

КЕНЖЕГУЛОВ АЙДАР КАРАУЛОВИЧ

6D071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы»

мамандығы бойынша философия докторы (PhD)

дәрежесін алу үшін ұсынылған

«ТИТАНДЫ НЫСАНАҒА ЖОҒАРЫ ФУНКЦИОНАЛДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІМЕН КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТТЫ ЖАБЫНДЫЛАРДЫ ЖОҒАРЫ ЖИІЛІКТІ МАГНЕТРОНДЫҚ ШАШЫРАТУ ӘДІСІМЕН ҚАЛЫПТАСТЫРУ»

тақырыбындағы диссертациялық жұмысының

АҢДАТПАСЫ

Тықырып өзектілігі

Соңғы онжылдықта биоматериалдарды жасауда сүйек пен имплантат арасындағы өтпелі аймақты қамтамасыз ететін материалдарды қалыптастыру бағыты пайда болды. Мұндай аймақ имплантат материалымен тығыз байланыса отырып, ағзаға қолайлы макро- және микроқұрылымға, биоүйлесімділікке ие болуы керек. Тоттанбайтын болат, кобальт негізіндегі қорытпалар, титан сияқты конструкционды материалдар, өздерінің тамаша механикалық қасиеттеріне байланысты жасанды импланттарды өндіруде кеңінен пайдаланылады, бірақта кейбір жағдайларда олар аллергиялық реакцияларды тудырады және соның салдарынан кері әсерін береді. Бұдан бөлек, эндопротез бетінің сүйек тінімен бірге бітуінің бұзылуы оның бірте-бірте босауына әкеліп соғады, осының салдарынан оны ауыстыру немесе күшейту жағынан бірнеше операциялар жасауды қажет етеді. Осы материалдардың биоүйлесімділігін арттыру үшін олардың бетіне қосымша жабындылар қолданылады. Соңғы уақытта, имплантаттардың сүйек тінімен байланыс күшін айтарлықтай арттыратын кальций-фосфатты (КФ) және гидроксипатитті $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) жабындыларына қызығушылық артылуда.

Қазіргі уақытта металл имплантаттарының бетіне КФ жабындыларын қаптау үшін қалыптастырылған және сыналған әдістердің кең спектрі пайдаланылады: плазмалық бүрку процесі, микродоғалық тотықтыру (МДТ), әртүрлі ерітінділерден жабындарды кристаллизациялауға негізделген әдістер, детонациялы-газдық бүрку әдісі, электрхимиялық отырғызу, золь-гель жабындылары және т.б. Әрбір аталған әдістердің өз артықшылықтары мен кемшіліктері бар. Кемшіліктердің арасынан төмендегілерді атап өтуге болады: төсенішке жабындылардың нашар адгезиясы, олардың элементтік құрамын реттей алу мүмкіншілігінің аздығы және жабынның қалыптасуына төсеніш материалының шектеулі тандауы.

Зерттеулер көрсеткендей, магнетронды шашырату әдісін қолдану төсеніш пен жабындының арасындағы жоғары адгезиялық беріктікті қамтамасыз етеді. Оңтайлы шашырату жағдайында стехиометриялық құрамы бойынша гидроксипатитке жақын жабындылар алуға болады. Жоғары жиілікті магнетронды шашырау (ЖЖМШ) әдісі икемді болып келеді, себебі ол шашыратуға арналған бастапқы нысананың құрамын немесе шашырату

параметрлерін (разряд қуаты, жұмыс газы және т.б.) өзгерту арқылы жабынның элементтік құрамын өзгертуге мүмкіндік береді.

ЖЖМШ оңтайлы әдіс болып табылады, себебі ол жоғары адгезияға ие біркелкі жабындыны отырғызу мүмкіндігін, сондай-ақ күрделі геометриялық пішіндегі төсеніштерді қолданылу мүмкіндігін береді. Сонымен қатар, осы әдіспен алынған КФ жабындылар жақсы механикалық қасиеттерге, остеоиндуктивтілікке және берік адгезияға ие. Дегенмен, оңтайлы биоактивтілікке және механикалық беріктікке ие болатын жұқа биожабындыларды қалыптастыру әдістерін жасау медициналық материалтанудың өзекті мәселесі болып табылады және қазіргі уақытта қарқынды түрде жаңа қалыптастыру режимдері іздестірілуде.

Ортопедияда және хирургияда имплантаттардың биоүйлесімділігін және остеоинтеграциясын жоғарылату мәселесін шешу әлеуметтік маңызы бар, өйткені қазіргі кезде, операциядан кейінгі кезеңде кері әсерін тигізу, аллергиялық реакциялардың дамуы, босатылу ықтималдығы жоғары, бұл қайталама операцияларға әкеледі және пациенттің емделу мерзімінің созылуына әкелуі мүмкін. Имплантат бетіне құрамы бойынша ГА-ке жақын КФ қабатын отырғызу тек қана жоғары биоүйлесімділікті ғана емес, сонымен қатар, остеоинтеграцияны қамтамасыз етуге мүмкіндік береді. Алайда, КФ қабатының имплантатқа деген адгезиясы жеткіліксіз болған жағдайда қабаттың босатылуы орын алады, оның фрагменттері үйкеліс аумағына көшуі мүмкін, бұл трибологиялық қасиетін нашарлатады және тозу өнімдерінің мөлшерін көбейтеді.

ЖЖМШ әдісі төмен өнімділігімен сипатталады, бұл имплантаттардың бетін модификациялауға жұмсалатын шығынды едәуір арттырады. Шашырату қуатының жоғарылауы адгезияның төмендеуіне және Са/Р қатынасының артуына әкеледі, бұл қолайсыз жағдай. Сондықтан ЖЖМШ әдісін жетілдіру үшін гидроксипатитті нысананың шашырату параметрлерінің және кейінгі термоөңдеудің қалыптасқан қабаттың құрылымына, фазалық және химиялық құрамына, адгезия сипаттамаларына әсерін зерттеу өзекті мәселе болып табылады.

Тақырыптың жаңалығы

Диссертациялық жұмыста тандалған тақырып жаңашыл болып табылады, себебі жұмыстың өзі ГА-ті ЖЖМШ әдісінің көмегімен жабындыны отырғызу кезінде титан төсенішіне кальций-фосфатты жабындылардың құрылым- және фазакұру заңдылықтарын орнатуға және шашыратудың әртүрлі шараларында алынған жабынды қасиеттерінің өзгеруін анықтауға және кейінгі термоөңдеуге бағытталған. Осының бәрі биоүйлесімді КФ жабындылардың сумен ылғалдану параметрлері және адгезиялық қасиеттері сияқты сипаттамаларын жақсарту мақсатында жасалады. Бұл ЖЖМШ әдісімен КФ жабынды мен титан негізіндегі биокомпозиттерді алу технологиясын жетілдіруге мүмкіндік береді.

Жұмыстың мақсаты – гидроксипатит нысанасын жоғары жиілікті магнетронды шашырату шараларына және кейінгі термиялық өңдеуге байланысты титан бетіндегі кальций-фосфатты жабындылардың құрылымы

мен қасиеттерін зерттеу, және де биоүйлесімді жабындыларды алудың оңтайлы шарттарын анықтау.

Зерттеудің негізгі міндеттеріне мыналар кіреді:

– гидроксипатитті нысананы жоғары жиілікті магнетронды шашырату режимдерінің маркасы BT1-0 болатын титан төсенішінің бетіне құрылған КФ жабындылардың құрылымына, фазалық және элементтік құрамына, сумен ылғалдану параметрлеріне және адгезиялық қасиеттеріне әсерін орнату;

– тәжірибелік түрде маркасы BT1-0 болатын титан төсенішінде биоүйлесімді КФ жабындарды алу үшін жоғары жиілікті магнетронды шашыраудың оңтайлы шараларын анықтау;

– алынған жабындылардың құрылымына, морфологиясына, топографиясына және адгезиясына термиялық өңдеу шараларының әсер етуін орнату;

– микродоғалық тотығу әдісімен алынған КФ жабындыларды зерттеу және олардың сипаттамаларын ЖЖМШ әдісімен алынған жабындылармен салыстыру.

Зерттеу нысаны ретінде ЖЖМШ әдісімен алынған BT1-0 маркалы титан төсенішіндегі КФ жабындысы алынды.

Зерттеудің пәні ретінде магнетронды шашыратудың әртүрлі параметрлері кезінде титандық төсеніште қалыптасқан және термоөңдеуден кейінгі КФ жабындылардың құрылымы мен қасиеттері алынды.

Зерттеудің әдіснамалық негізі

Диссертациялық жұмыстың орындалуында қолданылатын негізгі әдістер мен зерттеулер:

– жедел кернеуі 20 кВ және электронды сәулелік тоғы 7 нА-ға дейінгі әртүрлі үлкейтулермен JEOL JXA-8230 микроскопында (Жапония) электронды сканерлі микроскопиясы;

– Thermo Nicolet (АҚШ) фирмасынан Avatar-370 CsI спектрометрімен ИҚ спектроскопиясы;

– D8 Advance дифрактометрін (Bruker, Германия) пайдалана отырып, рентгендік фаза талдауы арқылы КФ жабындыларының құрылымы мен құрамын зерттеу. Үлгілердің рентгенограммасы цифрлық түрде мыс сәулеленуі ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) арқылы алынған;

– Шхуна-2 құрылғысымен (Ресей) Оже-спектроскопиясы әдісімен КФ жабындылардың тереңдігіндегі негізгі элементтерінің концентрация профилдерін зерттеу;

– AFM PSIA XE-100 (Корея) микроскопында атом күштік микроскопиясымен зерттеулер. Суреттер байланыс режимінде жасалды;

– CSEM Micro Scratch Tester құрылғысында (Швейцария) адгезия қасиеттерін анықтауға арналған склерометрия әдісімен (scratch test) үлгілерді талдау.

Жаңа ғылыми нәтижелер

Диссертациялық жұмыста келесі жаңа ғылыми нәтижелер алынды. Орнатылды:

– ГА-ті нысананы магнетронды шашырату кезінде төсеніштегі

кальций-фосфатты қосылыстарының өсуі қабат-аралды механизмі бойынша дамиды. Бірінші кезеңде кристалдардың өсуі қабатты түрде болады, әрі қарай өсу аралды сипатқа ие болып жалғасады. Мұның себебі болып қабатты өсу сатысында өсу жылдамдығымен бірге кедірлердің қалыптасуы болып табылады, бұл төсеніш бетіндегі ақаулардың болуымен байланысты. Кейіннен осы аудандарда бөлшектердің отыруы басым болады және аралдар пайда болады;

– плазмалық қуаты 200, 250 Вт болатын ЖЖМШ әдісімен алу құрылымы, элементтік және фазалық құрамы жағынан гидроксипатитке жақын КФ жабындылардың табысты қалыптасуына әкеледі;

– ГА-ті 200-250 Вт қуат аралығында шашырату Са/Р қатынасы 1.67 ± 0.7 шамасында болатын КФ жабындылардың отыруына әкеліп соғады, қуаттың 300-350 Вт-қа дейін артуы бұл қатынасты 1.9-ға дейін жоғарылатады;

– титан бетіндегі КФ жабындының адгезиялық қасиеттері қалыңдығы $l = 0.45-1.6$ мкм болатын аралықта жақсарады. 200, 250, 300 Вт қуатында жабынды қалыңдығы 0.45-тен 1.6 мкм дейін қалыптасқан қабаттар тырнау сынағында 20-дан 25 Н-ға дейінгі мықты адгезияға және 0.4 төмен үйкеліс коэффициентіне ие;

– титан бетіндегі КФ жабындылардың кристаллизациялануы 700 °С дейін қызған кезде дами бастайды.

Жұмыстың тәжірибелік маңыздылығы – зерттеудің нәтижелері титан қорытпаларынан жасалған эндопротездерде биожабындыларды қалыптастыру үшін ЖЖМШ кезінде КФ жабындарының отырғызу режимдерін дамытуда маңызды.

Жұмыста ұсынылған зерттеу нәтижелері жоғары функционалдық қасиеттері бар КФ және ГА жабындыларын дайындаудың тиімді, сенімді технологиясын әзірлеуге арналған ғылыми ұсыныстар әзірлеуге мүмкіндік береді. Биожабындыларды алу параметрлерінің құрылымға, морфологияға және адгезиялық қасиеттеріне әсер етуі медициналық және техникалық талаптарға сәйкес келетін биоүйлесімді жабынды қолданысына жақындай түседі.

Қорғауға шығарылатын қағидалар

Диссертацияны қорғауға келесі қағидалар ұсынылады:

– жоғары жиілікті магнетронды шашырау режимдерінің кальций-фосфатты жабындыларының титан төсенішіндегі өсу жылдамдығына, олардың құрылымына, фазалық және химиялық құрамына әсер етуі;

– адгезия қасиеттерінің және сумен ылғалдану параметрлерінің кальций-фосфатты жабындыларының қалыңдығына және жоғары жиілікті магнетронды шашырау әдісімен қалыптасу режимдеріне тәуелділігі;

– термиялық өңдеу режимдерінің титан төсенішіндегі кальций-фосфатты жабындылардың құрылымы мен фазалық құрамына әсері;

– жоғары жиілікті магнетронды шашырау әдісімен және микродоғалық тотықтыру әдісімен алынған жабындылардың морфологиясын, фазалық және элементтік құрамын салыстыру.

Мемлекеттік бағдарламалармен және ғылыми-зерттеу жұмыстармен байланысы

Диссертация Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ Ұлттық Техникалық Зерттеу Университетінде жүргізілді, негізгі жағдайлар ҚР БҒМ қаржыландыратын «Табиғи ресурстарды ұтымды пайдалану, шикізат пен өнімдерді қайта өңдеу» приоритетімен: «Оксидті және кальций-фосфатты жабындылары бар титанға негізделген металл-керамикалық өнімдерді дайындау технологияларын жасау» (2015-2017 жж.) тақырыбы бойынша және «Титан қорытпаларын құю арқылы эндопротездерді алу технологиясын жетілдіру, содан кейін биокөмпозиттерді олардың бетіне қолдану» (2018-2020 жж.) тақырыбы бойынша әзірленген қолданбалы зерттеулердің гранттық жобалары шеңберінде әзірленді.

Автордың жеке қосқан үлесі

Диссертацияның авторымен мәселенегізделді, талаптарды шешу мен орындауға қатысты барлық тәжірибелік нәтижелер алынды және талданды. Сондай-ақ автордың жеке қосқан үлесі эксперименттерді жоспарлауға, қорытындылар мен ережелерді қалыптастыруға, диссертация тақырыбы бойынша мақалаларды жазуға негізделді.

Жұмысты апробациялау

Диссертациялық жұмыстың негізгі жағдайлары отандық және шетелдік халықаралық конференцияларда баяндалды және талқыланды: «Кенді байытудағы және түсті металлургиядағы ресурстарды үнемдейтін технологиялар», Алматы, 2015 ж.; «INDUSTRY 4.0» Халықаралық конференциясы, Болгария, София, 2016 ж.; «Жану және плазмохимия» ІХ Халықаралық симпозиумы, Алматы, 2017 ж.; «Конденсацияланған физика, нанотехнология және наноматериалдардың заманауи мәселелері» атты халықаралық ғылыми конференциясы (Сарсембинов оқулары), Алматы, 2018 ж.

Жарияланымдар

Диссертациялық жұмыстың нәтижесі бойынша 11 ғылыми еңбек жарияланды, оның ішінде ҚР БҒМ БҒСБҚ техникалық ғылымдар саласындағы зерттеулердің негізгі нәтижелерін жариялауға ұсынған 4 мақала, ҒДРИ (РИНЦ) деректер қорына кіретін журналда 1 мақала, Web of Science және Scopus деректер қорына кіретін журналдарда 2 мақала, 4 жариялау халықаралық және республикалық конференцияларда, сонымен пайдалы үлгіге патент берілуі туралы тұжырымдама бар.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі

Диссертациялық жұмыстың құрылымы: «Нормативтік сілтемелер», «Белгіленулер мен қысқартулар», «Кіріспе», КФ жабындылардың қалыптасу мәселелері бойынша әдеби шолу, 4 бөлімнен тұратын эксперименттік бөлім, «Қорытынды», «Қолданылған сілтемелер тізімі» және «Қосымшалар».

Диссертациялық жұмыста шашыраудың шарттары мен термиялық өңдеудің қалыптасқан кальций-фосфатты қабаттың құрылымына, фазалық және химиялық құрамына, адгезиялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Жоғары жиілікті магнетронды шашырау әдісімен құрылымы, элементтік және

фазалық құрамы жағынан гидроксипатитке жақын жабындыларды алу мүмкіндігі орнатылды.

Жұмыстың бірінші бөлімінде титан төсеніштерінде және оның қорытпаларында КФ жабындылардың қалыптасу проблемалары бойынша заманауи әдеби деректердің кең көлемді талдауы келтірілген. Әдеби талдау барысында, КФ қалыптастыру үшін ең оңтайлы әдістерінің бірі жоғары жиілікті магнетрондық шашырату екені анықталды. Келесіде КФ жабындарын ЖЖ магнетрондық шашырау әдісімен оңтайлы алу режимдерінің интервалы анықталды және сол аралықта жабындылар алынды.

Екінші бөлімде КФ жабындыларын зерттеуге арналған әдістер мен материалдар көрсетілген. Нысана материалының (гидроксипатит) және төсеніш материалының (BT1-0 маркалы титан) таңдауы дәлелденді. КФ жабындарын алу үшін жабдықтар мен эксперименттік режимдер көрсетілген.

Үшінші бөлімде ЖЖМШ әдісімен құрылған КФ жабындыларын зерттеу нәтижелері келтірілген. Сканерлеуші электронды микроскопиясы, атомдық-күштік микроскопиясы, рентгенфазалық талдау, ИҚ және Оже-спектроскопиясы, склерометрия (скретч тест) әдістерінің көмегімен КФ жабындылардың элементтік, фазалық құрамы және адгезиялық қасиеттері зерттелді, сондай-ақ термоөңдеудің жабынды морфологиясы мен фазалық құрамына әсері талданды.

Төртінші бөлімде ЖЖ магнетрондық шашырату және микродоғалық тотықтыру әдісімен алынған КФ жабындылардың зерттеу нәтижелері салыстырылған. КФ жабындыларын BT1-0 титан төсенішінде микродоғалы тотықтыру әдісімен алу сипатталған. Фосфорлы қышқыл электролитінде титанға МДТ әдісімен жабындыларды алудың оңтайлы режимдеріне таңдау жүргізілген. Элементтік, фазалық құрамы мен адгезиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері бойынша ЖЖМШ әдісімен қалыптастырылған жабындылардың артықшылығы көрсетілген.