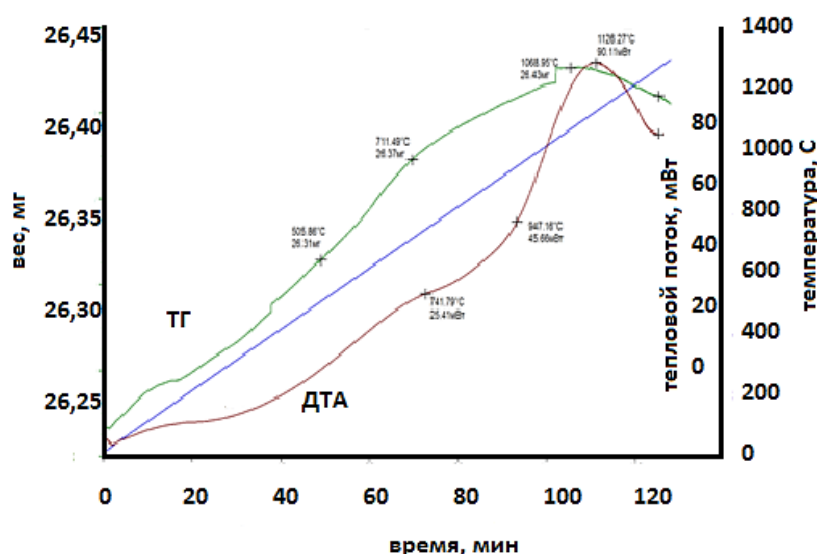


Рисунок 8 – Дериватограмма образца пленки Ti–O–N, 1/3, $U_{см} = -100$ В

На экспериментальных кривых ДТА термические эффекты отсутствуют (до 1100 °С), что позволяет отнести исследуемые покрытия к группе термоинертных.

Для измерения краевого угла смачивания (метод покоящейся капли) использовалась установка EasyDrop DSA20E (KRÜSS), свободная энергия поверхности (СЭП) рассчитывалась методом ОБПК (Owens, Wendt, Rabel и Kaelble). Поверхности всех исследуемых образцов являются гидрофобными, поскольку краевой угол смачивания водой составил (92 – 110)°. Установлено, что состав газовой атмосферы при синтезе не оказывает значительного влияния на величину краевого угла. Наблюдается снижение значений краевого угла (θ_v) при подаче отрицательного потенциала смещения на (2,7–20,5)°.

Растворы (экспериментальный физиологический раствор после контакта с образцами пленки Ti–O–N, (1/3), $U_{см} = -100$ В, синтезированной на медицинской стали, 300 суток) были исследованы методом корреляционной спектроскопии рассеянного света, для определения размеров частиц при возможном диффундировании элементов

оксонитридного покрытия в раствор. По результатам экспериментальных исследования определили, что размер взвешенных частиц в растворе варьируется от 5 до 1000 нм: от единичных мелких частиц до крупных агломератов. Предположительно, наночастицы оксида титана, которые гидратируются на поверхности пленки, образуют труднорастворимые гидраты.

Размеры взвешенных частиц покрытия соотносятся с размерами частиц биохимических жидкостей, и, тем самым, появление гидрофильных коллоидов в жидкостях организма отрицательным образом не скажется на коллоидной устойчивости этих растворов, а даже усилит антикоагулирующее действие.

В пятой главе представлены результаты исследований коррозионных свойств и механических характеристик оксонитридных покрытий.

В соответствии с ГОСТ 9.908–85 коррозию и коррозионную стойкость покрытий оценивают такими скоростными показателями коррозии, как массовый показатель (потеря массы на единицу площади поверхности образца), глубинный показатель (глубина проникновения коррозии). Гравиметрическим (количественным, химическим) методом анализа определяли коррозионное поведение образцов покрытий (TiO_2 , $\text{Ti-O-N } 1/1$ и $\text{Ti-O-N } 1/3$), на медицинской стали. Взвешивание образцов, извлеченных из модельных растворов, проводилось с точностью до 0,0001 г на электронных весах ACCULAB ALC 210 d4, через равные интервалы времени (табл. 2) до 35 суток.

Микроскопическое исследование поверхности до и после выдержки в физиологическом растворе в течении 35 суток образца $\text{Ti-O-N } (1/3)$, $U_{см} = -100$ В, проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (рисунок 9).

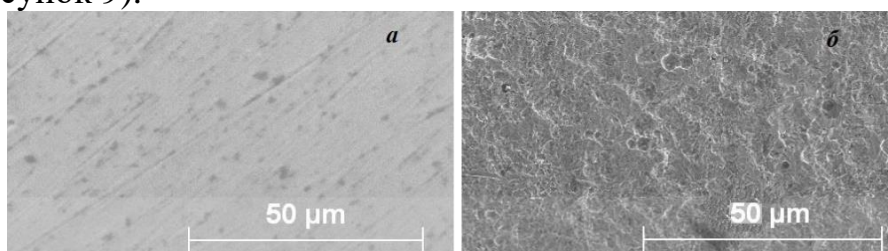


Рисунок 9 – СЭМ изображение покрытия: *a* – исходный образец $\text{Ti-O-N } (1/3)$, *б* – после контакта с физ. раствором, увеличение 40 крат

На рисунке 9 (*a*) видно, что покрытие до выдержки в растворе имеет однородную и плотную структуру. Образец, выдержанный в растворе (рис. 9 *б*) изменил структуру, покрытие приобрело мелко-зерновой характер. На изменение структуры поверхности покрытия повлияли коррозионные процессы, произошедшие вследствие выдержки образца в растворе.

Результаты определения скорости коррозии оксидного и оксонитридного покрытия на основе титана в экспериментальных жидкостях (таблица 2) гравиметрическим методом и оценка коррозионной стойкости по

десятибалльной шкале (ГОСТ 13819–68) приведены в таблице 4 (максимальные значения).

Таблица 4 – Результаты гравиметрических исследований коррозионной стойкости оксидного и оксонитридного покрытия в экспериментальных растворах

Образец (покрытие)	Экспериментальный раствор	Массовый показатель, $\frac{\Gamma}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}} \cdot 10^{-3}$	Глубинный показатель (проницаемость коррозии), мм/год	Коррозионная стойкость по десятибалльной шкале (ГОСТ 13819–68)	
				Баллы	Группа стойкости
TiO ₂	Физ.раствор (р-р Рингера)	2,5	0,0048	2	весьма стойкие стойкие весьма стойкие стойкие
	Раствор HCl	5	0,0052	3	
	Раствор H ₂ NCONH ₂	2,5	0,0038	2	
	Раствор CH ₃ COOH	6	0,0046	3	
Ti–O–N (1/1)	Физ.раствор (р-р Рингера)	1,5	0,0022	1	совершенно стойкие стойкие стойкие стойкие
	Раствор HCl	3	0,0087	3	
	Раствор H ₂ NCONH ₂	2	0,0045	3	
	Раствор CH ₃ COOH	4	0,0065	3	
Ti–O–N (1/3)	Физ.раствор (р-р Рингера)	1,5	0,0022	1	совершенно стойкие совершенно стойкие стойкие совершенно стойкие
	Раствор HCl	5	0,0022	1	
	Раствор H ₂ NCONH ₂	2	0,0045	3	
	Раствор CH ₃ COOH	6	0,0025	1	
Ti–O–N (1/3) mix	Физ.раствор (р-р Рингера)	2	0,0004	1	совершенно стойкие совершенно стойкие совершенно стойкие весьма стойкие
	Раствор HCl	2	0,0027	1	
	Раствор H ₂ NCONH ₂	0,5	0,0009	1	
	Раствор CH ₃ COOH	2,5	0,0025	2	

Результаты, представленные в таблице 6, показывают, что оксонитридные покрытия на основе титана имеют более высокие коррозионные показатели по сравнению с оксидным покрытием (TiO₂). Экспериментальные образцы относятся к трем группам коррозионной стойкости от совершенно стойких до весьма стойких. Скорость коррозии в более агрессивных средах несколько увеличивается, что связано с большим дефектом структуры покрытий при выдержке в водных растворах кислот и мочевины. Причем, с увеличением содержания азота в реакционном газе по отношению к кислороду O₂/N₂ = 1/3 при формировании пленки, скорость коррозии снижается в 1,5–2 раза. Стоит заметить, что в динамических условиях скорость растворения (коррозии) более стабильна во времени, чем в статических условиях у того же образца. Происходящий таким образом отвод продуктов коррозии от поверхности образцов будет положительным образом сказываться на эксплуатации медицинских изделий с покрытиями в условиях организма, и отсутствия преципитации (обратного осаждения) ионов и солей извне. Экспериментальные данные позволили выявить некоторое увеличение массы всех образцов при их продолжительном нахождении в растворах, что, очевидно, связано с инкрустацией поверхности минеральными солями окружающей среды, начиная со 2-й недели. Растворение пленки тормозится, предположительно, за счет образовавшихся продуктов коррозии на поверхности – самопассивации.

Ускоренные коррозионные испытания соответствовали ГОСТ 9308–85 и заключались в погружении титановых образцов с пленками (TiO₂, Ti–O–N 1/1 и Ti–O–N 1/3) в 0,9 % раствор хлорида натрия. Электрохимическое

поведение покрытий исследовалось потенциометрическим методом при помощи потенциостата ПИ 50-1 (ОЯТЦ ТПУ). Коррозионное поведение оксидных и оксонитридных покрытий оценивалось по величине их электродных потенциалов E_c , определяющих термодинамическую устойчивость покрытий в условиях электрохимической коррозии. Поэтому величина E_c рассматривалась как коррозионный потенциал покрытия и измерялась при моделировании процесса взаимодействия оксонитридного и оксидного покрытия с жидкими компонентами биосреды.

В таблице 5 представлены результаты потенциостатических исследований для всех экспериментальных образцов.

Таблица 5 - Результаты потенциостатических исследований

Образец	Токовый показатель скорости коррозии, A/cm^2	Потенциал начала коррозии, В
Стальной образец (мед.сталь 316L)	$21,40 \cdot 10^{-5}$	0,45
Образец с покрытием TiO_2 , $U_{см} = 0$ В	$13,50 \cdot 10^{-5}$	0,48
Образец с покрытием Ti–O–N (1/1), $U_{см} = 0$ В	$9,38 \cdot 10^{-5}$	0,71
Образец с покрытием Ti–O–N (1/3), $U_{см} = 0$ В	$7,37 \cdot 10^{-5}$	1,78
Образец с покрытием TiO_2 , $U_{см} = -100$ В	$10,87 \cdot 10^{-5}$	1,50
Образец с покрытием Ti–O–N (1/1), $U_{см} = -100$ В	$7,56 \cdot 10^{-5}$	1,67
Образец с покрытием Ti–O–N (1/3), $U_{см} = -100$ В	$5,00 \cdot 10^{-5}$	1,85

Из данных таблицы 5 видно, что ток коррозии образцов с титановыми покрытиями значительно ниже, чем у незащищенного образца. Токовый показатель коррозии образца без покрытия – высок и составляет чуть более 210 мкА/см^2 . Образцы с защитной пленкой, имеют меньший токовый показатель.

Максимальную защиту обеспечивает оксонитридное покрытие с большим содержанием азота Ti–O–N (1/3), синтезированное при $U_{см} = -100$ В, токовый показатель для него составляет $50,0 \text{ мкА/см}^2$, потенциал начала коррозии $1,85$ В. На основании этого можно сделать вывод о том, что для оксонитридных защитных пленок токовый показатель коррозии снижается. Природа торможения деградации покрытия при $U_{см} = -100$ В обусловлена изменением структуры покрытия в результате увеличения степени кристалличности оксонитридного покрытия, как было описано в предыдущей главе. Данные результаты свидетельствуют о том, что оксонитридное покрытие образцов позволяет повысить коррозионно-защитные свойства рассматриваемых покрытий на основе титана.

Шероховатость поверхности образцов до и после контакта с модельными жидкостями измеряли с помощью профилометра Hommel tester T1000 (JENOPTIK). По результатам измерений автоматически строился график изменения частоты размеров, вычислялись статистические характеристики, распределения элементов профиля. По исследованию шероховатости поверхности покрытия результаты приведены таблице 6.

Исследование микрорельефа покрытия образцов выдержанных в упомянутых водных растворах позволило выявить влияние режимов напыления на изменение параметров шероховатости покрытия. Изучаемые

оксонитридные покрытия можно отнести к 7 классу шероховатости после выдержки в растворах кислот (исходная поверхность 9 класс).

Таблица 6 – Среднестатистические значения параметров шероховатости оксонитридных покрытий, синтезированных при различных смещениях напряжения и выдержанных в физиологическом растворе и водных растворах кислот

Образцы	Параметры шероховатости, мкм				
	R_a	R_z	R_{max}	R_p	S_m
Исходная поверхность (без покрытия)	0,32	0,92	1,52	1,04	2,36
Образец Ti-O-N (1/1), $U_{см} = 0$ В	0,62	1,60	2,10	2,24	4,34
Образец Ti-O-N (1/1), $U_{см} = 0$ В (выдержка в физ.р-ре)	0,83	1,00	1,17	0,98	2,15
Образец Ti-O-N (1/1), $U_{см} = -100$ В	0,68	0,97	1,20	1,65	1,85
Образец Ti-O-N (1/1), $U_{см} = -100$ В (выдержка в физ.р-ре)	0,75	0,77	1,04	0,56	1,60
Образец Ti-O-N (1/3), $U_{см} = 0$ В	0,42	0,56	1,07	1,00	2,07
Образец Ti-O-N (1/3), $U_{см} = 0$ В (выдержка в физ.р-ре)	0,47	0,59	0,88	1,05	1,93
Образец Ti-O-N (1/3), $U_{см} = -100$ В	0,53	1,02	1,48	1,68	3,16
Образец Ti-O-N (1/3), $U_{см} = -100$ В (выдержка в физ.р-ре)	0,77	1,45	2,25	1,66	3,91
Образец Ti-O-N (1/3), $U_{см} = 0$ В, в растворе HCl	1,02	1,07	2,57	1,17	3,74
Образец Ti-O-N (1/3), $U_{см} = -100$ В, в растворе HCl	1,00	1,52	2,48	2,68	5,16
Образец Ti-O-N (1/3), $U_{см} = 0$ В, в растворе H_2NCONH_2	1,98	2,45	4,25	3,66	7,91
Образец Ti-O-N (1/3), $U_{см} = -100$ В в растворе H_2NCONH_2	1,90	2,17	4,04	3,26	7,30

Введение азота в рабочую газовую атмосферу, а также отрицательный потенциал смещения (-100 В) не оказывают существенного влияния на прочностные характеристики покрытий. Понижение класса шероховатости поверхности для сердечно-сосудистых имплантатов является благоприятным фактором, поскольку формирование поверхности с более субмикронным и наномикронным рисунком, позволяет имитировать рельеф здоровой сосудистой стенки и способствовать скорейшей эндотелизации внутренней поверхности имплантированных сосудистых стентов.

Растворимость плёнок *in vitro* исследовали в жидкости, имитирующий состав неорганической части плазмы крови человека (физиологический раствор). Значения pH и концентрацию биологически активных ионов определяли с помощью биохимического анализатора Konelab 60i и наборов Thermo Fisher Scientific. Также исследовались реакции биологических тканей *in vivo*, данные обрабатывались математическими методами (СибГМУ, Томск). По результатам исследования агрегационной активности тромбоцитов *in vitro* было выявлено, что показатели плазмы крови не меняются в течение 1-часового инкубирования при 37 °С, что позволяет исключить влияние стенок пробирок на реакцию тромбоцитов крови человека в условиях стимуляции процессов их агрегации, вызванной добавлением коллагена. Нанесение тонкоплёночного оксонитридного покрытия на стальную подложку привело к статистически значимому, практически однотипному снижению функциональной активности тромбоцитов по сравнению со стальной подложкой

Таким образом, сформированные на стали оксидные и оксонитридные покрытия, препятствуют прилипанию тромбоцитов к твёрдой искусственной поверхности и, следовательно, образованию тромбов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ публикаций по изучению биосовместимых покрытий, применяемых в современной имплантологии, их физико-химических, механических и биологических свойств позволил обосновать выбор оксонитридного покрытия в качестве целесообразного и эффективного покрытия для имплантатов.
2. Разработана технология получения оксонитридного покрытия на основе титана методом реактивного магнетронного напыления. Установлена зависимость влияния режимов напыления (подача напряжения) оксонитридных покрытий на физические свойства покрытий. Оксонитридные покрытия Ti–O–N, осаждённые методом реактивного магнетронного распыления, в своём составе содержат диоксид титана в форме анатаза и рутила: увеличение содержания азота в рабочей атмосфере до 70 % приводит к росту доли рутила (до 72 %) и уменьшению доли анатаза (до 13 %) в составе плёнки.
3. Установлено, что длительная (300 суток) выдержка в физиологическом растворе оксонитридных покрытий, осажденных методом реактивного магнетронного распыления, не влияет на объёмную долю анатаза/рутила для образцов, полученных при напряжении смещения $U_{см} = -100$ В, и увеличивает анатазную составляющую TiO_2 в отсутствии напряжения смещения ($U_{см} = 0$ В) до соотношения анатаз:рутил = 5:1.
4. Полученные данные о термической устойчивости покрытий при повышенных температурах позволяют отнести оксонитридные покрытия к термоинертным материалам.
5. Незначительное растворение оксонитридного покрытия не оказывает негативного влияния на устойчивость коллоидных растворов организма (например, крови) вследствие наноразмерности частиц деградирующего покрытия. В результате этого – продуцирование NO способствует активизации биохимических процессов в целом.
6. Оксонитридные покрытия химически- и коррозионно-стойки в модельных жидкостях организма. Ничтожно малая растворимость (не более 0,02 %) и скорость коррозии синтезированных покрытий, не превышающая 0,0088 мм/год, соответствует второму классу стойкости. Непрерывная циркуляция крови в области коронарного стента с оксонитридным покрытием в кровеносном сосуде не создает неблагоприятных условий для функционирования материала стента.
7. Увеличение содержания азота в плёнке (до 75 %), снижает токовый показатель коррозии на 30 %, что подтверждает повышенную коррозионную стойкость покрытия, допированного азотом. Синтезированные покрытия при отрицательном смещении напряжения $U_{см} = -100$ В, имеют более высокий показатель потенциала коррозии (1,85 В), относительно покрытий, синтезированных при нулевом смещении (0,71 В) более чем в два раза.
8. Изучение коррозионных параметров позволило определить оптимальные составы и режимы нанесения покрытий, а также оценить коррозионное поведение оксонитридных покрытий в различных биологических средах.

Коррозионные параметры, полученные в нейтральной (физраствор) и агрессивной среде (кислоты, мочевины) хорошо согласуются с данными, полученными при изучении физико-химических и механических свойств покрытий.

9. Увеличение содержания азота в покрытии упрочняет структуру пленки, что позволяет рекомендовать состав оксонитридного покрытия (Ti–O–N) (1/3) для покрытия стентов, работающих в желудочно-кишечном тракте (более агрессивной среде). Покрытие с равными соотношениями азота и кислорода (1/1) применимо в остальных биологических средах.

10. Нанесение покрытий на стальные подложки при отрицательном смещении напряжения и выдержка в модельных растворах биопокрытия приводит к понижению класса шероховатости, с 9 до 7 класса.

11. Оксонитридные покрытия обладают высокой гемо- и биосовместимостью, замедляют агрегацию тромбоцитов на поверхности и не вызывают воспалительных реакций биологических тканей.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК:

1. **Бойцова, Е.Л.** Исследование покрытий хирургических имплантов генерирующих оксид азота (NO) / Е.Л. Бойцова, Л.А. Леонова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – № 4. – С. 443–449.
2. **Бойцова, Е.Л.** Исследования свойств тонких пленок Ti–O–N, осажденных методом реактивного магнетронного напыления / Е.Л. Бойцова, Л.А. Леонова // Известия РАН. Серия Физическая. – 2018. – Т. 82. – № 9. – С. 1257–1262.
3. **Boytsova, E.L.** Допинированные азотом нанопленки диоксида титана для медицинского применения / E.L. Boytsova, L.A. Leonova, A.A. Pustovalova // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2020. – № 3. – С. 54–59.

В зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных

Scopus и Web of Science:

4. Pustovalova, A.A. Formation and structural features of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by reactive magnetron sputtering / A. Pustovalova, **E. Boytsova**, D. Aubakirova, M. Bruns, S. Tverdokhlebov, V. Pichugin // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 534. doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147572. (Q1).
5. **Boytsova, E.L.** The structure of biocoats based on TiO₂ doped with nitrogen study / E.L. Boytsova, L.A. Leonova, V.F. Pichugin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 347 – № 5. p. 1–5. – 012025.
6. **Boytsova, E.L.** The study of titanium oxynitride coatings solubility deposited by reactive magnetron sputtering / E.L. Boytsova, L.A. Leonova, A.A. Pustovalova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol.135 – № 5. – p. 1–5. – 012026.
7. **Boytsova, E.L.** Investigating Thin Ti–O–N Films Deposited via Reactive Magnetron Sputtering / E.L. Boytsova, L.A. Leonova // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2018. – Vol. 82 – № 9. – p. 1143–1147.
8. Pichugin V.F. Structural features and nitrogen positions in titanium oxynitride films grown in plasma of magnetron discharge / V.F. Pichugin, **E.L. Boytsova**, A.A. Pustovalova, K.E. Evdokimov, V.F. Pichugin, Nataliia Beshchasna, Anton Fikai // IOP Conf. Series: Journal of Physics. – 2019. – Vol.1281 – № 9. p. 1–7. – 012062. doi:10.1088/1742–6596/1281/1/012062.
9. **Boytsova, E.L.** Research on surgical implant coatings generating nitroden (II) oxide / E.L. Boytsova, L.A. Leonova // Chemistry for sustainable development. – 2018. – № 4. – p. 443–449.