

Казахский национальный исследовательский технический Университет
имени К.И. Сатпаева

УДК 621.793(043)

На правах рукописи

КЕНЖЕГУЛОВ АЙДАР КАРАУЛОВИЧ

Формирование кальций-фосфатных покрытий на титановой подложке с высокими функциональными свойствами методом высокочастотного магнетронного распыления

6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научный консультант
к. физ.-мат. н. Мамаева А.А.,
АО «ИМиО», Республика Казахстан

Зарубежный консультант
д. тех. н., профессор Виелеба В.К.,
Вроцлавский Технологический
Университет, Польша.

Республика Казахстан
Алматы, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1 КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ	13
1.1 Биосовместимость. Биоматериалы и имплантаты	13
1.1.1 Структура и химический состав зубов, зубные имплантаты	15
1.1.2 Костная ткань и её имплантаты	17
1.2 Основные кальций-фосфатные соединения	19
1.3 Структура и химические свойства гидроксиапатита	20
1.4 Обзор методов получения биопокрытий	23
1.4.1 Метод плазменного напыления	25
1.4.2 Метод микродугового оксидирования	27
1.4.3 Электрохимическое осаждение	31
1.4.4 Золь-гель метод	32
1.4.5 Высокочастотное магнетронное распыление	35
1.5 Биоактивность покрытия в биологической жидкости SBF	41
Выводы по результатам раздела 1	45
2 МАТЕРИАЛЫ, НАНЕСЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
2.1 Материал мишени	46
2.2 Материал подложки	49
2.3 Оборудование для ВЧМР и режимы напыления КФ покрытий	51
2.4 Подготовка титановой основы для напыления	53
2.5 Методы исследования	54
2.5.1 Сканирующая электронная микроскопия	54
2.5.2 Атомно-силовая микроскопия	54
2.5.3 Рентгенофазовый анализ	54
2.5.4 Инфракрасная спектроскопия	55
2.5.5 Оже спектроскопия	55
2.5.6 Смачиваемость поверхности	56
2.5.7 Исследование адгезии методом царапания (scratch test)	56
Выводы по результатам раздела 2	57
3 ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ, СТРУКТУРЫ И АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ	58
3.1 Исследование влияния технологических параметров на формирование КФ покрытий и поиск оптимальных режимов	58
3.2 Исследование адгезионных свойств КФ покрытий	68
3.3 Исследование влияния термической обработки на структуру и морфологию, адгезию КФ покрытий	77

	Выводы по результатам раздела 3	84
4	СОПОСТАВЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ И МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ	87
4.1	Методика нанесения кальций-фосфатных покрытий на титан методом микродугового оксидирования	87
4.2	Исследование фазового и элементного состава, морфологии микродуговых кальций-фосфатных покрытий	87
4.3	Сопоставление результатов исследования кальций-фосфатных покрытий, полученных методами высокочастотного магнетронного распыления и микродугового оксидирования	92
	Выводы по результатам раздела 4	93
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	98
	ПРИЛОЖЕНИЕ А – Список публикаций по теме исследования	111
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Примерный экономический расчет	112
	ПРИЛОЖЕНИЕ В – Заключение о выдаче патента на полезную модель	114

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.417-81 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 2.105-95 Единая система конструкторской документации. Общие требования к текстовым документам.

ГОСТ 7.32-2001 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Кальций-фосфатное покрытие – это относительно тонкий поверхностный слой, состоящий из кальций-фосфатных соединений.

Гидроксиапатит – нерастворимый вид фосфата кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, который является основной минеральной составляющей костной ткани (около 50 % от общей массы кости) и зубов (96 % в эмали).

Высокочастотное магнетронное распыление – метод, основанный на распылении материала за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа, образующимися в плазме аномального тлеющего разряда.

Биосовместимость – способность материалов, изделий и устройств выполнять свои функции и не вызывать существенных негативных реакций в организме.

Имплантаты – класс изделий медицинского назначения, используемых для вживления в организм в роли протезов.

Остеоинтеграция – это прямая структурная и функциональная связь между живой костной тканью и поверхностью вживленного в нее имплантата.

Микродуговое оксидирование – электрохимический процесс модификации поверхности металлов, в основе которого лежит процесс анодного окисления.

Склерометрия (scratch test) – метод измерения адгезионной прочности различных систем подложки-покрытия.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- АСМ – атомная силовая микроскопия;
АЭ – акустическая эмиссия;
ВЧМР – высокочастотное магнетронное распыление;
ВУП – вакуумный универсальный пост;
ГА – гидроксипатит;
ДГН – детонационно-газовое напыление;
ЗП – заземленный подложкодержатель;
ИК – инфракрасная спектроскопия;
КФ – кальций-фосфатное покрытие;
КТ – коэффициент трения;
КС – коэффициент сопротивления;
ККСОН МОН РК – Комитет по контролю в сфере образования и науки
Министерства образования и науки Республики Казахстан;
КазНИТУ – Казахский национальный исследовательский технический
университет;
МДО – микродуговое оксидирование;
ТО – термическая обработка;
ТКФ – трикальцийфосфат;
РСА – рентгеноструктурный анализ;
РФА – рентгенофазовый анализ;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ЭДРА – энергодисперсионный рентгеновский анализ;
Ar – аргон;
SBF – simulated body liquid, среда, имитирующая плазму крови человека;
рН – водородный показатель;
атом% – атомные проценты;
F_n – нормальная нагрузка.

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена изучению структуры и свойств кальций-фосфатных покрытий на титановой подложке, сформированных при различных режимах высокочастотного магнетронного распыления гидроксиапатита.

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы (задачи)

В последнее десятилетие в разработке биоматериалов появились направления по созданию материалов, обеспечивающих формирование переходной зоны между костью и имплантатом. Такая зона наряду с прочной связью с материалом имплантата должна иметь приемлемую для организма макро- и микроструктуру, биосовместимость. Такие конструкционные материалы, как нержавеющая сталь, сплавы на основе кобальта, титана широко используются для изготовления искусственных имплантатов, благодаря своим превосходным механическим свойствам [1], однако, в ряде случаев они вызывают аллергические реакции и, как следствие, отторжение. Помимо этого, нарушение срачивания поверхности эндопротеза с костной тканью вызывает постепенное его расшатывание, что требует проведения повторных операций по замене или укреплению имплантата. Для повышения биосовместимости этих материалов на их поверхность наносят дополнительные покрытия. В последнее время возрос интерес к кальций-фосфатным (КФ) и гидроксиапатитовым $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) покрытиям, которые значительно повышают прочность сцепления имплантатов с костной тканью [2].

На сегодняшний день применяется широкий спектр разработанных и опробованных методик для создания КФ покрытий на металлических имплантатах: процесс плазменного напыления [2-4], микродуговое оксидирование [5, 6], методы, основанные на кристаллизации покрытий из различных растворов [7], метод детонационно-газового напыления [8], электрохимическое осаждение [9], золь-гель процесс [9, 10] и др. Каждый из перечисленных методов имеет свои преимущества и недостатки. Из недостатков можно отметить следующие: плохая адгезия покрытий к подложке, невозможность регулировать их элементный состав, ограниченность в выборе материала подложки для формирования покрытия.

Как показывают исследования, использование метода магнетронного распыления обеспечивает получение высокой адгезионной прочности между подложкой и покрытием. При оптимальных режимах распыления, покрытия по стехиометрическому составу близки к гидроксиапатиту. Метод высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) является гибким, так как позволяет варьировать элементный состав покрытия путём изменения либо состава исходной мишени для распыления, либо параметров напыления (мощность разряда, рабочий газ и др.) [11].

ВЧМР является наиболее перспективным методом, в связи с доступностью возможности равномерного нанесения покрытий с высокой

адгезией, а также способностью использовать подложки со сложной геометрической формой. Кроме того, КФ покрытия, полученные этим методом, имеют хорошие механические свойства, остеоиндуктивность. Однако, разработка методов формирования тонких биопокровов, оптимально сочетающих биоактивность и механическую прочность, является актуальной задачей медицинского материаловедения и в настоящее время идет интенсивный поиск новых режимов формирования таких пленок.

Основание и исходные данные для разработки темы

В настоящее время в медицинской практике для исправления дефектов костной ткани используются имплантаты из металлических сплавов (например, титан, сплавы титана, сплавы на основе кобальта-хрома, специальные легированные стали и их сплавы). Однако, при длительном использовании имплантатов, возможно развитие осложнений, что вызывает их отторжение у организма и трудности дальнейшего лечения. Для уменьшения отрицательного влияния этих факторов необходимо создать между костью и имплантатом модифицированную поверхность с целью увеличения их биологической совместимости и биологической активности, что достигается, в частности, формированием различного рода КФ покрытий. Поэтому основанием для разработки темы является формирование КФ покрытий на титане с высокими функциональными свойствами методом ВЧМР. В качестве исходных данных выбраны: метод получения КФ покрытий – высокочастотное магнетронное распыление, соотношение Са/P в составе покрытий – 1.67, адгезия покрытия к подложке не ниже 2 Н при скрэтч-тесте.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы

Увеличивающееся использование имплантатов в травматологии, ортопедии и стоматологии, крайне высокая их стоимость и зависимость от иностранных производителей делает необходимым создание в будущем их производства в Республике Казахстан. Это обосновано также существующим на АО «Усть – Каменогорский титано – магниевый комбинат» производством компактного титана и наиболее используемого в ортопедии сплава типа ВТ6, а также планами этого предприятия организовать производство эндопротезов в будущем. В связи с этим развитие в Казахстане научных направлений, способных сопровождать это производство и делать его конкурентоспособным является важной задачей. Учитывая, что в настоящее время проблема формирования биосовместимых покрытий на поверхности титана является не решенной в полной мере, то необходимо дальнейшее совершенствование методов нанесения гидроксиапатита или иных КФ и оксидных покрытий на поверхность эндопротезов, удовлетворяющих современным требованиям.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них

Проведенный анализ научно-технической литературы и патентных исследований в области создания биокompозитных материалов показывает необходимость дальнейшего изучения данной темы. При этом, важное значение

имеют исследования по определению оптимальных параметров напыления (мощность, давление, расстояние между подложкой и мишенью и др.), и дальнейшему применению изделий из биосовместимых материалов.

В ходе исследований запланировано изучение формирования КФ покрытий на титане марки VT1-0 с высокими функциональными свойствами при магнетронном распылении.

Высокий уровень проводимых исследований будет обеспечиваться применением современного оборудования, использованием высокоточных методов анализа, обработка результатов будет проводиться с использованием новейших программ. Все полученные результаты будут подтверждены неоднократной апробацией, и представлены в научных публикациях во всемирно известных журналах. Всё это свидетельствует о высоком научно-техническом уровне проводимых исследований.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации

Результаты, полученные в работе, доказаны применением современных и высокоточных физико-химических методов анализа и исследования. В их число входит растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгенофазовый анализ, ИК и Оже спектроскопия и склерометрия. Экспериментальные исследования проведены на метрологически сертифицированном оборудовании АО «Институт металлургии и обогащения» (ИМиО), Вроцлавского Технологического Университета и Томского Политехнического Университета. Некоторые результаты подтверждаются имеющимися литературными данными.

Национальная научная лаборатория по приоритетному направлению «Технологии для углеводородного и горно-металлургического секторов и связанных с ними сервисных отраслей» АО «ИМиО» аккредитована на техническую компетентность в Национальном центре аккредитации Комитета технического регулирования и метрологии – Аттестат аккредитации №KZ-И.02.1138 от 23 февраля 2016 г. (действителен до 23 февраля 2021 г., на соответствие требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»).

Актуальность темы

Решение проблемы повышения биосовместимости и остеоинтеграции имплантатов в ортопедии и хирургии имеет важное социальное значение, поскольку, в настоящее время, в послеоперационный период высока вероятность отторжения, развития аллергических реакций, расшатывания, что требует повторных операций по замене имплантатов, может привести к длительной реабилитации пациента. Нанесение на поверхность имплантата КФ слоя, близкого по составу к ГА, позволяет обеспечить не только высокую биосовместимость, но и обеспечить остеоинтеграцию. Однако, в случае не достаточной адгезии кальций-фосфатного слоя к поверхности имплантата при отслоении происходит его расшатывание, а фрагменты покрытия могут мигрировать к узлу трения, ухудшая трибологические свойства и увеличивая количество продуктов износа.

Одним из перспективных и широко используемых методов, позволяющих осаждать биосовместимые КФ покрытия, является ВЧМР, но этот метод характеризуется низкой производительностью, что существенно повышает стоимость модифицирования поверхности имплантатов. Повышение мощности распыления приводит к снижению адгезии и повышению соотношения Са/Р, что не допустимо. Для совершенствования метода ВЧМР актуальным является изучение влияния параметров распыления мишени из гидроксиапатита и последующей термической обработки на структуру, фазовый и химический состав, адгезионные характеристики формирующегося слоя.

Новизна темы

Выбранная тема диссертационной работы обладает новизной, поскольку, работа ориентирована на установление закономерностей структуро- и фазообразования кальций-фосфатных покрытий на титановой подложке при их осаждении с применением метода ВЧМР гидроксиапатитовой мишени, и определение изменения свойств покрытий, получаемых в различных условиях распыления и последующей термообработки, с целью улучшения таких характеристик биосовместимых кальций-фосфатных слоев, наносимых на поверхность имплантатов из титановых сплавов, как адгезия к подложке и смачиваемость поверхности водой. Это позволяет совершенствовать технологию получения биокompозита на основе КФ покрытия и титана методом ВЧМР.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами

Диссертационная работа выполнялась в лаборатории «Металловедение» АО «ИМиО», основные положения разрабатывались в рамках грантовых проектов прикладных исследований, финансируемых МОН РК по приоритету «Рациональное использование природных ресурсов, переработка сырья и продукции» по теме: «Разработка технологии изготовления металлокерамических изделий на основе титана с оксидными и кальций-фосфатными покрытиями» (2015-2017 гг.) и по теме: «Совершенствование технологии получения эндопротезов методом литья титановых сплавов с последующим нанесением на их поверхность биокompозитов» (2018-2020 гг.).

Цель работы – изучение формирования структуры и свойств кальций-фосфатных покрытий на поверхности титана в зависимости от условий высокочастотного магнетронного распыления мишени из гидроксиапатита и последующей термической обработки, и выявление оптимальных условий получения биосовместимых покрытий.

Объектом исследования являются кальций-фосфатные покрытия на подложке из титана марки ВТ1-0, полученные методом ВЧМР.

Предметом исследования являются структура и свойства кальций-фосфатных покрытий, формирующихся на титановой подложке, при различных параметрах магнетронного распыления и последующей термической обработки.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом

К числу основных задач исследований относятся:

- установить влияние режимов высокочастотного магнетронного распыления мишени из гидроксипатита на структуру, фазовый и элементный состав, параметры смачивания водой и адгезионные свойства КФ покрытий, формирующихся на подложке из титана марки VT1-0;
- экспериментально выявить оптимальные условия высокочастотного магнетронного распыления для получения биосовместимых КФ покрытий на титане VT1-0;
- установить влияние условий термообработки на структуру, морфологию и топографию, адгезию полученных покрытий;
- исследовать КФ покрытия, полученные методом микродугового оксидирования и сопоставить их характеристики с покрытиями, сформированными ВЧМР.

Цель и задачи исследования образуют логически взаимосвязанные цепочки. Каждая отдельная задача, решаемая в настоящей диссертационной работе, логически связана с остальными и нацелена на достижение общей цели. С помощью установления влияния режимов ВЧМР выявляются оптимальные условия получения биосовместимых КФ покрытий. Далее для повышения характеристик КФ покрытий производим термообработку и совокупность конечных результатов исследования сравниваем с другим методом формирования КФ покрытия.

Методологическая база исследований

К числу основных методов исследования и анализа, применяемых при выполнении диссертационной работы, относятся:

- электронная сканирующая микроскопия с использованием микроскопа JEOL JXA-8230 (Япония) при ускоряющем напряжении 20кВ и токе электронного пучка до 7 нА при различных увеличениях;
- исследования методом инфракрасной спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра Avatar-370 CsI от фирмы «Termo Nicolet» (США);
- изучение структуры и состава КФ покрытий методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия). Рентгенограммы образцов были получены с применением медного излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в цифровом виде;
- изучение профилей концентрации основных элементов по глубине КФ пленок методом Оже спектроскопии на приборе Шхуна-2 (Россия);
- исследования методом атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа AFM PSIA XE-100 (Корея). Снимки сделаны в контактном режиме;
- анализ образцов методом склерометрии (scratch test) для определения адгезионных свойств на устройстве CSEM Micro Scratch Tester (Швейцария).

Положения, выносимые на защиту

На защиту диссертационной работы выносятся следующие положения:

- влияние режимов высокочастотного магнетронного распыления на

скорость роста кальций-фосфатных покрытий на поверхности титановых подложек, на их структуру, фазовый и химический состав;

– зависимость адгезионных свойств и параметров смачивания водой от толщины кальций-фосфатного покрытия и режимов формирования методом высокочастотного магнетронного распыления;

– влияние режимов термической обработки на структуру и фазовый состав кальций-фосфатных покрытий на титановой подложке;

– сопоставление морфологии, фазового и элементного состава КФ покрытий, полученных методами высокочастотного магнетронного распыления и микродугового оксидирования.

1 КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

1.1 Биосовместимость. Биоматериалы и имплантаты

Биосовместимость – биоспособность материалов, изделий и устройств выполнять свои функции и не вызывать существенных негативных реакций в живом организме.

Биоматериалы должны соответствовать высоким физико-химическим требованиям, которые значительно различаются с точки зрения медицинского или биотехнологического применения. При этом к биоматериалам предъявляется повышенная степень соответствия медицинским стандартам качества. К ученым предъявляются высокие требования для того, чтобы технологии и полученные образцы соответствовали необходимому качеству биоматериала. Биоматериал, в настоящее время, определяется как "вещество, сконструированное по отдельности или как часть сложной системы и используемое для направленного взаимодействия с компонентами живых систем, в ходе любой терапевтической или диагностической процедуры" [12]. Как следует из этого определения, биоматериал предназначен для конкретного применения с целью контроля взаимодействия с клетками жидкостей и тканей.

Если биоматериал отвечает этим техническим требованиям, то он называется биосовместимым. Важно подчеркнуть, что биосовместимость не является универсальным свойством материала, а скорее показателем того, насколько успешно биоматериал удовлетворяет различным медицинским требованиям для различных биомедицинских применений. То есть, нет ни одного материала, который являлся бы биологически совместимым во всех приложениях. Основная технологическая проблема при создании биоматериалов заключается именно в биосовместимости [12, с. 191].

Биоматериалы – это материалы, призванные заменить поврежденные участки организма: их отдельные органы и ткани. Например, потеря фрагмента кости вследствие травмы или болезни ведет к необходимости замены искусственным имплантатом поврежденной области.. Пластическая хирургия, когда люди хотят как-то изменить черты своего лица, тоже прибегает к помощи биоматериалов.

Биоматериалы можно условно разделить на две группы: трансплантаты и имплантаты. Особое место занимают биоматериалы, построенные из клеток или являющиеся их носителями. Первая группа – это органы и ткани, пересаженные от самого пациента или его близких родственников (например, почка, участок кости, кожа). В таком случае проблема совместимости материала или не возникает, или, наоборот, орган отторгается, зато при удачном исходе он полностью обеспечивает необходимое функционирование. Однако, невозможность предсказания итогов пересадки, а также значительный дефицит в международном банке трансплантатов накладывают свои ограничения на данный тип биоматериалов. Вторая группа представляет собой «неживые» материалы, не имеющие непосредственного отношения к

организму: полимеры, керамические блоки, скелеты кораллов и др. Но в этом случае проблемы генетической несовместимости имплантата с организмом не возникает, тут встает вопрос о его токсичности или биосовместимости. Имплантаты могут быть произведены в любом количестве, чтобы обеспечить необходимый спрос, что является их несомненным плюсом, однако полностью восстановить функции заменяемого органа они не в состоянии [13].

В современной медицине широко применяются и исследуются биотехнические изделия и системы, в которых различные элементы и части взаимодействуют с биологическими жидкостями, мягкими и твердыми тканями организма. Это относится, в первую очередь, к изделиям, предназначенным для сердечно-сосудистой хирургии, ортопедии, стоматологической и реконструктивной хирургии, офтальмологии. Материалы данных изделий должны обладать определенным комплексом биологических, физико-химических, медико-технических свойств, придающих им заданный уровень совместимости с биосредой. Исследования в области биомедицинских материалов и технологий ведутся в нескольких основных направлениях:

- изучение процессов взаимодействия материалов с биологическими жидкостями и тканями;
- разработка методов получения материалов и покрытий с заданными параметрами биосовместимости;
- создание количественных методов оценки свойств биосовместимых материалов и изделий;
- совершенствование методов экспериментально-клинического применения изделий из биосовместимых материалов.

Наибольшее значение в повышении эффективности процессов диагностики, терапевтического и хирургического лечения, восстановления функций либо замены органов, реабилитации пациентов имеет разработка методов получения материалов и покрытий, а также изделий, обладающих качествами биологической и механической совместимости. К медико-техническим изделиям, широко применяемым в указанных целях, относятся шовные нити, искусственная кожа, катетеры, трубки, протезы сосудов, клапаны сердца, кардиостимуляторы, мешки для крови, суставные эндопротезы, костные остеофиксаторы, стоматологические имплантаты, офтальмологические линзы и протезы. Эти медико-технические изделия могут взаимодействовать с кровью, лимфой, тканевой жидкостью, слюной, желудочным соком и др., кроме того, испытывать действие механических нагрузок.

Биологическая совместимость материалов обусловлена определенным уровнем их биологических и физико-химических свойств, к которым относятся токсичность, стимулирование опухолеобразования, воздействие на кровь, стерилизуемость, рентгеноконтрастность, а также электрические, магнитные, оптические, химические свойства.

Механическая совместимость определяет такое поведение изделий под действием функциональных механических нагрузок, которое не создает в биосреде механических повреждений, резорбции или некроза.

При создании биосовместимых имплантатов огромное значение имеет организация биоматериала на нано-уровне, а именно наличие различных включений или пустот нанометрового размера приводит к кардинальному улучшению биосовместимости. Так, например, использование нанопористого полимера при изготовлении искусственного сердечного клапана позволяет добиться 3-4-кратного ускорения адаптации организма к инородному телу. В частности, поверхностное модифицирование биоматериалов небольшим количеством антисептика в нанокристаллическом состоянии предотвращает воспалительные процессы после имплантации. Совершенно новые горизонты открываются при использовании последних достижений генной инженерии и операций с клеточными культурами. Представляется возможным «заселять» клетками имплантируемый биоматериал (например, при замене кости, которая является довольно пористым материалом) с тем, чтобы постепенно материал в среде организма растворился, а клетки построили бы на его основе естественную биологическую костную ткань – произошла бы биоминерализация.

Именно успех в области создания биоматериалов открывает дорогу к увеличению продолжительности жизни человека, а нанотехнологии и, тем более, развивающиеся в последнее время бионанотехнологии занимают здесь далеко не последнее место [13, с. 3].

1.1.1 Структура и химический состав зубов, зубные имплантаты

Зубы – вид твердых тканей позвоночных, имеющий минеральную основу в виде ортофосфатов кальция. В отличие от костей, зубы состоят как минимум из двух различных биоминералов: эмали (корона, часть над десной) и дентина (корень, часть ниже линии десен). Зубная эмаль содержит до 98 % биологического апатита, ≈ 1 % биоорганических соединений и до 2 % воды. Типичные стержни в эмали состоят из палочковидных кристаллов апатита толщиной 25-100 нм и длиной, варьирующейся в интервале от 100 нм до 100 мкм и более вдоль кристаллографической оси *c*. Однако, в кристаллах апатита, содержащихся в эмали, были обнаружены субдомены или субединицы, имеющие различные химические свойства. Эта структура, как и в костях, имеет 7 иерархических уровней организации. Кроме того, исследования показали, что размеры единиц на каждом иерархическом уровне в зубной эмали и в кости аналогичны. В зубной эмали нанокристаллы биологического апатита в первую очередь формируют минеральные нанофибриллы; нанофибриллы всегда располагаются параллельно друг другу с образованием фибрилл, которые также объединяются в более толстые фибриллы и, далее, в волокна призматической формы. На микроуровне призмы также подвергаются объединению, и образующиеся блоки располагаются вдоль пластин эмали. Такая структура придает эмали такие характерные свойства как анизотропия модуля упругости, эффективные вязкоупругие свойства, высокую стойкость к разрушению при стрессовых нагрузках, что делает ее по характеристикам ближе к металлам, чем к керамикам.

Дентин содержит $\approx 50\%$ от биологического апатита, $\approx 30\%$ биоорганических соединений и $\approx 20\%$ воды. В дентине наноразмерные строительные блоки имеют размеры ≈ 25 нм в ширину, ≈ 4 нм в толщину и ≈ 35 нм в длину, что меньше, чем соответствующие показатели строительных блоков эмали. Дентин аналогичен кости во многих аспектах [14].

Дентальная имплантология – одно из самых перспективных направлений в стоматологии. Имплантация, как метод лечения, начала применяться достаточно давно, но широкого применения нашла лишь в последнее десятилетие. Клиническое применение имплантатов в качестве самостоятельных протезов или дополнительных опор для мостовидных, или съемных протезов выявило ряд преимуществ перед традиционным зубным протезированием. Такие как, уменьшение или исключение препарирования естественных зубов, возможность исключить съемные протезы при замещении концевых дефектов, возможность изготовления несъемных протезов большой протяженности, возможность изготовления несъемных протезов при полном отсутствии зубов или значительное улучшение фиксации полных съемных протезов [15].

Существуют многочисленные виды различных по форме имплантатов (например, с закругленной или заостренной верхушкой, цилиндрической или конической формы) (рисунок 1).



а) ЕТК, имплантат Aesthetica™ (Франция), б) MIS, имплантат C1™ (Израиль), в) TBR, имплантаты Infinity™ (США), г) Anthogyr, имплантат Аxiom™ (Франция), д) Zimmer, имплантат SwissPlus™ (Швейцария), е) Nobel Biocare, имплантат Active™ (Швеция), ж) Straumann, имплантаты StandartPlus™ (Швейцария), з) ADIN, имплантат Touareg™ (Израиль)

Рисунок 1 – Различные типы зубных имплантатов ведущих компаний-производителей [16]

Классификация имплантатов.

По материалу имплантата:

Биотолерантные: нержавеющая сталь, хром-кобальтовый сплав.

Биоинертные: титан, цирконий, золото, корундовая керамика, стеклоуглерод, никелид титана.

Биоактивные: покрытие металлических имплантатов гидроксиапатитом, трикальцийфосфатной керамикой и т.п.

По форме внутрикостного имплантата (основные формы): пластинчатые; винтовые; цилиндрические; в форме натурального зуба; со ступенями; с кортикальными накладками; трубчатые и др [15, с. 521].

1.1.2 Костная ткань и её имплантаты

Кость является наиболее типичной кальцинированной тканью млекопитающих. Кости имеют разные формы и размеры, которые обеспечивают выполнение ими функций защиты и обеспечения механики тела. Основным неорганическим компонентом костной ткани является биологический апатит, который может быть описан как материал с низкой кристалличностью (по структуре близкий к аморфному), нестехиометрический и ионно-замещенный кальций дефицитный гидроксиапатит. С точки зрения материала, кость можно рассматривать как объект, собранный из деталей, принадлежащих семи иерархически выстроенным размерным уровням: от макро- и микро- до наноуровня. Причем каждая из этих деталей предназначена для выполнения определенной функции. Кроме того, все они взаимодействуют с клетками и биологическими макромолекулами. На наноуровне, мелкие пластинчатые кристаллы биологического апатита кости размещаются в изолированных пустотах внутри коллагеновых волокон, где в дальнейшем происходит их рост вдоль кристаллографической оси *c* элементарной ячейки гидроксиапатита, которая направлена параллельно оси фибрилл коллагена. Молекулы коллагена 1-го типа самособираются в фибриллы, с зазорами в ≈ 67 нм и ≈ 40 нм между концами молекул, в которых располагаются нанокристаллы апатита. Сочетание этих двух компонентов и обуславливает минерализацию волокон. Волокна также могут быть связаны друг с другом, что обеспечивает высокую динамику системы, которая изменяется за счет выбора различных аминокислот. Это обуславливает различные механические свойства для различных областей применения биоматериала. Именно поэтому кости обычно рассматривают как армированные волокнами композиты биологического происхождения, в которых наноразмерные твердые включения встроены в мягкую матрицу белка. Хотя размеры биологических кристаллов апатита, приводимые в литературе, варьируются в зависимости от областей использования и методов определения, как правило, речь идет о частицах со средними размерами 30-50 нм (длина), 15-30 нм (ширина) и 2-10 нм (толщина). Недавние исследования показали, что природные композиты в общем случае обладают такой структурой, в которой наноразмерные минеральные частицы обеспечивают оптимальную прочность и устойчивость к нагрузкам. Кроме

того, наноразмерный апатит выполняет еще одну важную функцию в живых организмах. Он является источником кальция и фосфат-ионов, необходимых для обеспечения широкого спектра процессов обмена веществ, которые связаны с использованием упомянутых ионов в "реконструкции" твердых тканей посредством непрерывной резорбции и формирования наноразмерного апатита остеокластами и остеобластами [14, с. 32].

За последнее столетие широкое распространение получили методы оперативного лечения переломов и заболеваний костной системы. Биоматериалы, которые используют в качестве имплантатов, заменяющих участок кости (эндопротезы) или в качестве временных фиксаторов для сломанной кости (накостные пластины, интрамедуллярные стержни) оценивают и по активности влияния на репаративную способность последней. Это могут быть:

- биотолерантные материалы (нержавеющие стали легированные хромом и кобальтом) – поверхность таких имплантатов отделяется от смежной кости слоем фиброзной ткани, репаративная регенерация поврежденной кости происходит в обычные сроки и на некотором расстоянии от имплантата (дистантный остеогенез);

- биоинертные материалы (оксиды титана и алюминия) – не вызывают образования фиброзной ткани, репаративный остеогенез протекает в непосредственном контакте с поверхностью имплантата, но консолидация происходит в обычные сроки;

- биоактивные материалы (кальций-фосфатная керамика и биостекло на основе кремния) – характеризуются образованием сильной химической связи с костью (связующий остеогенез), усиливают реакции образования костной ткани начиная с поверхности имплантата и индуцируют образование непрерывной связи от ткани к его поверхности.

К типичным представителям биоактивных материалов относятся биостекла (наиболее часто используется состав: 24.5 % Na_2O , 24.5 % CaO , 45.0 % SiO_2 , 6 % P_2O_5 – варьируя состав, можно изменять их биоактивность и резорбируемость) и материалы на основе гидроксиапатита (ГА) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (плотная и пористая керамика).

Гидроксиапатит, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, входит в число немногих биоактивных материалов, и это означает, что он будет поддерживать вращание кости и остеоинтеграцию при использовании в ортопедических, стоматологических и челюстно-лицевых имплантатах в силу своей высокой биосовместимости. В наибольшей степени этим отличается ГА со структурой, образованной контактирующими друг с другом зернами размером от одного до нескольких сотен нанометров (наногидроксиапатит). В последние годы, в литературе появился специальный термин – «биосовместимая нанокерамика», обозначающий наноструктурированный керамический материал, используемый в медицине для восстановления (замещения) поврежденных твердых тканей. Одним из перспективных направлений является создание композитных материалов на основе бифазной керамики (БФК) с использованием разных

связующих компонентов, биологически активных веществ, которые обеспечивали бы остеоиндукцию остеопластического материала для образования матрицы, на которой будет формироваться костная ткань. Среди композиционных БФК наибольшее внимание уделяется системе «ГА-ТКФ», материалам на основе карбонат содержащего гидроксиапатита (КГА) и октакальция фосфата (ОКФ). Концепция бифазных композиционных материалов в системе «ГА-ТКФ» разработана, исходя из предположения о возможности регулирования кинетики биodeградации изменением соотношения менее (ГА) и более растворимых фаз (ТКФ) в одном материале. Растворение ТКФ-составляющей в жидкости организма способствует процессу минерализации, и биологическое поведение БФК зависит от соотношения ГА/ТКФ [17].

1.2 Основные кальций-фосфатные соединения

Все ортофосфаты кальция во многом подразделяются на две группы: низкотемпературные и высокотемпературные. К низкотемпературным ортофосфатам, которые синтезируются при невысоких температурах без дополнительной термической обработки, можно отнести моногидрат монокальцийфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, дигидратдикальцийфосфата $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, безводный дикальцийфосфат CaHPO_4 , октокальцийфосфат $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, осажденный апатит кальция $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ и аморфный кальций-фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3.0-4.5$). Характерная особенность низкотемпературных ортофосфатов заключается в том, что твёрдая фаза находится в равновесии с раствором, который обладает большей кислотностью, чем состав твёрдой фазы, поэтому фосфаты кальция частично растворяются с образованием основных солей и фосфорной кислоты. Из рисунка 2 видно, что моногидрат монокальцийфосфат (МКМФ, англ. – MСRM), наиболее кислый и водорастворимый фосфат кальция, при температуре выше 373 К переходит в безводную форму – монокальцийфосфат. КМФ и МКФ имеют самое низкое соотношение $\text{Ca/P} = 0.5$ и не считаются биосовместимыми из-за кислотной реакции. Дигидратдикальцийфосфат (ДКФД, англ. – DСPD) и дикальцийфосфат (ДКФ, англ. DСРА) обладают очень ограниченной областью растворимости, а осажденный гидроксиапатит (ОГА, англ. CDHA) практически нерастворим в воде. ДКФД имеет соотношение $\text{Ca/P} = 1.0$, а для ОГА Ca/P варьируется в пределах 1.5-1.67. Причиной переменного состава ОГА считают существование твёрдых растворов и малую скорость превращения метастабильного нерастворимого фосфата кальция в ГА [18].

К основным высокотемпературным ортофосфатам относятся: монокальциевый фосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, α -трикальцийфосфат $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -трикальцийфосфат $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, тертакальцийфосфат $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [18, с. 201].

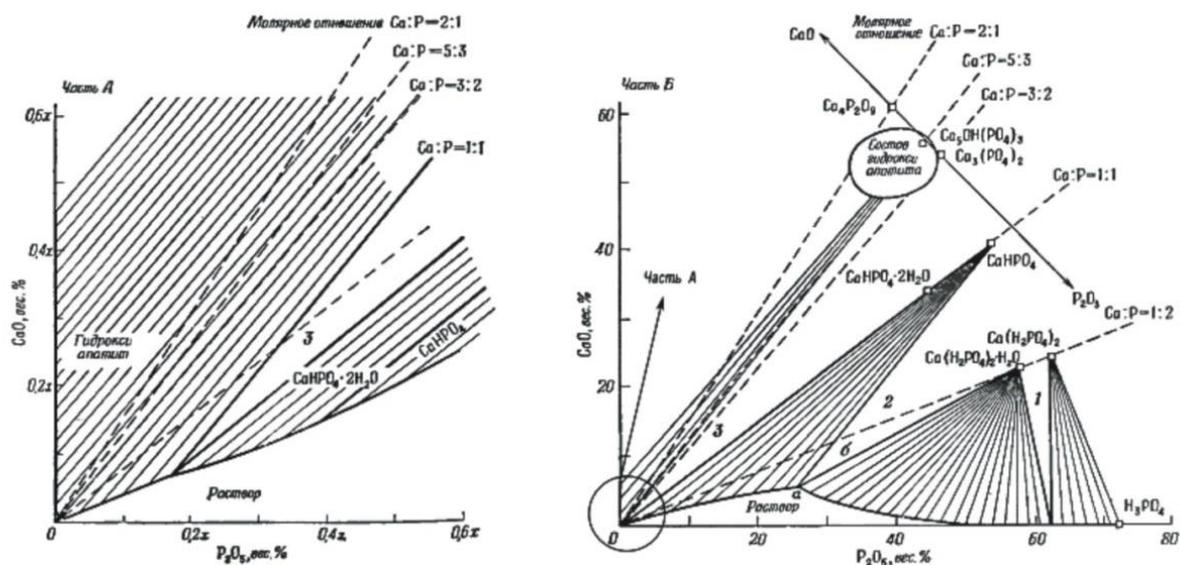


Рисунок 2 – Растворимость низкотемпературных ортофосфатов кальция [18]

β -трикальцийфосфат (β -ТКФ, англ. - β -ТСП, $\text{Ca/P} = 1.5$) является «истинным ортофосфатом кальция», не может выпадать в осадок из водного раствора и образуется только при высокотемпературном отжиге при температуре выше 1073 К. Если повысить температуру выше 1398 К, то он превращается в α -трикальцийфосфат (α -ТКФ, англ. - α -ТСП). β -ТКФ обладает биосовместимостью и находит применение для замены костной ткани, как в чистой форме, так и в сочетании с ГА. В то время, как α -ТКФ не встречается в биологических кальцийфосфатах и находит применение лишь в костных цементах.

Тетракальцийфосфат (ТеКФ, англ. ТТСП, $\text{Ca/P} = 2.0$) получается только при температуре выше 1573 К, не стабилен в воде. ТеКФ не встречается в биологических кальцийфосфатах, в медицине применяется в качестве костных цементов.

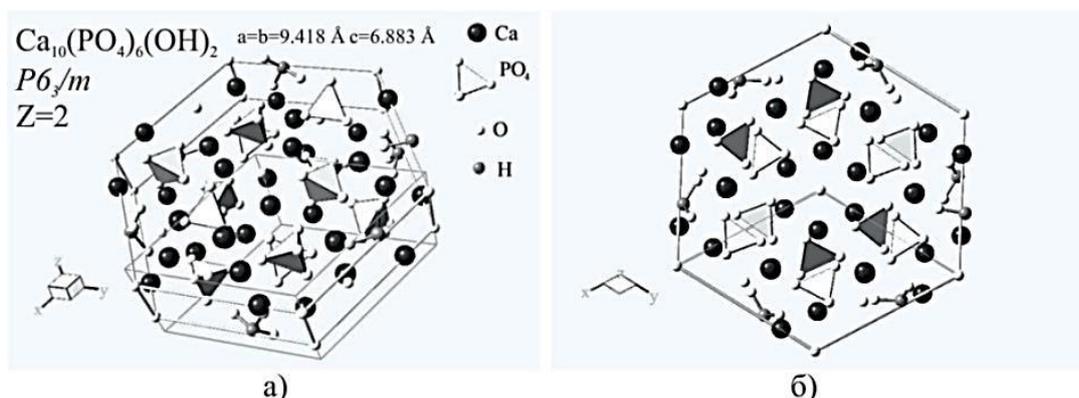
Таким образом, несмотря на многие виды ортофосфатов кальция, кристаллизующихся в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, широкое применение в медицине в качестве замены костной ткани находят лишь два из них: β -ТКФ и ГА, как самые стабильные, имеющие низкую растворимость и высокое соотношение Ca/P [18, с. 202].

1.3 Структура и химические свойства гидроксиапатита

Гидроксиапатит ($\text{Ca/P} = 1.67$) является самым стабильным и нерастворимым видом фосфата кальция. ГА относится к категории биологически активных материалов. Данный вид фосфата кальция имеет сходную с костной тканью структуру и применяется в качестве материала в различных областях медицины: травматологии, ортопедии, хирургии. ГА обладает высокой биосовместимостью с тканями организма, биоактивностью

по отношению к образованию костной ткани, остеокондуктивным свойством и высокой устойчивостью к биodeградации [19].

ГА ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) кристаллизуется в гексагональной сингонии. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Основу структуры апатита (рисунок 3) составляют изолированные фосфорно-кислородные тетраэдры, которые, объединяясь с помощью кальция Ca1 (1-ый слой Ca на рисунке 4), образуют полые цилиндры (каналы), на стенках которых размещаются ионы кальция Ca2 (2-ой слой Ca на рисунке 4). Винтовая ось b_3 проходит через центр треугольника из ионов Ca2. Ионы Ca1 образуют непрерывные колонки, в которых каждый ион связан с девятью ионами кислорода тетраэдров – $(\text{PO}_4)^{3-}$, образуя координационные комплексы CaO_9 . Ближайшее окружение Ca2 образовано шестью атомами кислорода (координационный комплекс CaO_6). Характерная особенность структуры – хорошая способность ионов и комплексов в элементарной ячейке ГА замещаться другими ионами или комплексами, либо, вследствие пористости структуры, эти ионы могут занимать места в междоузлиях [20].



а) Проекция под углом 30° к оси c , б) Плоскость a - b

Рисунок 3 – Структура гидроксиапатита [20]

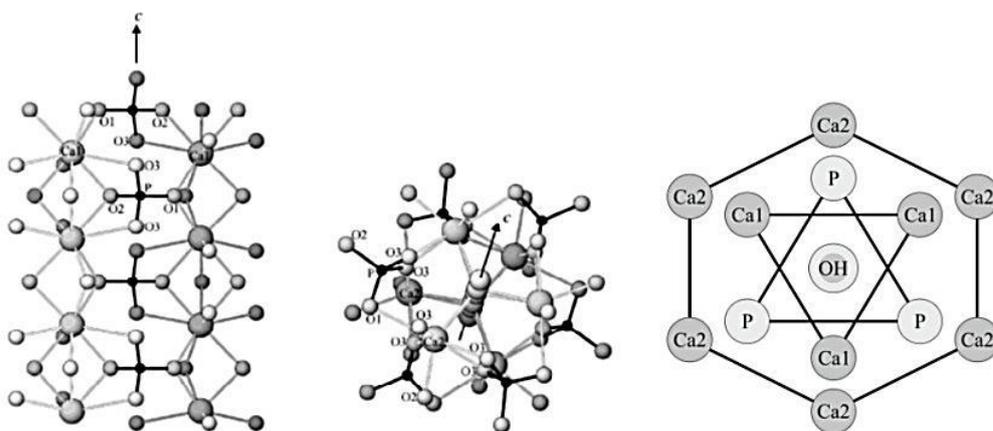


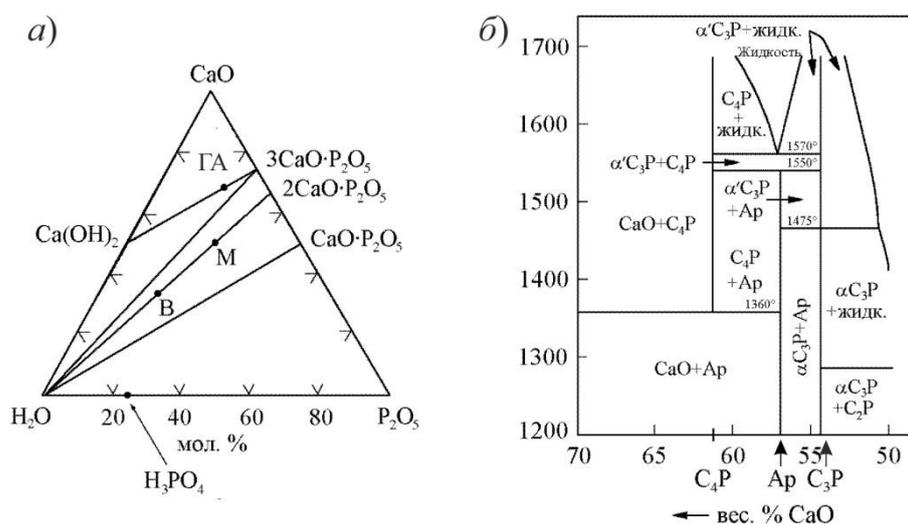
Рисунок 4 – Кристаллическая структура гидроксиапатита, спроецированная на базисную плоскость элементарной ячейки (001) [21]

Фазы со структурой ГА из всех ортофосфатов кальция термодинамически наиболее устойчивы и поэтому могут являться конечным продуктом многих реакций в системах с ионами Ca^{2+} и PO_4^{3-} .

ГА кристаллизуется в гексагональной сингонии с пространственной группой симметрии $R\bar{6}_3/m$ и параметрами элементарной ячейки $a = 0.942$ нм, $c = 0.687$ нм. Он представляет собой кристалл с послойной структурой, содержащей в элементарной ячейке более 100 атомов.

В ГА фосфатные группы $(\text{PO}_4)^{3-}$ образуют тетраэдры, в которых среднее расстояние $\text{P}-\text{O}$ $R_e(\text{PO}) = 1.53 \pm 0.02$ Å. Атомы кальция, расположенные на осях третьего порядка, окружены девятью атомами кислорода, которые принадлежат шести разным фосфатным группам. Атомы кальция лежат на винтовых осях шестого порядка, окружены шестью атомами кислорода от фосфатных групп и одним ионом гидроксила. В кристаллах ГА имеются две подсистемы: первую образуют кальциевые каналы с ионами гидроксила внутри них, а вторая – это основной каркас, представляющий собой фосфат кальция [22].

Химический состав ГА определяется равновесием в тройной диаграмме $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 5а). В области высоких температур (более 1200 °С) отклонение от стехиометрического состава ГА приводит к формированию дополнительных фаз ТеКФ, α -ТКФ, CaO (рисунок 5б). Структура ГА при высоких температурах $\text{Ap} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_y[\text{V}]_z$ ([V] – вакансия) отличается от структуры ГА при комнатной температуре. Рисунок 5б показывает, что ГА стабилен до температуры 1550 °С. Диаграммы показывают, что равновесие ГА в значительной степени зависит от парциального давления воды в окружающей атмосфере. При нагревании образцов порошка ГА до 1100 °С соотношение Ca/P остаётся в пределах 1.52-1.68 [23].



тройная система $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ (а), В – брусит, ГА – гидроксиапатит, М – монетит, системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ при высокой температуре и при парциальном давлении воды в 500 мм. рт. ст. (б), Ap – гидроксиапатит

Рисунок 5 – Диаграмма состояния [23]

1.4 Обзор методов получения биопокровтий

При выборе материалов для изготовления имплантатов, а также метода формирования покрытия, большой интерес представляют кальций-фосфатные покрытия, повышающие прочность сцепления имплантата с костной тканью. С увеличением толщины кальций-фосфатного покрытия (до 100 мкм) возрастает его биоактивность, способность к остеоиндукции, но снижается его механическая прочность. В связи с этим, разработка методов формирования тонких биопокровтий, оптимально сочетающих биоактивность и механическую прочность, является актуальной задачей медицинского материаловедения.

В качестве материала для получения биопокровтий на металлических имплантатах для стоматологии и ортопедии традиционно используется ГА, который является основным минералом костной ткани. Применение биологически активных материалов в виде покрытия на поверхности металлического имплантата в настоящее время является актуальной задачей. Детальный обзор современных методик и проблем повышения прочности сцепления ГА покрытия с основой приведены в работе [9, с. 271]. В таблице 1 приведены методы получения КФ и ГА покрытий.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики методов нанесения КФ покрытий [9]

Методы	Толщина	Преимущества	Недостатки
1	2	3	4
Золь-гель метод	$<1 \times 10^{-3}$ - 15 мм	Невысокая себестоимость; низкие температуры обработки; высокая чистота; хорошая адгезия; возможность нанесения на основу сложной формы; высокая однородность покрытий	Возможность несоответствия коэффициентов теплового расширения между покрытием и основой
Электрохимическое осаждение	0.05-0.5 мм	Низкая себестоимость, осаждение на подложки сложных форм, высокие скорости осаждения, равномерность покрытий по толщине	Недостаточно высокая прочность сцепления между покрытием и подложкой
Электрофоретическое осаждение	0.1-2.0 мм	Равномерность толщины; высокая скорость осаждения; возможность осаждения на подложки сложных форм	Высокие температуры спекания, невысокая однородность покрытий

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Плазменное напыление	< 20 мкм	Высокая скорость осаждения; низкая себестоимость; высокая степень устойчивости к деградации покрытий	Плохая адгезия; изменение структуры ГА вследствие процесса нанесения покрытия; неравномерность плотности; фазовые переходы и рост размеров зерна вследствие применения высоких температур
Магнетронное распыление	0.5-3 мкм	Равномерная толщина покрытий на плоских основах; высокая адгезия и плотность	Высокая стоимость и трудоемкость процесса; высокие требования к соблюдению технологических режимов синтеза покрытий
Горячее изостатическое прессование	0.2-2.0 мм	Высокая плотность покрытий; отсутствие ограничений по размерам и форме подложки	Применение высоких температур; возможность несоответствия коэффициентов теплового расширения между покрытием и подложкой; высокая себестоимость
Импульсно-лазерное осаждение	0.05-5 мкм	Возможность синтеза как кристаллических, так и аморфных покрытий; получение разных типов покрытий (с варьированием плотности и пористости)	Высокая вероятность осаждения кластеров и, соответственно, нарушение однородности покрытий

На сегодняшний день разработан ряд коммерческих методов нанесения ГА покрытий на металлические импланты: плазменное напыление [24], микродуговое оксидирование [6, с. 538], способы, основанные на кристаллизации покрытий из различных растворов [7, с. 1353], технология детонационно-газового напыления [8, с. 76], электрохимическое осаждение [9, с. 273], золь-гель технология [9, с. 290] и др. Каждый из перечисленных методов имеет свои ограничения: например, плохая адгезия покрытий к подложке, невозможность регулировать их элементный состав, ограниченность в выборе материала подложки для формирования покрытия и т.д. (таблица 1).

1.4.1 Метод плазменного напыления

Метод плазменного напыления является одним из широко-используемых методов формирования биопокровов, в том числе из ГА [25]. Процесс плазменного нанесения покрытия состоит из подачи материала (в виде порошка с определённым размером частиц) с помощью специального устройства в струю плазмы, образованную путем ионизации потока инертного газа электрической дугой. Материал нагревается в струе до плавления, ускоряется и переносится к покрываемой металлической подложке (рисунок 6).

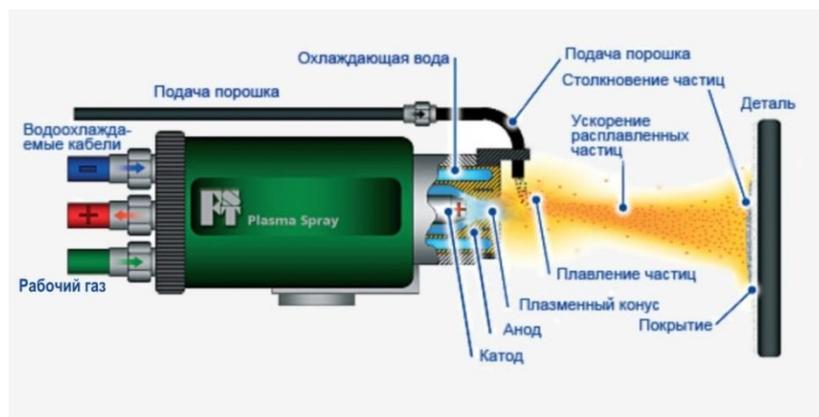


Рисунок 6 – Процесс плазменного напыления [26]

Основным компонентом, образующим плазменную струю, является плазматрон, схема работы которого показана на рисунке 6. Принцип работы плазматрона заключается в следующем. Плазменный газ (например, аргон) подается в кольцевой зазор между катодом и анодом. При подаче высокого напряжения и частоты между анодом и катодом загорается дуга, ионизирующая газ. При повышении значения напряжения происходит утолщение дуги и увеличение степени ионизации газа. Это приводит к повышению мощности и, за счет расширения газа, к росту его скорости. После образования плазменной струи с нужными характеристиками в плазматрон подается напыляемый материал в виде порошка.

Затем, при контакте с поверхностью подложки частицы деформируются, растекаются и кристаллизуются, образуя чаще всего агломераты. Оседая и кристаллизуясь послойно, частицы формируют покрытие, свойства которого определяются теплофизическими, химическими и механическими свойствами материала частиц, дистанцией напыления, током дуги, скоростью частиц, составом окружающей атмосферы и родом плазмообразующего и транспортирующего газов [27]. С помощью этого метода можно получить покрытия, толщиной до 100 мкм.

Хайфенг Ксю (Haifeng Xu) и др. [28] исследовали наноструктурные покрытия из ГА на поверхности нержавеющей стали с повышенными свойствами биосовместимости. Результаты ПЭМ и FE-SEM показали, что полученные частицы являются игольчатыми нанопроволоками из наноструктурного ГА. Анализ рентгенограмм показал, что в составе

напыленных покрытий содержатся фазы ГА с размерами кристаллитов менее 20 нм при использовании потока с низким содержанием водорода. Спектры ИК и MicroRaman спектроскопий указывают на значительное присутствие OH^- и CO_3^{2-} ионов в покрытиях. Содержание OH^- приводит к образованию кристаллической фазы ГА, что способствует повышению биосовместимости и биоактивности покрытия [28, с. 8686]. Также, Фомин А.А. и его коллеги [29] исследовали кристаллизацию ГА покрытий и формирование кальций-фосфатных соединений с высокой твердостью (до 1.2-1.4 ГПа). В работе использовалась установка электроплазменного напыления "ВРЕС 744.3227.001". ГА синтезировали с использованием нитрата кальция и фосфата в диаммониевом растворе аммиака. Исследования полученных ГА покрытий на поверхности титана марки ВТ1-00 методом РСА показали, что образцы состоят из кальций-фосфатных соединений, по структуре близким к ГА. Полученные образцы обладали однородной наноструктурой, высокими механическими свойствами и характеристиками биосовместимости. Таким образом, авторами было сделано предположение, что внутрикостные имплантаты из титана с покрытиями ГА обладают хорошими перспективами внедрения.

Аналогичное использование метода плазменного напыления для получения ГА покрытий сообщается в работе Роландо Т. (Rolando T.) [30]. В процессе напыления изменялись следующие технологические параметры: мощность плазматрона 38, 40 кВт; расстояние от плазменного конуса до поверхности образца 60, 80 мм. Покрытия наносились толщиной до 50 мкм, в зависимости от экспериментальных условий. Морфология микроструктуры покрытий была мелкозернистой и состояла из ГА, фосфата кальция, оксида кальция и карбоната кальция, что было подтверждено РСА. Адгезию полученных покрытий исследовали с использованием теста царапания в пределах от 2.5 до 3.6 Н [30, с. 250].

Зависимость структуры и морфологии ГА покрытий от смеси ГА/Ti порошков представлено в работе Раду А. (Radu A.) и др. [31], которые использовали смесь порошков в соотношении ГА/Ti (мас. %): 1 – 10 % ГА + 90 % Ti; 2 – 25 % ГА + 75 % Ti. Эксперименты проводили при 4-х различных расстояниях между плазменным конусом и поверхностью образца (80, 90, 100, 110 мм). Основные технологические параметры: ток плазмы - 500 А, напряжение электродов - 60 В, скорости потока рабочего газа и газа-носителя - 40 л/мин и 10 л/мин, соответственно, скорость подачи порошка - 15 г/мин, азотное охлаждение. Результаты РСА показали, что вне зависимости от процентного содержания ГА в смеси (10 % и 25 %) происходит его разложение. Микроструктура осажденных слоев исследовалась с помощью СЭМ, при этом поверхность представляла собой пластинчатые образования, без микротрещин. Толщина полученных покрытий варьировалась от 75 до 90 мкм. Авторы подчеркивают, что увеличение расстояния между плазменным конусом и поверхностью образца приводит к уменьшению значений шероховатости покрытий [31, с. 3876].

1.4.2 Метод микродугового оксидирования

Метод микродугового оксидирования (МДО) в водных растворах электролитов, как метод нанесения биоактивных КФ покрытий на поверхность титана, в последнее десятилетие получил широкое распространение. Формирование покрытия в микродуговом разряде связано с протеканием высокотемпературных химических процессов в зоне локальных микроплазменных и микродуговых разрядов под воздействием внешнего источника высокого напряжения и происходит за счет окисления основного материала, а также за счет переноса в покрытие ультрадисперсной фазы, находящейся в электролите (рисунок 7). Покрытия, полученные этим методом, обладают хорошим спектром физико-химических свойств: высокая коррозионная стойкость, износостойкость, твердость и химическая устойчивость в агрессивных средах [32, 33].

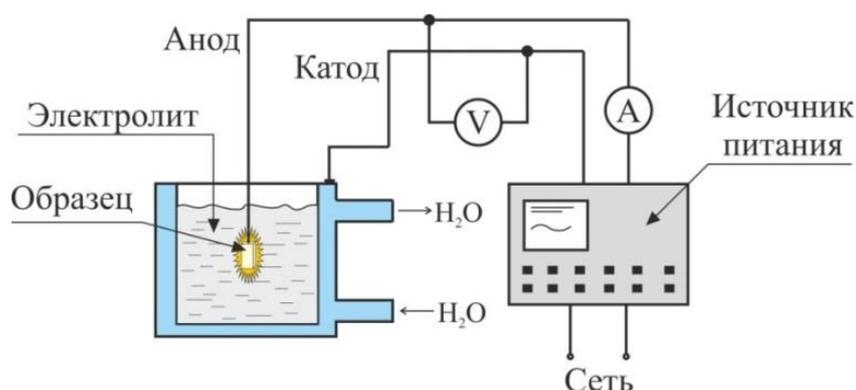


Рисунок 7 – Схема экспериментальной установки для нанесения покрытий методом МДО

В настоящее время нет общепризнанной теории процессов, происходящих при нанесении покрытий методом МДО. В то же время, существует много различных моделей механизмов роста оксидной пленки при анодировании, стадиях развития микроарядов при МДО, пробоя диэлектрической пленки и т.д. Общим направлением в области исследования МДО является изучение свечения и/или электрического разряда при электрохимических процессах на поверхности электродов, погруженных в электролит.

Процесс МДО, обладающий достаточно сложным механизмом, можно условно разбить на несколько стадий, протекающих последовательно или параллельно [34]:

I этап: При увеличении напряжения между электродами происходит электрический пробой. На поверхности образца наблюдаются небольшие пузырьки кислорода и образование оксидного слоя на поверхности подложки (рисунок 8 (а)).

II этап: При достижении критического значения напряжения происходит электрический пробой, что приводит к образованию искровых разрядов по

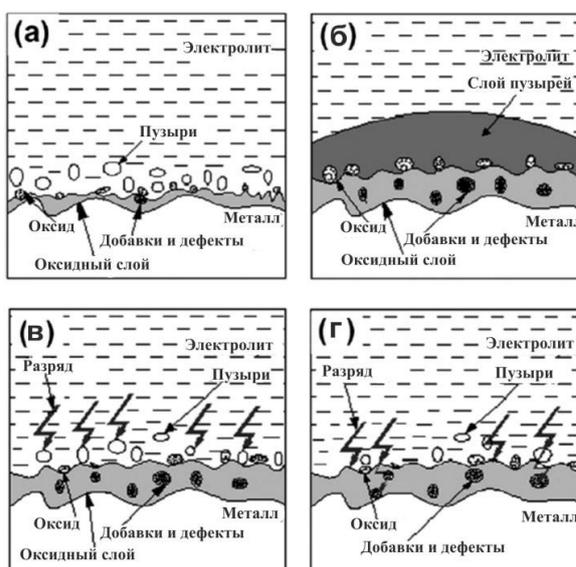
поверхности подложки. На этом этапе происходит разрушение оксидного слоя (рисунок 8 (б)).

II этап: Пробой оксидной пленки происходит в местах, куда попадает разряд образования пор. При этом рост оксидного слоя продолжается в областях, не подверженных разряду (рисунок 8 (в)).

IV этап: Происходит интенсивное искрение и выделение газа, которые вызывают образование больших пор и термическое растрескивание пленки (рисунок 8 (г)).

Вышеприведенные этапы продемонстрированы на рисунке 8.

В основе МДО лежит процесс анодного окисления металлов. В настоящее время установлено, что анодные оксидные пленки (АОП) на алюминии и других металлах (Nb, Ti, Zr и др.), формируемые в умеренно растворяющих оксид электролитах, состоят из двух слоев: так называемого барьерного слоя – тонкого плотного беспористого слоя, непосредственно прилегающего к металлу, и наружного пористого слоя.



а – этап I, б – этап II, в – этап III и г – этап IV

Рисунок 8 – Схематическое изображение плазменного разряда на различных этапах процесса МДО [35]

На стадии обычного анодирования электролит контактирует с естественной (воздушной) оксидной пленкой и процесс происходит в водных растворах электролитов. При определенной толщине пленки возникают искровые разряды с одновременным протеканием двух процессов: электрохимического окисления и разрыхления искрами формирующегося покрытия. При малой толщине из-за большого теплоотвода наблюдается только искровой разряд, который при росте толщины пленки переходит в микродуговой. Микродуговой разряд для каждой конкретной комбинации металла и электролита существует в определенной области напряжений и

плотностей тока. При переходе микродугового разряда в дуговой, его температура возрастает вплоть до 5273 К, а ток единичного разряда увеличивается в 2-2.5 раза и находится в пределах 30-600 мА.

В качестве подложек для КФ покрытий используют пластины титана и его сплавов. Для подготовки поверхности подложек многие исследователи используют традиционные методы такие, как шлифовка, полировка, обезжиривание. В последнее время исследователи применяют другие методики. В частности, Сюй В. Ф. (Cui W.F.) и др. [36] исследовали пористое биоактивное покрытие из оксида титана, нанесенного на предварительно подготовленный методом МДО β -титановый сплав. Ванг У.М (Wang Y.M.) и др. [37] исследовали активность биокерамических покрытий, используя в качестве подложек мелкодисперсный (МД) и монокристаллический сплав Ti-6Al-4V. В работе подробно описаны сравнительные характеристики МД-МДО и МДО покрытий. Морфология покрытий, синтезированных на подложках, обработанных МДО и МД, показана на рисунке 9. Биоактивность образцов МДО и МД-МДО оценивали, наблюдая способность к образованию биомиметического апатита в плазме крови человека (SBF) в течение 0.5, 2, 6 недель, соответственно.

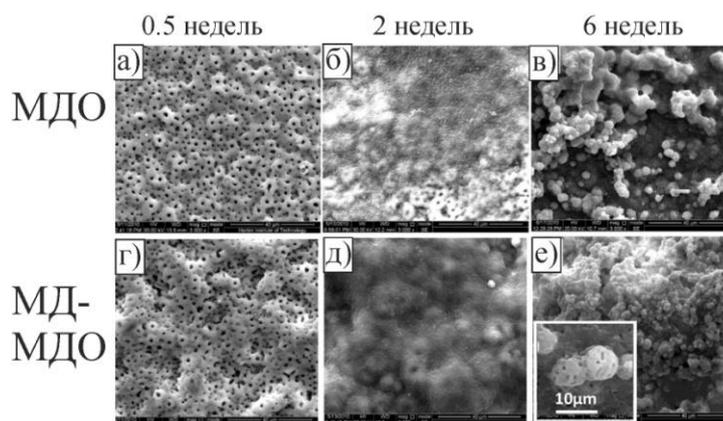


Рисунок 9 – СЭМ снимки поверхности МДО и МД покрытий после погружения в SBF в течение 0.5, 2 и 6 недель [37]

Ванг Х. (Wang H.) и др. [38] использовали биокерамические МДО покрытия, полученные на пескоструйно обработанном титане. Эти работы указывают на то, что гибридные обработанные покрытия демонстрируют улучшенные свойства по сравнению с покрытиями, полученными стандартным методом МДО.

Подготовка электролита является важной частью микродугового метода, так как, концентрация и состав электролитов влияют на морфологию, пористость, толщину, коррозионную стойкость и биосовместимость МДО покрытия. В работе Ванг Л. (Wang L.) и др. [39] представлены результаты синтеза слоев TiO_2 на титане под действием МДО в растворах электролитов, содержащих NaOH и Na_2SiO_3 в разных сочетаниях концентраций. К. Венкатесварлу (K. Venkateswarlu) и др. [40] исследовали влияние фторсодержащих электролитов на электрохимические характеристики

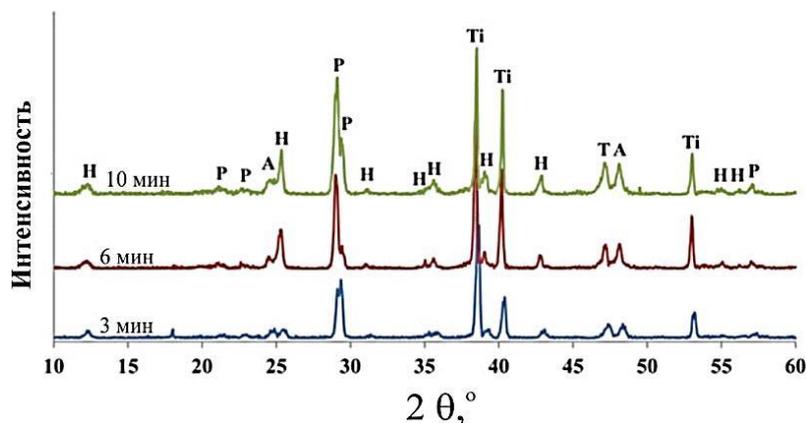
титановых подложек после проведения микродугового окисления. В наших публикациях представлены [41, 42] результаты экспериментов по МДО подложки из титана марки VT1-0 в условиях анодной обработки в фосфорнокислых электролитах, при pH от 1 до 7 и напряжении тока от 150 до 250 В. Обработка при оптимальных режимах позволяет получать покрытия, состоящие из смеси фаз $\text{Ca}_{0.5}(\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12})$, $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, которые, согласно литературным данным, являются биосовместимыми соединениями. Результаты РЭМ поверхности получаемых покрытий показали наличие трех структурных составляющих: губчатые агрегаты в форме сот, крупные пузыри, имеющие одну или более оболочек, плотные пластины линзообразной формы. Атомное соотношение в кальций-фосфатных покрытиях варьировалось в интервале 0.30-0.62. Также, в работе [42, с. 116] авторы исследовали КФ покрытия, сформированные на фосфорнокислом электролите. Суспензия фосфорнокислого электролита готовилась из смеси ортофосфорной кислоты с концентрацией 7.5% (0,8 моль/л) и различного количества СаО с изменением pH раствора до 3, 4, 5, 6, 7 единиц. В соответствии с результатами работы наиболее перспективной, с точки зрения получения биосовместимых покрытий, является микродуговая анодная обработка титана в фосфорнокислых электролитах при pH ~3 и 1. Получаемые при этом покрытия имели морфологически развитую поверхность.

Напряжение является одним из наиболее важных технологических параметров, который влияет на свойства покрытий, нанесенных на Ti и сплавы Ti. В процессе МДО покрытия получают с помощью постоянного и импульсного напряжений. С.А. Герк и его коллеги [43] синтезировали покрытия на поверхности сплава титана VT1-0 при величине импульсного напряжения – 200, 250 и 300 В, длительность нанесения покрытия составила 5 и 10 мин. Авторы работы [44] отмечают, что варьирование напряжением и временем микродугового процесса позволяет получать покрытия разной толщины и шероховатости на поверхности титана. В статье приводятся физико-химические и биологические характеристики микродуговых КФ покрытий на титане и цирконии, полученных при импульсном напряжении 150-400 и 150-300 В, соответственно, при частоте следования импульсов 50 Гц и длительности импульсов 100 мкс. Время нанесения покрытия на Ti составляло 10 мин, на Zr 5 мин. Авторами был определен интервал напряжений микродугового процесса формирования КФ покрытий на подложке из Ti и Zr (200-250 В), обеспечивающий формирование покрытий с оптимальными характеристиками. Фан К. (Fan X.) с сотрудниками [45] изучали влияние напряжения на процесс окисления, а также морфологию и биоактивные способности апатита, осажденного на подложку TiO_2 , предварительно подготовленную методом МДО. Авторами были сделаны выводы о том, что толщина буферного слоя TiO_2 значительно влияет на объем и средний диаметр частиц апатита, которые возрастают с увеличением напряжения от 90 В до 100 В. В работах [46-48] получение КФ покрытий проводили при постоянном напряжении. Толщина покрытия в зависимости от времени проведения

экспериментов изменялась от 1 до 100 мкм. Структура покрытия МДО является двухслойной: внутренний монослой и внешний с многочисленными мелкими и крупными порами [49].

Сакайн А. (Sakine A.) и др. [46, с. 227] получали образцы кристаллических фосфатов кальция на наноструктурированном пористом слое TiO_2 с помощью метода МДО. Время обработки составляло 3, 6 и 10 мин. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов приведены на рисунке 10.

РФА показал, что покрытия состоят из фаз α -ТКФ, ГА и титаната кальция. На основе анализа рентгенограмм было установлено, что кристаллические размеры α -ТКФ и ГА имеют 32.4 нм и 27.7 нм, соответственно.



H – ГА, P – α -ТКФ, А – оксид титана, Ti – титанат кальция

Рисунок 10 – Рентгенограммы структурных слоев ГА- TiO_2 , изготовленные при разной продолжительности обработки [46]

Таким образом, МДО – это сложный процесс, характеристики которого зависят как от внешних (компонентный состав, концентрация, pH и температура электролита, режимы МДО: полярность, амплитуда импульсов напряжения и тока, их соотношение, время обработки и т.д.), так и от внутренних факторов (состав подложки, её термообработка, шероховатость, пористость оксидируемого материала и т.д.) [5, с. 363, 33, с. 460].

1.4.3 Электрохимическое осаждение

Электрохимические методы широко используются для получения тонких пленок и покрытий биомедицинского назначения [50]. Электроосаждение керамических материалов может проводиться с помощью анодной или катодной техники. На сегодняшний день, анодное осаждение менее распространено, в связи с ограничением материалов, которые могут быть осаждены на подложку. Катодное осаждение имеет значительно более широкие преимущества для промышленного и медицинского применения [51]. Для получения покрытий катодным электроосаждением обычно используются два

способа: электрофоретический, основанный на использовании суспензий керамических частиц и электролитический, в котором применяются растворы солей металлов. Как правило, применяется катодное осаждение, так как исследования показали, что высокие значения потенциалов, прикладываемых к аноду, могут отрицательно повлиять на поверхность подложки [52]. В качестве анодного материала обычно используются платина или графит.

Куо М.С. (Kuo M.C.) и др. [53] впервые опубликовали работы по осаждению ГА на титан с использованием электрохимического метода, которые показали, что покрытия, полученные этим способом, усиливают адгезионную прочность с имплантатом. Осажденные покрытия состояли из дигидрата дикальцийфосфата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и β -трикальцийфосфата (β -ТКФ, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Путем погружения в 0.042 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 0.025 М водного раствора $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ из полученных образцов были образованы ГА покрытия. Испытания на адгезионную прочность при сдвиге показали, что покрытия из ГА имеют более сильную прочность сцепления (106.3 МПа) при толщине 18.6 мкм.

В работе [54] предлагается предварительная обработка металлической подложки, покрытой электрохимическим осаждением в процессе анодирования, которая значительно влияет на прочность сцепления между металлической подложкой и покрытием ГА. Гэ Л. (He L.) и др. осаждали тонкие пленки Al на Ti подложки, с последующим анодированием и гидротермической обработкой. В процессе нанесения покрытия рост фосфата кальция происходил преимущественно из пор, образовавшихся при анодировании оксида алюминия. Янг Б. (Yang B.) и др. [55] покрывали титановые образцы посредством обработки анодным окислением. Чжао К. (Zhao X.) и др. [56] получали ГА покрытия непосредственно на анодированном титане путем модифицированного метода электролитического осаждения в плазме крови человека (SBF).

Покрытия ГА, полученные методом электрохимического осаждения, имеют однородную структуру вследствие послойного механизма зарождения и роста. В процессе электрохимического осаждения возможно получение покрытий с широким диапазоном толщины. Осаждение протекает при относительно низких температурах, что эффективно снижает коррозию подложки во время ее покрытия, соответственно улучшается адгезионное сцепление. Однако важнейшим недостатком этой методики является возможность разложения ГА во время нанесения.

1.4.4 Золь-гель метод

Термином «Золь-гель технология» обозначают технологию получения неорганических и органо-неорганических материалов (катализаторы, адсорбенты, мембраны, керамика и другие композиты) на основе перехода гомогенного раствора в золь, затем в гель [57].

Золь – это дисперсная система с жидкой дисперсионной средой и твердой нанодисперсной фазой. По мере «созревания» или старения золя начинается процесс агрегации частиц, который постепенно приводит к образованию

трехмерной структуры (гигантского кластера) – геля (рисунок 11) [58].

Гель – это композиционный материал, структура которого представляет собой взаимосвязанные твёрдые и жидкие фазы [58, с. 12].

Наглядный пример дается в известной монографии американских исследователей Бринкера С. Ж. (Brinker C.J.) и Шерера Г. В. (Scherrer G.W.) [59], вышедшей в свет в конце прошлого века, и в значительной степени способствующей пониманию и популяризации этого метода жидкофазного синтеза материалов.

Рисунок 11 схематично показывает стадии перехода истинный раствор – золь – гель в процессе осуществления золь-гель методики.



Рисунок 11 – Схема перехода истинного раствора в золь и далее в гель [58]

В методе золь-гель, прекурсор – это вещество, которое при определенных условиях может образовывать полимолекулы, мицеллы, из которых будут формироваться зародыши наночастиц золя. Для осуществления процессов гидролиза и поликонденсации, в реакционную среду вводят воду. Также добавляются катализаторы с целью инициирования гидролиза и регулирования его скорости. Это чаще всего кислоты или щелочи. Поэтому в золь-гель методе принято подразделять гидролиз на два типа: кислый и щелочной [58, с. 10].

Кроме того, в золь вводятся модифицирующие добавки, которые придают новые свойства получаемым материалам и покрытиям. Это могут быть водно-спирторастворимые соли и кислоты, органические низко- и высокомолекулярные соединения. Как правило, перед введением в реакционную смесь, соли растворяют в воде или органическом растворителе. В результате гидролитической поликонденсации молекул прекурсора образуются наночастицы (твёрдая фаза), размер которых обычно находится в диапазоне 1-100 нм (рисунок 11) [58, с. 11].

С целью усиления адгезии покрытий из биоматериалов с металлическими образцами, авторами работ [60] была предложена методика сочетания золь-гель процесса с погружением образца в гель и последующим нанесением биоактивного материала. Кальций и фосфор наиболее часто используются в качестве прекурсора для получения раствора (золь) с добавлением двух растворителей, в качестве которых, как правило, используется вода и этанол

[61]. Прекурсоры фосфора – фосфорный ангидрид или триэтилфосфит, растворяют в этаноле [62]. Прекурсор кальция растворяют в этаноле и добавляют гидролизованый золь фосфора [63]. Далее, приготовленный раствор нагревают при различных температурах, и растворители выпариваются до тех пор, пока не будет получен более вязкий раствор для достижения перехода золь-гель [64]. Химическая активность и температура, необходимые для образования фазы апатита, в основном зависят от химической природы прекурсоров.

Алгоритм подготовки образца золь-гель методом состоит в получении гомогенного раствора СаР в органическом растворителе, который смешивается с реагентом, используемым на следующей стадии. Далее, золь преобразуется в гель путем поликонденсации. На следующей стадии золь-гелевая суспензия подвергается процессам старения, сушки и спекания [65]. Золь-гель метод является экономически эффективным и несложным в исполнении способом, который позволяет покрывать образцы сложных форм, в том числе и биомиметические покрытия. Основным преимуществом биомиметических покрытий, полученных золь-гель методом, является прочность адгезии покрытие-подложка [66].

Рост Р. (Roest R.) и др. [67] исследовали наноразмерные покрытия ГА, полученные методом золь-гель для усиления остеоинтеграции и адгезионной прочности. На основании ранее проведенных работ [63, с.28, 68], для проведения экспериментов был использован бокс, состоящий из очищенного сухого азота. Подложки покрывали с помощью магнитной мешалки в течение 20 сек при 2000 об/мин раствором и далее спекали при 550 °С в течение 2 часов. Толщина покрытий ГА после проведения спекания измерялась с помощью СЭМ и эллипсометрии и составляла около 100 нм. Рисунок 12 показывает основные этапы методики с погружением подложки Ti.

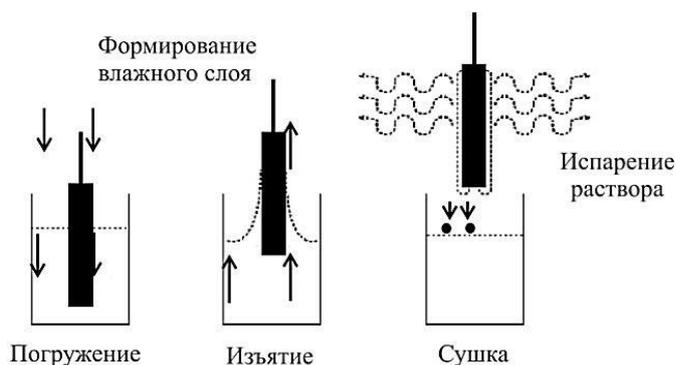


Рисунок 12 – Основные этапы методики покрытия с окунанием [67]

В последние годы для повышения качества поверхностей покрытий были разработаны модификации технологии метода золь-гель. Юсоф М.Ф. (Yusoff M.F.) и др. [69] показали влияние концентрации поли ε-капролактона (PCL) (0, 10, 30, 50 мас.%) на свойства ГА покрытий. Добавление PCL к ГА вызывало

образование пор у поверхностного слоя, которые способствовали остеоинтеграции. Наилучшие результаты показали образцы с концентрацией 30 мас.% PCL на подложке Ti_6Al_4V с толщиной покрытия 184 мкм. В образцах не наблюдалось трещин и по сравнению с другими адгезия покрытие-подложка была выше. Отсутствие трещин на покрытиях, безусловно является одним из факторов, влияющих на способность защиты подложки от коррозии [70].

Также одной из современных модификаций нанесения покрытий золь-гель методом является образование буферного оксидного слоя перед осуществлением процесса получения биоактивного покрытия. В работе [71] оксид титана (TiO_2) являлся одним из оксидных слоев, который использовался для улучшения адгезии между подложкой Ti и ГА. В последние годы рядом ученых были проведены исследования с добавлением углеродных нанотрубок (УНТ) в покрытия ГА, которые показали улучшение механических характеристик образцов. В частности, Джи К. (Ji X.) и др. [72] получили двухслойные покрытия ГА-УНТ/ TiO_2 с прочностью сцепления до 35.2 МПа.

С помощью золь-гель метода возможно покрытие образцов сложной формы, с хорошей адгезией и коррозионной стойкостью металлических клинических имплантатов. Также методика легко реализуется в лабораторных условиях. Несмотря на это, в методе золь-гель имеются серьезные недостатки: невозможность получения моодисперсных частиц, двумерных и одномерных наноструктур и т.п.

1.4.5 Высокочастотное магнетронное распыление

Высокочастотное магнетронное распыление (ВЧМР) широко используется в вакуумной технологии для нанесения пленок сложных оксидов без изменения их стехиометрического состава. Метод основан на распылении материала за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа (в основном аргона), образующимися в плазме аномального тлеющего разряда при наложении на него магнитного поля. При подаче высокочастотного (ВЧ) напряжения между мишенью и анодом возникает электрическое поле и возбуждается аномальный тлеющий разряд. Наличие замкнутого магнитного поля у распыляемой мишени позволяет локализовать плазму разряда непосредственно у мишени. Электроны, эмитированные с катода под действием ионной бомбардировки, захватываются магнитным полем и циркулируют по замкнутым траекториям (циклоидам) у поверхности мишени. Такая циркуляция происходит до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых они теряют энергию, полученную от электрического поля. Таким образом, большая часть энергии электронов используется на ионизацию и возбуждение, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности мишени. Это, в свою очередь, приводит к увеличению интенсивности ионной бомбардировки мишени атомами рабочего газа и значительному росту скорости осаждения покрытия [73]. Изменение любого параметра тлеющего разряда (напряжения и

тока разряда, давления и состава рабочего газа) влечет за собой изменение других технологических параметров, что в значительной степени усложняет управление процессом и повышает требования к точности измерения и поддержания указанных параметров. В качестве мишеней при ВЧМР используют, как правило, пластины спеченного КФ порошка, реже – плазмонапыленные КФ покрытия.

Распыление ГА мишеней осуществляют при давлениях рабочего газа 0.1-5.0 Па, удельной мощности ВЧ разряда от 1 до 100 Вт/см². При этих условиях скорости осаждения покрытий составляют 1-200 нм/мин. Независимо от условий распыления в большинстве работ отмечается завышенное соотношение Са/Р в пленках по сравнению с мишенями. Завышенное соотношение Са/Р связывают с потерями группы РО_x, как в результате обеднения мишени более легкими по сравнению с Са атомами Р, так и в результате перераспыления осажденных пленок. Общая закономерность – снижение соотношения Са/Р при повышении давления Аг. Свежеосажденные пленки обладают, как правило, высокой твердостью и адгезией. ВЧМР позволяет создавать тонкие, равномерные, плотные КФ покрытия, однородные по структуре и составу. При этом, напыленные ВЧ магнетроном КФ покрытия аморфны, т.е. они обладают более высокими растворимостью *invitro* и деградируемостью *invivo* [74], вследствие чего необходимо выбирать режим термообработки, обеспечивающий улучшение свойств КФ покрытий посредством кристаллизации пленки.

К достоинствам метода ВЧМР можно отнести:

- высокую адгезию;
- однородность покрытия;
- возможность напыления на подложки со сложной геометрией.

Однако, имеются и недостатки, такие как:

- низкая скорость напыления;
- высокая стоимость технологического оборудования.

Выбор метода ВЧМР [75-77] для получения покрытий на имплантатах обусловлен тем, что эффективно распылять ГА, который является диэлектриком, можно только на высокой частоте. Метод ВЧМР является гибким, так как позволяет варьировать элементный состав покрытия путём изменения либо состава исходной мишени для распыления, либо параметров напыления (мощность разряда, рабочий газ и др.). Как показывают исследования, использование метода ВЧМР обеспечивает получение высокой адгезионной прочности между материалами – основой и покрытием. При этом покрытия близки по стехиометрическому составу к исходной мишени.

Впервые метод ВЧМР для синтеза ГА покрытий был использован исследовательскими группами Ямашита К. (Yamashita K.) [78], Джансен Ж.А. (Jansen J.A.), Уолки Ж.Ж. (Wolke J.G.) [79-81]. Стандартная схема установки для получения тонких пленок на основе СаР (рисунок 13) включает в себя вакуумную камеру, ВЧ-генератор, устройство согласования, магнетрон и систему охлаждения. Как правило, в методе ВЧМР используется генератор

высокочастотных импульсов с диапазонами рабочих частот: 13.56 МГц [11, с.74, 82-85], 5.28 МГц [86-90] или 1.78 МГц [91, 92]. Использование согласующего устройства и контроллера позволяет стабилизировать плазменный разряд. Параметры, которые влияют на качество покрытия из КФ, включают в себя расстояние от мишени до подложки, мощность разряда плазмы, расход используемого газа, рабочее давление в камере, температура подложки, время распыления, последующая термическая обработка, а также значение отрицательного потенциала смещения на подложке [93].

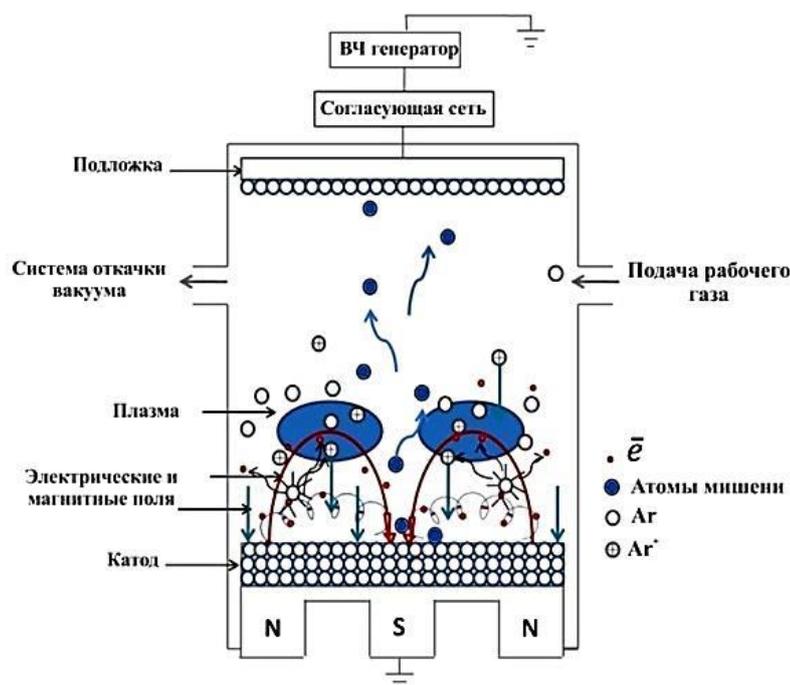


Рисунок 13 – Схематическое изображение процесса ВЧМР [93]

Метод ВЧМР позволяет получать тонкие, равномерные, плотные КФ покрытия, однородные по структуре и составу, которые обладают высокой твердостью и адгезией [82, с. 6859]. Авторы обзорной статьи Могсени Е. (Mohseni E.) и др. [94] провели детальный анализ методов получения КФ покрытий и показали, что образцы, полученные методом ВЧМР, обладают самой высокой адгезионной прочностью – до 80 МПа, как показано на рисунке 14. Высокая адгезионная прочность покрытий, полученных методом ВЧМР, связана с комбинированием системы ионной бомбардировки, очистки поверхности подложки и дальнейшим процессом напыления. В процессе очистки удаляются загрязнения и адсорбированные молекулы газа с подложки с целью получения высокоактивной поверхности [77, с. 39]. В статье [95] представлен обзор литературы, касающейся вопросов разработки биосовместимых имплантов на основе современных технологий, дано определение понятиям биоактивности и биосовместимости. В обзоре кратко изложены последние достижения в области получения покрытий на основе КФ соединений методами МДО и магнетронного распыления.

В различных исследованиях во время процесса распыления температура подложки изменялась и составляла 700 °С [86, с. 315], 500 °С [96, с. 3914] или внешний нагрев отсутствовал [77, с. 40, 83, с. 2087, 91, с. 1133]. В работе [96] авторы показали, что механические параметры покрытий были лучше у образцов с толщиной ГА меньше 1.5 мкм. Нанотвердость этих образцов изменялась от 5 до 13 ГПа, модуль Юнга от 100 до 140 ГПа, как показано на рисунке 15.

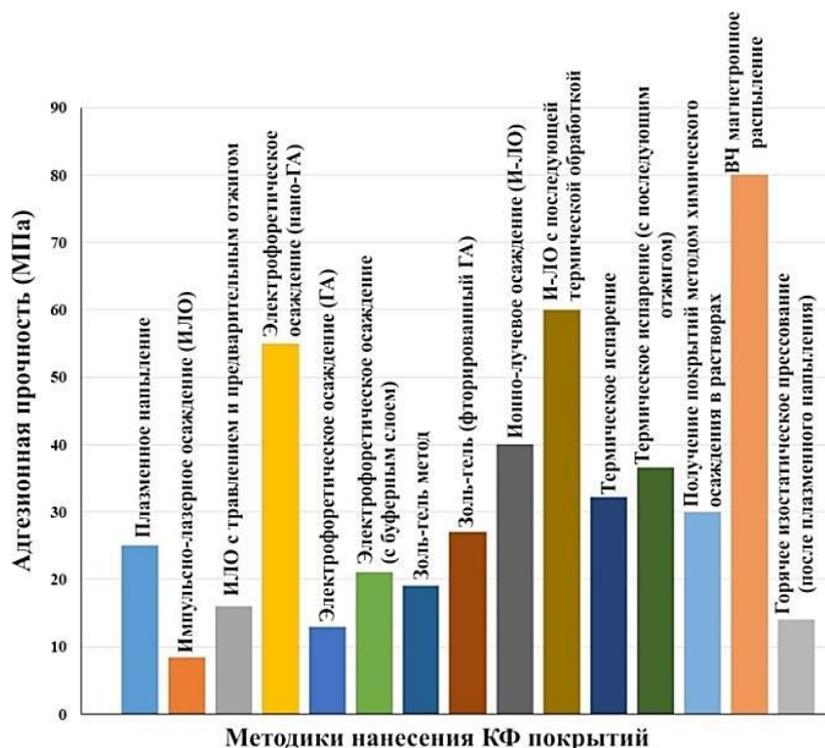


Рисунок 14 – Сравнение адгезионной прочности КФ покрытий, полученных различными методами нанесения [92]

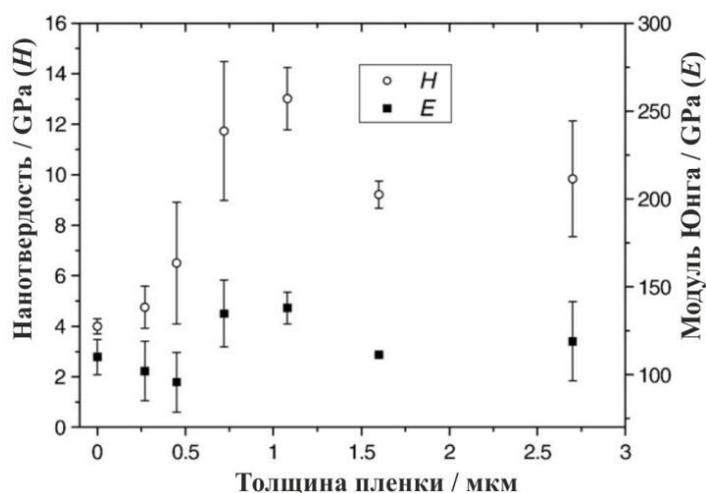
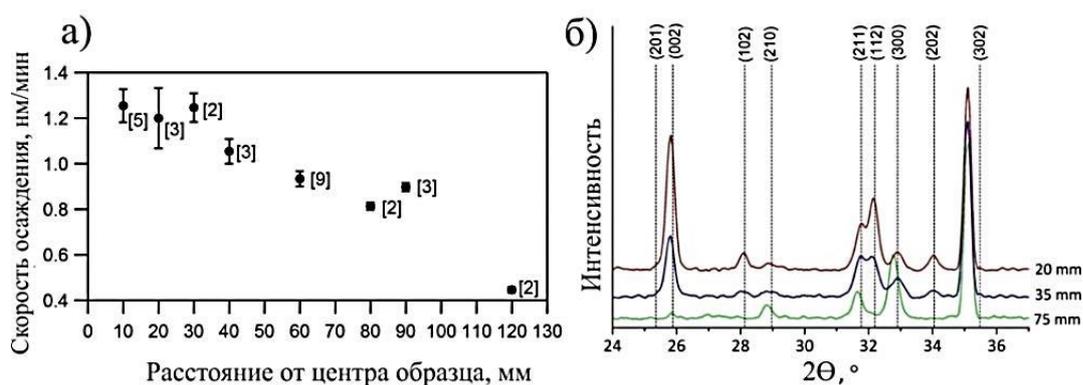


Рисунок 15 – Нанотвердость и модуль Юнга КФ покрытий на титане в зависимости от толщины покрытия, где значение при 0 – образец чистого титана без покрытия [96]

В работах разных авторов расстояние между мишенью и подложкой варьируется в широком диапазоне: ≈ 30 мм [97, 98], ≈ 40 мм [82, с. 6859, 87, с. 58, 90, с. 1164, 99], ≈ 50 мм [83, с. 2087], ≈ 80 мм [100] и 110 мм [86, с. 315]. В работе [99] изучали зависимость скорости осаждения ГА покрытий от расстояния по радиусу от центра подложки (рисунок 16а). По данным рентгеноструктурного анализа были получены результаты, подтверждающие, что синтезированные кристаллические пленки обладают ГА структурой. Линии дифракционных пиков соответствуют гексагональной модификации ГА (карта JCPDS ГА #09-0432). На рисунке 16б показаны рентгенограммы образцов в зависимости от удаления от центра подложки.



а) скорость осаждения, б) рентгенограмма

Рисунок 16 – Тонкие пленки ГА в зависимости от расстояния по радиусу от центра подложки [98]

Обработка подложек для КФ образцов до и после распыления играет важную роль в формировании биосовместимых композитных покрытий. Во многих случаях, обработка до распыления производится традиционными способами, такими как шлифовка, полировка и ультразвуковая обработка, с последующей сушкой. Некоторые исследовательские группы используют другие методы подготовки подложек. Например, Твердохлебов С.И. и др. [11, с. 73] получали КФ покрытия на подложках после пескоструйной обработки. Синтезированные образцы имели столбчатую (колонную) микроструктуру по всей поверхности имплантата. Элементный состав покрытия составляли Са, Р, О, которые имели однородное локальное распределение, но зависели от формы имплантата и шероховатости его поверхности после пескоструйной обработки.

Дос Сантос Е. А. (dos Santos E.A.) и др. [83, с. 2086] исследовали физико-химическое и биологическое поведение тонких аморфных пленок фосфата кальция, полученных методом ВЧМР. В работе представлены результаты термической обработки после синтеза КФ пленок. Термообработка проводилась при температурах 50 и 500 °С (рисунок 17) и способствовала образованию карбонизированного кристаллического покрытия ГА, включающего ионы CO_3^{2-} .

На дифрактограммах чётко прослеживаются интенсивные пики ГА при 500 °С, что свидетельствует о высокой кристалличности КФ покрытий.

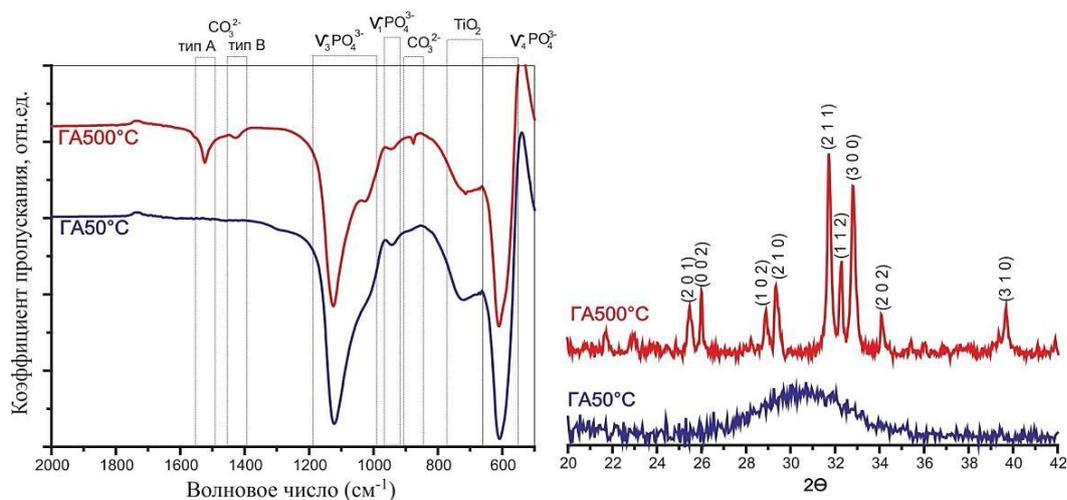


Рисунок 17 – ИК спектры и рентгенограммы КФ покрытий после термической обработки при 50 и 500 °С [83]

Также проводились исследования зависимости механических и биологических свойств покрытий от времени распыления ГА мишени и, соответственно, толщины напыляемых поверхностей начиная от 5 мин [84, с.164] до 5 часов [91, с. 1164]. Толщина пленки варьировалась от 15 нм (время осаждения – 5 мин) до 540 нм (время осаждения – 180 мин). Для коротких времен осаждения (ниже 45 мин) образец обладал типичной неупорядоченной структурой. Частицы пленки увеличивались по мере увеличения толщины пленки, тогда как кристалличность коррелировала с энергией, произведенной ионной и электронной бомбардировкой в процессе распыления. Поэтому отношение кристаллической фазы к аморфной фазе увеличивается с толщиной пленки [91, с. 1132].

Несмотря на то, что на сегодняшний день не существует универсального метода осаждения КФ покрытий, подходящего для всех медицинских применений, при разработке метода формирования необходимо учитывать, в первую очередь, область применения имплантатов, требуемые свойства и характеристики КФ слоев. Поэтому достичь поставленных задач можно путем совмещения различных методов, т.е. с помощью гибридных технологий. Например, формирование многослойного покрытия, состоящего из оксидного или полимерного слоя и КФ покрытия, позволят обеспечить выполнение медико-технических требований, предъявляемых к покрытиям на имплантатах для хирургии. Такой подход на сегодняшний день является актуальным и перспективным [94, с. 238].

Исследования последних лет показывают, что метод ВЧМР является наиболее перспективным и эффективным для получения качественных биопокрытий на имплантатах с различной металлической основой.

1.5 Биоактивность покрытия в биологической жидкости SBF

Биоактивность материала – способность инородного материала взаимодействовать с окружающими его костной и мягкими тканями. Для оценки биоактивности кальций-фосфатных покрытий применяют разные искусственные биологические жидкости, такие как, simulated body liquid (SBF) [101-103], раствор Хэнкса (Hanks) [104], эмбрионный раствор бычьей сыворотки [105], буферная жидкость [106] и др.

В настоящее время, многими исследователями часто используется раствор SBF в качестве анализа *in vitro* для оценки эффективности биоматериалов и является актуальной в оценки биоактивности КФ покрытий. SBF жидкость представляет собой раствор с концентрацией ионов, близкой к концентрации плазмы крови человека, поддерживаемой в pH – 7.42 и идентичной физиологической температуре [107]. SBF раствор впервые был представлен Кокубо и др., чтобы оценить изменения на поверхности биоактивной стеклянной керамики [108]. Реагенты и их формулы для подготовки 1000 мл SBF раствора приведены в таблице 2.

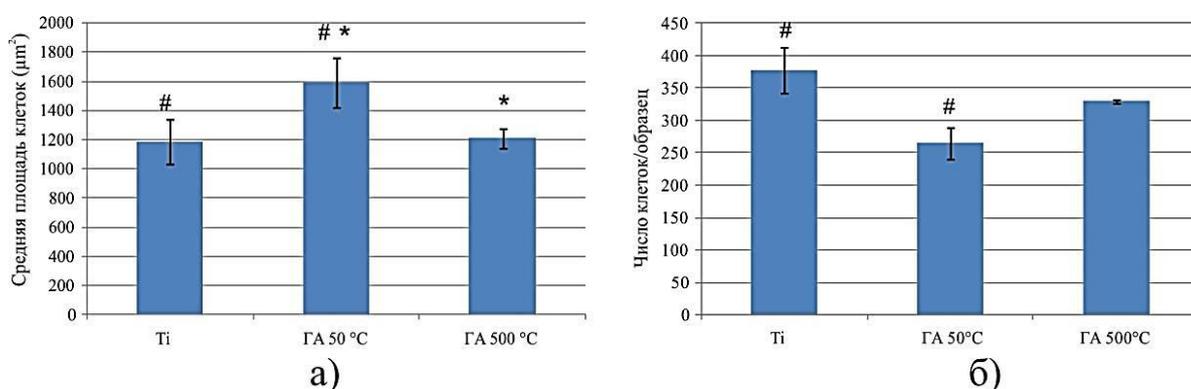
В 2003 году был предложен пересмотренный состав SBF раствора для измерения *in vitro* способности апатит-формования материалов имплантатов. Пересмотренный раствор SBF имел более низкую концентрацию кальция на 40 % и концентрацию магния на 33 %. В 2006 году Кокубо Т. и др. (Kokubo T. et al.) опубликовали обзор и подтвердили утверждение о том, что SBF можно использовать для испытания биологической активности. В статье рассмотрена корреляция между способностью образования апатитового слоя в SBF *in vitro* и в живой кости через слой CaP *in vivo* [109]. Авторы представили примеры взаимодействия в SBF растворе и в животной ткани, затем пришли к выводу, что, несмотря на некоторые ограничения, оценка формирования апатита на поверхности материала в SBF полезна для прогнозирования биоактивности материала *in vivo*.

Таблица 2 – Реагенты и их формулы, чистота, вес для подготовки 1000 мл SBF [109]

Порядок	Реагент	Вес	Чистота
1	NaCl	8.035 г	99.5 %
2	NaHCO ₃	0.355 г	99.5 %
3	KCl	0.225 г	99.5 %
4	K ₂ HPO ₄ 3H ₂ O	0.231 г	99.0 %
5	MgCl ₂ 6H ₂ O	0.311 г	98.0 %
6	1.0 м-НCl	39 мл	–
7	CaCl ₂	0.292 г	95.0 %
8	Na ₂ SO ₄	0.072 г	99.0 %
9	Tris	6.118 г	99.0 %
10	1.0 м-НCl	0-5 мл	–

Растворение КФ покрытий в растворе SBF представляет собой процесс, который в основном зависит от следующих свойств: состав и кристалличность фаз, морфология (пористость) и остаточное напряжение [110]. Взаимосвязь между биологической активностью и растворимостью поверхности имплантата и образованием апатитового слоя в SBF часто интерпретируется как первое указание на ее потенциальную биологическую активность *in vivo* [111].

Установлено, что улучшение зарождения апатита на покрытой поверхности в SBF связано с размерами структуры [112]. Было предположено, что нанокристаллическая структура может зарождать кристаллы апатита из-за высокой поверхностной энергии границы зерен, что приводит к более быстрому осаждению. Лучший способ имитировать процесс, который происходит с имплантатом – это погружение имплантата в жидкость с аналогичными динамическими условиями. Например, дос Сантос и др. (dos Santos) [83, с. 2086] показали, что условия эксперимента заметно влияют на поведение покрытий CaP. В динамических условиях кристаллические покрытия ГА индуцировали осаждение костного слоя апатита независимо от присутствия белков. В жидкость SBF погружали три образца: чистый титан, ГА с отжигом при 50 и 500 °С. Площадь клеток на поверхности ГА при 50 °С была выше, чем на других поверхностях. И наоборот, наименьшее количество клеток было также измерено на этой поверхности (рисунок 18). В целом, можно сказать, что лучший способ имитировать *in vitro*, заключается в погружении образцов в SBF в динамических условиях в присутствии белков [83, с. 2095].



а – средняя площадь клеток, б – число клеток на образце

Рисунок 18 – Состояние на образцах после 4-дневного погружения в SBF раствор [83]

В некоторых исследованиях сообщалось, что термообработка усиливает активность клеток на поверхности КФ покрытий [111-113]. Например, в работе [112, с. 2] ГА покрытия осаждались на подложках Ti-6Al-4V с помощью нового процесса плазменного напыления LPPS, затем термически обрабатывались. Результаты анализа показали, что пористые покрытия LPPS после термообработки (650 °С в течение 1 часа) имели лучшую пролиферацию

остеобластных клеток.

Ло В.Ж. (Lo W.J.) и его коллеги [113] изучали активность и морфологию остеобластов на пленках ГА, полученных с использованием ВЧМР и импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Показано, что неотожженные аморфные пленки растворяются через несколько часов в забуференном фосфатом физиологическом растворе. Отжиг пленок ГА при 400 °С привел к их кристаллизации до 87 % и 98 %, что увеличило стабильность и активность клеток. На рисунке 19 показаны активность клеток образцов, полученных методами ВЧМР и лазерного осаждения (ИЛО-1, ИЛО-2) до и после термической обработки.

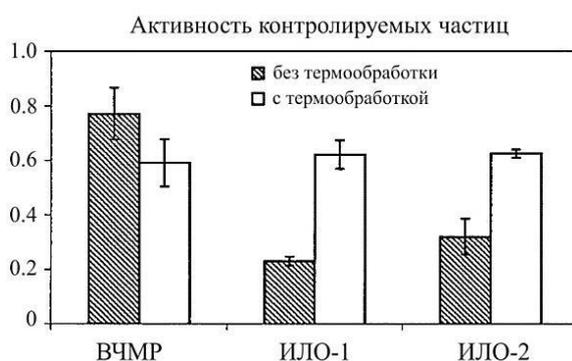


Рисунок 19 – Активность остеобластов на образцах в забуференном фосфатом физиологическом растворе [113]

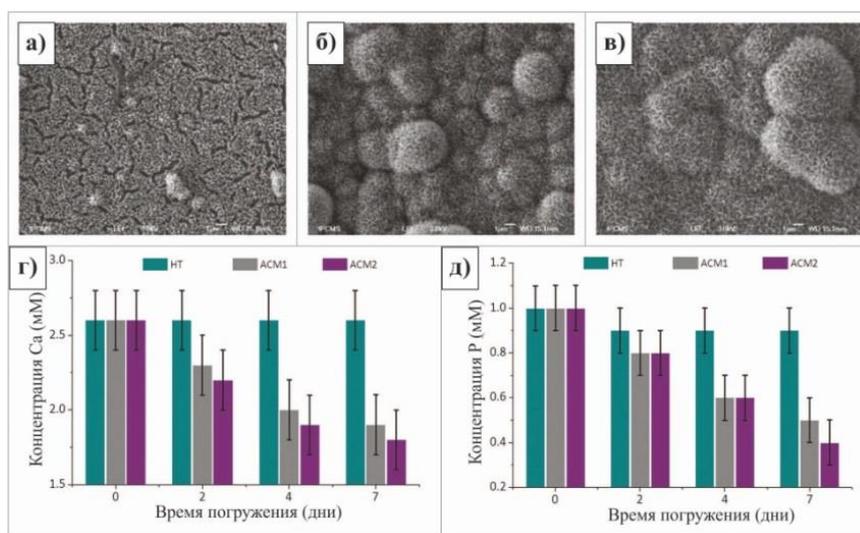
В случае с методом ИЛО, отожженные пленки значительно больше проявляли активность клеток, чем неотожженные пленки. Авторы пришли к выводу, что пленки ГА, содержащие микрокристаллическую фазу в аморфной или нанокристаллической матрице, будут обладать идеальными свойствами растворения и клеточной совместимости. Бай К. (Bai X.) и др. [114] показали, что КФ покрытия, нанесенные при 450 °С, способствуют более многочисленным местам прикрепления клеток. Причиной лучшей активности клеток может быть следующее: переохлажденные покрытия ГА обладают более высокой кристаллическостью, более грубой поверхностью и большим количеством наночастиц, чем покрытия без отжига [115].

Туркан У. (Turkan U.) и др. [116] исследовали влияние поверхностной обработки на КФ-осаждение в растворе SBF. Исследованы эффекты поверхностной обработки Ti6Al4V с КФ покрытием (с пористостью 60 % и с размером пор 300-500 нм), включая обработку щелочью, азотной кислотой и кислотное травление в растворе SBF в течение 14 дней. Результаты настоящего исследования показали, что обработку азотной кислотой и кислотное травление можно использовать в дополнение к широко используемой щелочной обработке биосовместимых покрытий с открытой ячейкой Ti6Al4V.

Наконец, Желинек М. (Jelinek M.) и др. исследовали остеоинтеграцию титановых зубных имплантатов покрытых ГА и без покрытия в нижней челюсти свиней [117]. Взаимосвязь контакта кости с имплантатом определяли с

помощью стандартной рентгенографии и ПЭМ. Область контакта кость/имплант составляла 62.5 % для титановых имплантатов без покрытия, 77.5 % для титановых имплантатов с покрытием из ГА.

Вместе с тем авторами работы [118] были предприняты попытки исследовать биактивность КФ покрытия, полученного в окислительно-восстановительных реакциях с химическим покрытием с использованием хлорида палладия (PdCl_2) в виде катализатора. Авторы получили КФ слои с использованием хлорида палладия (PdCl_2 , АСМ1), хлорида серебра (AgCl , АСМ2) и термообработанного Ti-6Al-4V (ТО) для активации поверхности. Смесь ГА и гидрата фосфата кальция осаждали на поверхности Ti-6Al-4V. Клеточную активность и токсичность исследовали погружая образцы в раствор SBF в течении 7 дней. Для образцов АСМ1 и АСМ2 наблюдается выделение ионов Са или Р из SBF после 2, 4 и 7-дневного погружения (рисунок 20). Наблюдается резкое уменьшение ионной концентрации ионов Са и Р, в результате чего образуется плотный слой КФ. Для образца ТО ионы Са оставались без изменения, а ионы Р слегка поглощались на поверхности. Эти экспериментальные испытания в SBF растворе позволили получить биосовместимые материалы из слоя СаР и определить их жизнеспособность [118, с. e28534-8].



а) – HT, б) – АСМ1, в) – АСМ2, г) – концентрации ионов Са и д) – Р

Рисунок 20 – Морфология поверхности образцов после погружения в SBF [118]

Таким образом, физиологическая среда (SBF раствор) с концентрациями ионов, примерно равной концентрации ионов плазмы крови человека, широко используется для оценки *in vitro* биоактивности искусственных материалов и для образования костно-подобного апатита на различных подложках. Однако, достоверность этого метода оценки биоактивности с костной тканью не оценивалась систематически и требует дальнейшей разработки.

Выводы по результатам раздела 1

На основе проведенного литературного обзора современного состояния проблемы формирования биосовместимых покрытий на основе КФ на поверхности эндопротезов из титановых сплавов, можно сделать заключение, что ни одна предлагаемая технология не позволяет получать высококачественные биологически совместимые покрытия. Биосовместимые КФ покрытия должны обладать высокими механическими и остеоиндуктивными свойствами, надежно защищать материал основы от агрессивных телесных жидкостей.

Магнетронное распыление является очень гибким методом. В зависимости от времени и мощности нанесения методом ВЧМР, покрытия показывают различные характеристики, такие как остеоиндуктивность, высокая твердость, износостойкость и адгезия с подложкой, а также низкие модули упругости и коэффициент трения. Этим можно сказать, что формирование КФ покрытий данным методом приближает к цели получения качественных биопокрытий на титановых имплантатах, удовлетворяющих современным медико-техническим требованиям. Основываясь на этом, цель диссертационной работы заключалась в изучении формирования структуры и свойств кальций-фосфатных покрытий на поверхности титана в зависимости от условий высокочастотного магнетронного распыления мишени из гидроксиапатита.

Исходя из цели, было принято решить следующие задачи для реализации диссертационной работы в полном объеме:

- установить влияние режимов высокочастотного магнетронного распыления мишени из гидроксиапатита на структуру, фазовый и элементный состав, параметры смачивания водой и адгезионные свойства КФ покрытий, формирующихся на подложке из титана марки VT1-0;
- экспериментально выявить оптимальные условия высокочастотного магнетронного распыления для получения биосовместимых КФ покрытий на титане VT1-0;
- установить влияние условий термообработки на структуру, морфологию и топографию, адгезию полученных покрытий;
- исследовать КФ покрытия, полученные методом микродугового оксидирования и сопоставить их характеристики с покрытиями, сформированными ВЧМР.

Для выполнения задач исследования, в разделе 2, были выбраны оборудование и режимы нанесения КФ покрытий методом ВЧМР. А для этих целей обоснован выбор материала мишени и подложки в качестве ГА и титана VT1-0. Также осуществлен подбор современных методов анализа и исследования структуры и свойств полученных КФ покрытий.

2 МАТЕРИАЛЫ, НАНЕСЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материал мишени

Для нанесения КФ покрытий методом высокочастотного магнетронного распыления используют диэлектрические мишени из ГА. Мишень магнетрона представляет собой керамический диск. Изготавливается она из порошка ГА методом прессования с последующим обжигом в камерной электропечи в температурном диапазоне 1000-1500 °С [119]. Воспроизводятся основные стадии производства керамики, которые могут считаться традиционными: подготовка исходного порошка; формование заготовок – таблеток, в данном случае прессование; температурная обработка. Для прессования используется гидравлический пресс и цилиндрическая металлическая пресс-форма. С помощью одноосного одностороннего прессования получают заготовки в виде таблеток. Например, на рисунке 21 показана мишень, которая была изготовлена одноосным прессованием под давлением 150 МПа синтезированного порошка гидроксиапатита.



Рисунок 21 – Вид мишени из синтезированного порошка гидроксиапатита

Исследователи в зависимости от своих целей применяют различные параметры прессовки и термического отжига. В работе [120] авторы изобрели способ изготовления мишени из гидроксиапатита для ионно-плазменного напыления покрытий. Способ включает использование порошка синтетического ГА или натурального ГА или смесь синтетического и натурального ГА с размером частиц менее 60 мкм. Добавляют пластификатор – 10 %-ный раствор поливинилового спирта в количестве 6-8 % от массы порошка. Увлажненную пластифицированную массу выдерживают в закрытой емкости в течение от 20 до 24 часов при комнатной температуре. Формуют брикеты при давлении не менее 50 МПа, затем брикеты измельчают до размера гранул менее 2 мм, полученные гранулы подвергают одноосному двухстороннему прессованию при давлении от 25 до 30 МПа. Предварительное прессование прекращают и проводят окончательное прессование при давлении от 60 до 80 МПа. Полученную прессовку высушивают в течение 24 часов при

температуре 70 °С. Помещают ее на подложку с подсыпкой из порошка используемого ГА, обжигают в воздушной среде со скоростью нагрева 50 °С в час до температуры от 1000 до 1100 °С и выдерживают при конечной температуре в течение 2 часов. В результате, получается мишень, характеризующаяся гомогенным составом без примесей, отсутствием перепрессовочных трещин, оптимальными пористостью, прочностью на сжатие и прочностью при изгибе (40.8-52.3 и 14.2-16.2 МПа).

Температура термической обработки очень важна при подготовке ГА мишеней. Исследователи [77, с. 40, 120, 121] часто проводят термический отжиг на воздухе при 1100 °С в течение одного часа. Так, Фанг У. (Fang Y.) и др. определили влияние стехиометрии на термостабильность ГА, соотношение Ca/P образцов порошка варьировалось в пределах 1.52-1.68 при нагревании до 1100 °С [122]. Встречаются работы, в которых были использованы мишени, отожженные при температурах 900 °С [123] с продолжительностью 12 часов, 1300 °С [124] с продолжительностью 90 мин.

Кроме этого, в других исследованиях используют мишени, полученные при давлении 90 МПа [124, с. 724], 3 МПа [125], 40 кН в течение 10 мин при скорости нагрузки 10 кН в минуту [121, с. 291]. В зависимости от геометрической площади магнетрона, прессуются мишени диаметром 50-220 мм и толщиной 4-9 мм [120-126].

Многочисленные элементы можно найти в естественной кости, такие как Mg, Na, K, карбонат и хлорид. Также элементы, как Sr, Ba, Cu, Zn и Fe, обычно связаны с биологическим апатитом и могут рассматриваться как замещенные в структуре апатита. Таким образом, один из подходов к контролю остеобластической реакции КФ покрытий может включать использование замещенного ГА с включением различных ионов, в частности, кремния (Si) [77, с. 40], лития (Li) [127] магния (Mg) [128], карбоната (CO₃) [129], серебра (Ag) [123, с. 930, 130], фторида (F) [131], меди (Cu) [132], сульфата (SO₄) [133], тантала (Ta) [134], цинка (Zn) [132, с. 6084, 135, 136], стронция (Sr) [121, с. 291, 125, с. 2] или смеси с порошком трикальцийфосфата [126, с. 171] в решетку ГА.

Сурменова М.А. и др. [77, с. 40] изготовили порошок кремний-замещенного ГА (Ca₁₀(PO₄)_{6-x}(SiO₄)_x(OH)_{2-x}, x = 0.5) путем механохимической активации из Ca(H₂PO₄)₂(H₂O), CaO, SiO₂·0.59H₂O. Затем его использовали в качестве порошка для получения твердой мишени магнетронного распыления. Порошок прессовали и спекали на воздухе при 1100 °С в течение 1 часа. В работе [123, с. 930] использована мишень диаметром 220 мм и толщиной 9 мм для ВЧМР Ag-ГА. Она была приготовлена с использованием ГА порошка, легированного серебром, синтезированного механохимическим методом. При комнатной температуре одноосно прессовали порошок и спекали на воздухе при 900 °С в течение 12 часов. В итоге, содержание Ag в мишени приводит к осаждению покрытия Ag-ГА с высокой степенью кристалличности, равноосной морфологией и структурой столбчатого сечения. Озеки К. (Ozeki K.) и его коллеги [125, с. 2] сформировали кальций-фосфатное покрытие с помощью распыления мишени ГА+Sr-апатит. Путем прессования порошкообразной

смеси при 3 МПа были приготовлены дисковые мишени с диаметром 50 мм и толщиной 4 мм. Среднее молярное отношение Ca/P для ГА и Sr/P для SrАп составляло 1.67 и 1.69. Смесь мишени ГА + Стронций-апатит были получены при молярных соотношениях 25.0 %, 50.0 %, 75.0 % и 100 % SrАп. В результате, скорость осаждения увеличивалась с увеличением отношения SrАп в смешанной мишени. Авторы [126, с. 171] изготовливали мишень из порошков ГА, ТКФ и их гомогенной смеси. В случае двухфазной мишени концентрация ГА и ТКФ были следующими: 75 % ГА / 25 % ТКФ, 50 % ГА / 50 % ТКФ, 25 % ГА / 75 % ТКФ (все в мас.%). Мишени были изготовлены путем одноосного прессования при комнатной температуре гидравлическим прессом в форме дисков толщиной 3-6 мм и диаметром 120 мм. Спекание мишеней проводилось в камерной печи согласно результатам термического анализа порошков ГА и ТКФ (до 1000 °С). В результате было выявлено, что увеличение доли ТКФ в мишени приводит к уменьшению среднего размера поверхностных структурных элементов до минимума (около 78 нм в случае однофазной мишени ТКФ). Концентрация Са увеличивается с увеличением содержания ТКФ в двухфазных мишенях.

Известно, что цинк является необходимым минералом, влияющим на процесс роста живых организмов. Также известна антибактериальная активность Zn-содержащих ГА [135, с. 12]. Но, насколько известно, исследование Zn-содержащих ГА покрытий в научном сообществе проводится редко. В работе [136, с. 2] на подложку Ti наносят Zn-легированные покрытия ГА с химическим составом $\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}$, $x = 0.4$. Порошок ГА-Zn получали механикохимическим синтезом. Процесс изготовления мишени из исходного порошка ГА-Zn подробно описан в предыдущей работе авторов [132, с. 6084]. Температуру для спекания устанавливали равным 1100 °С в течение 1 ч. Спекание привело к получению пластины в форме диска диаметром 120 мм и толщиной 5 мм. В результате, соотношение Са/P покрытий равно 1.4, что характерно для субстехиометрического ГА.

Таким образом, из вышеизложенного можно сделать заключение о том, что авторы применяют не только чистые ГА мишени для ВЧМР, но и легированные различными металлами и неметаллами ГА мишени, способствующие повышению того или иного свойства покрытий.

В диссертационной работе в качестве исходного сырья для приготовления мишени был использован чистый порошок ГА. Мишени были приготовлены по керамической технологии путем холодного одноосного прессования, при давлении 70 МПа проводили формовку мишеней в виде дисков диаметром 100 мм и толщиной 7 мм. Далее сформированная мишень отжигалась на воздухе при температуре 1100 °С в течение 1 часа.

Состав и структура ГА мишени были исследованы с помощью РФА и ИК спектроскопии. На рисунке 22 приведены дифрактограмма (а) и (б) ИК-спектр мишени из чистого ГА. На рентгенограмме проявляются рефлексы, характерные фазе ГА (ICDD, № 00-064-0798). На ИК-спектрах поглощаются линии, соответствующие гидроксильным группам О-Н и фосфатным группам

P-O. Полосы поглощения присутствуют при $3578, 1642 \text{ см}^{-1}$ для валентных и деформационных колебаний O-H, также при $1028, 962, 601, 562 \text{ см}^{-1}$ для валентных и деформационных колебаний в полиэдрах PO_4^{3-} .

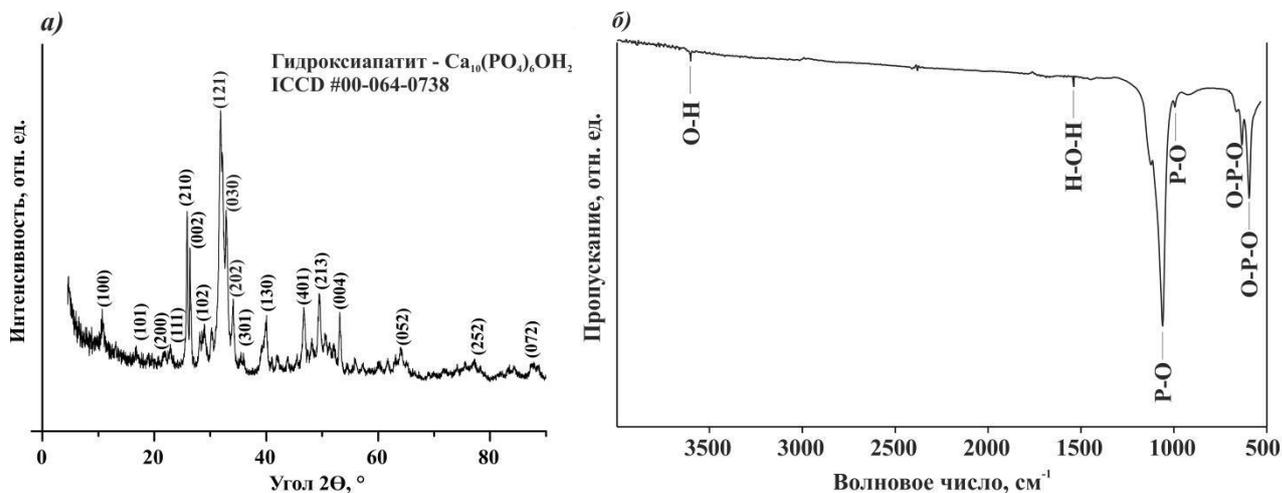


Рисунок 22 – Рентгенограмма (а) и ИК спектр (б) ГА мишени

2.2 Материал подложки

На протяжении многих десятилетий металлические биоматериалы широко использовались для хирургических имплантатов из-за хорошей формуемости, высокой прочности и стойкости к разрушению. Однако, важным недостатком металлов является их склонность к коррозии в физиологических условиях, вследствие чего большое количество металлов и сплавов было признано непригодным для имплантации. Таким образом, список металлов, используемых в настоящее время в имплантируемых средствах, ограничен тремя основными системами: железо-хром-никелевые сплавы (аустенитные нержавеющие стали), сплавы на основе кобальта и хрома, и титан и его сплавы [137].

С точки зрения коррозионной стойкости, Ti превосходит другие хирургические металлы из-за образования на его поверхности очень устойчивого пассивного слоя TiO_2 . Ti является биосовместимым и часто применяется в медицинском материаловедении. Другим благоприятным свойством Ti является низкий модуль упругости, в два раза ниже по сравнению с нержавеющей сталью и Co-Cr. Кроме того, титан является более легким, чем другие хирургические металлы и производит меньше артефактов при компьютерной томографии и магнитно-резонансной томографии [138-139]. Преимущества и недостатки металлов, используемых для изготовления имплантатов, представлены в таблице 3 [140].

В условиях нагрузки статическая и усталостная прочность титана слишком мала для чистых имплантатов из титана. Добавление легирующих элементов, таких как алюминий и ванадий, позволяет значительно улучшить механические свойства титана. В настоящее время в хирургии широко используется титановый сплав Ti-6Al-4V. Но учитывая их невысокую

износостойкость и возможности выброса вредных ионов Al и V для организма, сплавы Ti не используются в условиях скользящего контакта [141].

Альтернативный подход к решению проблемы выброса вредных ионов заключается в том, чтобы полностью отказаться от легирования и повысить механические свойства чистого титана за счет наноразмерного измельчения зерна. В дополнение к улучшенным механическим свойствам, сообщалось о более благоприятной реакции клеток на наноструктурированный титан по сравнению с крупнозернистым титаном [142].

Таблица 3 – Обзор металлов, используемых для имплантации [140]

Металл/сплав	Преимущества	Недостатки
Нержавеющая сталь 316L	Высокая пластичность, хорошая обрабатываемость, высокая износостойкость.	Прочность на усталость ниже, чем у других сплавов. Низкая коррозионная стойкость и биосовместимость по сравнению с другими сплавами. Относительно высокое выделение ионов металлов и отрицательный ответ организма.
Сплавы на основе кобальта-хрома (CoCr)	Высокая статическая и усталостная прочность. Высокая износостойкость. Высокая коррозионная стойкость и хорошая биосовместимость.	Высокий модуль упругости. Менее коррозионностойкий и биосовместимый, чем сплавы Ti. Неблагоприятный ответ организма на выделенные ионы металлов (Ni, Cr)
Коммерчески чистый титан	Отличная коррозионная стойкость, лучше, чем любой другой металл имплантата. Высокая биосовместимость, высокая сцепление с костной тканью. Относительно низкий модуль упругости	Статическая и усталостная прочность слишком низкая в условиях нагрузки. Плохая износостойкость.
NiTi (нитинол)	Память формы. Низкая жесткость. Хорошая коррозионная стойкость и биосовместимость.	Неблагоприятный ответ организма на высвобожденные ионы Ni. Плохая износостойкость.

Титан был открыт в 1794 году и относится к группе физиологически индифферентных металлов (Al, Ti, Zr, Nb, Ta). Металлы этой группы являются наиболее приемлемыми материалами для изготовления имплантатов с позиции биосовместимости [143], они, как правило, даже при высоком содержании в пище, воде и окружающей среде длительное время могут не вызывать

негативных явлений в тканях и органах. Титан – отличается легкостью, устойчивостью к коррозии, хорошо поддается обработке, не теряя высокую прочность. По отношению к другим металлам, используемым в качестве имплантатов, титан имеет ряд преимуществ, таких как, высокая биосовместимость; биоинертность; хорошая коррозионная стойкость, благодаря образованию на поверхности пассивирующего оксидного слоя; немагнитность; низкая теплопроводность; малый коэффициент линейного расширения; практически отсутствие токсичности; относительно меньший по сравнению со сталью удельный вес [144].

Для титана марок ВТ1-0 и ВТ1-00 предел прочности 30-55 кг/мм², относительное удлинение не ниже 25 %, твердость по Бринеллю 100-150 кг/мм². Удельная прочность титановых сплавов в 3-4 раза выше, чем у чистого титана, и в 1.5-2 раза выше по сравнению с легированной сталью. Технически чистый титан, применяемый в медицинских целях, изготавливается промышленностью в виде двух марок ВТ1-00 и ВТ1-0, отличающихся содержанием примесей, состав которых представлен в таблице 4 [143, с. 11].

Таблица 4 – Химический состав титана технических марок ВТ1-0 и ВТ1-00 [143]

Марка титана	Содержание примесей не более, %							
	Fe	Si	C	O	N	H	Al	Прочих примесей
ВТ 1-00	0.20	0.08	0.06	0.10	0.04	0.008	0.30	0.10
ВТ 1-0	0.30	0.10	0.07	0.20	0.04	0.010	0.7	0.30

Подводя итог, использование эндопротезов на основе титана стало неотъемлемой частью современной медицины. Исходя из вышеуказанного, в диссертационной работе в качестве материала подложек, на которые наносились КФ покрытия, был выбран наиболее часто используемый в медицинской отрасли технически чистый титан марки ВТ1-0 (Вес. %: Ti – 99.60, O – 0.20, H – 0.01, N – 0.04, C – 0.07, Fe – 0.3, Si – 0.1, Al – 0.7 и др. 0.30) в виде пластины размерами 10×10×5 мм и 10×10×1 мм.

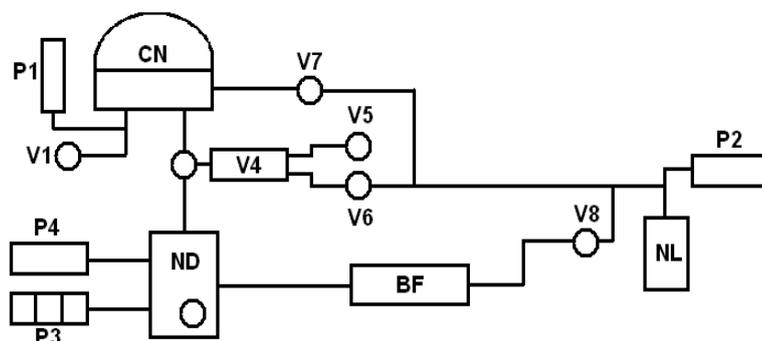
2.3 Оборудование для ВЧМР и режимы напыления КФ покрытий

Все работы по реализации метода высокочастотного магнетронного распыления проводились на вакуумном универсальном посту (ВУП-5).

Вакуумный универсальный пост ВУП-5 предназначен для синтеза объектов в вакууме. Универсальность вакуумного поста ВУП-5 определяется устройствами, поставляемыми вместе с ним для контроля толщины осаждаемого слоя распыляемого вещества, обработки поверхности исследуемого вещества ионной бомбардировкой, испарения веществ электронным лучом, нагрева исследуемого вещества до высоких температур, охлаждения исследуемого вещества до низких температур, приварки нитей

катодов в электронных пушках, получения многослойных покрытий, равномерных по толщине, испарения многокомпонентных веществ и т.д.

Схема вакуумного универсального поста изображена на рисунке 23.



CN – рабочая камера; ND – диффузионный насос; NL – форвакуумный насос; BF – форвакуумный баллон; V1-V8 – клапаны коммутации вакуумной системы; P1,P2,P4 – датчики термопарные ПМТ-2 или ПМТ-4; P3 – датчик ионизационный ПМИ-2

Рисунок 23 – Схема вакуумного универсального поста [145]

В предоставленной установке для получения низкого вакуума используется форвакуумный насос следующей модели: 2ВНР-5ДМ, на рисунке 23 обозначен как NL. С помощью данного насоса создается начальный вакуум (форвакуум) порядка 10^{-2} мм. рт. ст. Откачка проводится по верхней вакуумной магистрали через клапан V7. По достижению низкого вакуума клапан V4 перекрывается и открывается клапан V8, при этом включается диффузионный насос модели НВДМ, на рисунке 23 обозначен как ND, который откачивает камеру CN до высокого вакуума порядка 10^{-5} мм. рт. ст. Включение и получение высокого вакуума на ВУП-5 производится в соответствии с инструкцией. После проведения данных операций можно непосредственно перейти к реализации метода магнетронного распыления [145].

Для нанесения КФ покрытий использовалась модернизированная установка – вакуумный универсальный пост с магнетронным источником ВУП-5М. Рабочая частота ВЧ генератора 13.56 МГц. В качестве рабочего газа был использован аргон марки ОСЧ. Контроль остаточного давления осуществлялся автоматически с помощью системы регулятора расхода газа РРГ-3. После достижения необходимого давления, включались блоки питания нагревателя и питания ВЧ генератора, и в рабочем объеме вакуумной камеры между мишенью и подложкой в газовой среде аргона зажигалась ВЧ-плазма. Использовались следующие режимы напыления покрытий: рабочее давление в камере после напуска аргона 0.1 Па (предельное давление в вакуумной камере 10^{-4} Па), расстояние между мишенью и подложкой 40 мм и 68 мм, мощность разряда 100, 200, 250, 300, 350 Вт, время напыления варьировалось в

зависимости от поставленной задачи от 10 мин до 3 часов. На рисунках 24 представлены экспериментальное оборудование для ВЧМР ВУП-5 и источник питания высокочастотного напыления генератор ГТВЭ-1000.



Рисунок 24 – Внешний вид оборудования для напыления КФ покрытий (ВУП-5) и источника питания распылительной системы

2.4 Подготовка титановой основы для напыления

Была проведена предварительная подготовка подложки для очистки пластин титана от различных загрязнений органического и неорганического характера. Подготовка образцов к нанесению КФ покрытий проводилась тщательно, так как от полноты проведения очистки зависит прочность сцепления покрытия с подложкой.

Сначала производились резка и удаление заусенцов титановой подложки марки ВТ1-0. Далее, поверхность образцов последовательно шлифовалась абразивными бумагами Р120, Р320, Р600, Р1200, Р2500, Р3000 и осуществлялась полировка алмазной пастой. Затем они промывались дистиллированной водой в течение 5-10 мин и обезжиривались этиловым спиртом. Очистка спиртом производилась в ультразвуковой ванне в течение 20 мин при температуре 50 °С, после чего образцы сушились при комнатной температуре.

После выполнения вышеуказанных процессов осуществлялось непосредственное напыление материала мишени на материал подложки. Конечной операцией напыления являлось охлаждение деталей (выдержка в вакуумной камере определенное время).

2.5 Методы исследования

2.5.1 Сканирующая электронная микроскопия

Одним из хорошо известных аналитических методов с высоким пространственным разрешением является сканирующая электронная микроскопия. Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) использует сфокусированный пучок электронов высоких энергий для генерации различных сигналов на поверхности твердых образцов. Сигналы, полученные вследствие взаимодействия электрон-образец, показывают информацию об образце, включая внешнюю морфологию (текстуру), химический состав, кристаллическую структуру и ориентацию фаз в материале [146].

Хорошо известно, что морфология поверхности играет решающую роль в успешном использовании кальций-фосфатных покрытий на эндопротезах [147]. Исследования морфологии поверхности и поперечного сечения КФ покрытий, сформированных на титане ВТ1-0, проводили с помощью электронного растрового микроскопа с анализатором JEOL JXA-8230 (Япония) в АО "Институт металлургии и обогащения" (г. Алматы). Съемка поверхности образцов происходила при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного пучка до 7 нА при различных увеличениях.

Для определения толщины покрытия готовили поперечные шлифы образцов. Для этого два образца из титана закреплялись на одинарном столике таким образом, что их поверхности (напыленная сторона) располагались друг на друга. В этом положении два образца одновременно шлифовались и полировались. Далее исследовалась полированная поверхность и определялась толщина покрытий. Данный метод подготовки шлифов для измерения толщины КФ покрытий на титане позволяет избежать эффекта заваливания кромок образцов, что дает возможность получить более достоверные результаты во время съемки.

2.5.2 Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовой микроскоп (АСМ, англ. AFM - atomic-force microscope) - сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения. Используется для определения рельефа поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного (и даже субатомарного).

Исследования топографии поверхности образцов проводили с использованием атомно-силового микроскопа AFM PSIA XE-100 (Корея) во Вроцлавском Политехническом Университете (Польша). Снимки сделаны в контактном режиме. Обработка полученных АСМ изображений осуществлялась с помощью программного комплекса Gwiddion.

2.5.3 Рентгенофазовый анализ

Дифракция рентгеновских лучей относится к неразрушающему аналитическому методу, в котором используется интенсивность монохроматического рентгеновского пучка в зависимости от угла падения и

выхода. Можно получить информацию о кристаллографической структуре, химическом составе и физических свойствах материала и тонких пленок.

Когда монохроматические рентгеновские лучи падают на образец, рентгеновские лучи рассеиваются атомами в материале. Если атомы в материале расположены в кристаллической структуре, это рассеяние приводит к максимумам и минимумам в распределении интенсивности. Когда интенсивность обнаруженных рентгеновских лучей изображается в зависимости от угла, получается картина рентгеновской дифракции, характерная для материала образца [146, с. 35].

РФА является мощным инструментом для характеристики КФ покрытий. Для получения структурно-фазового состава образцов использовали дифрактометр D8 Advance Bruker. Рабочий режим дифрактометра: $U = 40\text{кВ}$, $I = 30\text{ мА}$; интервал углов 2Θ $4\text{-}80^\circ$. Рентгеновская съёмка осуществлялась с фокусировкой по Бреггу-Брентано.

Описание и интерпретация полученных результатов осуществлялись с помощью базы данных Объединенного комитета порошковых дифракционных стандартов – International Center for Diffraction Data (ICDD). Характерные номера карточек для синтетического ГА (9-432) и для технически чистого титана (44-1294) использовались для расшифровки рентгенограмм.

2.5.4 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия (ИК) - это быстрый, простой метод химического анализа, основанный на взаимодействии ИК-света с веществом. Этот метод чувствителен к наличию в образце химических функциональных групп, что позволяет идентифицировать структурные фрагменты молекул [146, с. 26].

Анализ молекулярных связей и соответствие деформационным и валентным колебаниям ионов КФ покрытий осуществлялся методом ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Avatar-370 CsI от фирмы «Термо Nicolet», США). Спектры ИК-поглощения получены при следующих технических характеристиках: спектральный диапазон в области $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$, разрешение 0.5 см^{-1} .

2.5.5 Оже спектроскопия

Оже спектроскопия – область электронной спектроскопии, в основе которой лежат измерение энергии и интенсивностей токов оже-электронов, а также анализ формы линий спектров оже-электронов, эмитированных атомами, молекулами и твёрдыми телами.

Анализ элементного состава поверхностных слоев и исследование профилей концентрации элементов по глубине в покрытиях проводился Оже спектроскопией на приборе Шхуна-2 (НПО Электрон, Россия). Технические характеристики спектрометра: разрешение по глубине – $0.5\text{-}1.0\text{ нм}$, чувствительность – $0.1\text{-}0.5\text{ ат.}\%$, чувствительность по поверхностной концентрации, $10^{12}\text{-}10^{13}\text{ ат/см}^2$.

2.5.6 Смачиваемость поверхности

Для измерения угла смачивания образцов использовали специальное оборудование тензиометр KRUSS Advance (Германия). Каплю жидкости в объеме около ~ 2 мкл капали на поверхность материала и с помощью высокоскоростной камеры получали макроснимок капли на поверхности. С помощью математических расчетов на программе Advance, тензиометр помогает определить точный угол смачивания капель жидкости поверхности подложки. В качестве жидкости использовали дистиллированную воду. Измерения краевого угла смачивания поверхности КФ покрытия проводили спустя одну минуту после помещения капли жидкости.

2.5.7 Исследование адгезии методом царапания (scratch test)

Адгезия к подложке является одним из основных свойств покрытия. Было разработано несколько методов для оценки адгезии тонкого покрытия к подложке: тест на чувствительность к давлению, испытание на ускорение, испытание на ударную волну, испытание на растяжение (отрыв) и сдвиг, лазерное отслаивание, акустическая визуализация, метод царапания. Среди них были использованы испытание на отрыв и метод царапания для измерения адгезии тонких КФ покрытий к их подложкам [146, с. 59].

Метод царапания широко используется для измерения адгезии КФ тонких покрытий. Применение скретч-теста, в качестве метода измерения адгезии покрытия, было впервые упомянуто в начале 80-х Перри [148], Штейнманом и Хинтерманом [149] и Валли [150]. В настоящее время этот метод широко используется в индустрии покрытия, а также в лабораторных исследованиях.

Данный метод представляет собой сложную технику для оценки как адгезионных, так и когезионных свойств и трибологических характеристик тонких пленок. Во время испытания алмазный индентор движется по исследуемой поверхности с постоянной скоростью, как видно из рисунка 25. Накладываемая на индентор сила увеличивается либо поэтапно, либо непрерывно (линейное увеличение). Последний случай называется прогрессивным испытанием на потерю нагрузки или скачкообразным скретч-тестом [148, с. 170].

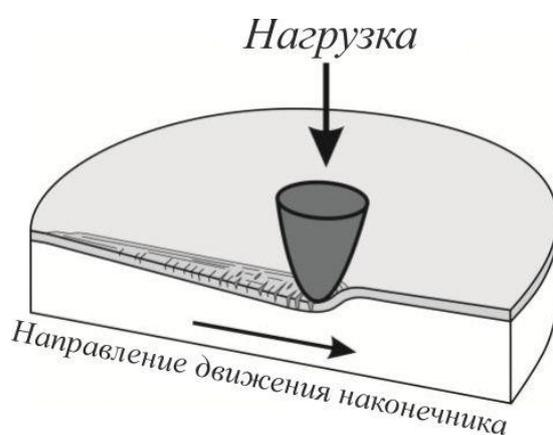


Рисунок 25 – Принцип испытания методом царапания (scratch test) [146]

Наиболее распространенным типом индентора является алмазный конический индентор Rockwell. Однако, острые инденторы, такие как Беркович или кубический угол, также используются в некоторых частных случаях [151].

Для определения механических и трибологических свойств адгезионно – трибологические испытания проводили на скретч-тестере REVETEST (CSM Instruments) со встроенным оптическим микроскопом и электронно-ионно сканирующим микроскопом Quanta 200 3D. Испытания на адгезию производили в лабораториях Томского Политехнического Университета (Россия) и Вроцловского Технологического Университета (Польша).

Параметры скретч-теста следующие: максимальная нагрузка – 2 Н и нарастающая от 0.9 до 25 Н в зависимости от выполняемой задачи, скорость изменения нормального нагружения на образец – 1 и 2 Н/мин, скорость перемещения индентора – 7 мм/мин, длина царапины – 7 мм, радиус кривизны алмазного наконечника – 20 мкм, частота дискретности сигнала – 60, акустическая эмиссия – 9.

Данным методом фиксировали регистрацию физических параметров при изменении приложенной нагрузки, момент адгезионного разрушения покрытия, резкое возрастание силы акустической эмиссии и коэффициента трения. В результате испытаний определяли минимальную критическую нагрузку, которая приводила к разрушению покрытия.

Выводы по результатам раздела 2

Таким образом, во втором разделе настоящей диссертационной работы обоснован выбор материалов мишени и подложки, в частности:

- в качестве материала подложек был выбран наиболее часто используемый в медицинской отрасли технически чистый титан марки VT1-0;
- в качестве исходного сырья для приготовления мишени был использован чистый порошок ГА (Sigma Aldrich).

Также, подробно представлены параметры анализа основных методов исследования. Макроскопические исследования были сделаны методами РЭМ и АСМ. Для определения элементного состава и морфологии покрытий использовался электронный микроскоп JEOL JXA-8230. Для получения топографии поверхности использовался атомно-силовой микроскоп AFM PSIA XE-100. Спектроскопические исследования проводились методами РФА, ИК и Оже спектроскопии на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker, ИК-Фурье спектрометре Avatar-370 CsI и приборе Шхуна-2. Для измерения угла смачивания образцов использовали специальное оборудование тензиометр KRUSS Advance. Адгезионно-трибологические испытания проводили на скретч-тестере REVETEST CSM Instruments.

В следующем разделе 3 диссертационной работы охарактеризованы структуры и свойства КФ покрытий, которые сформированны на поверхности подложек из титана при различных условиях ВЧМР гидроксипатитовой мишени. Описано влияние термической обработки на морфологию, топографию, фазовый состав и адгезию КФ покрытий к подложке.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ, СТРУКТУРЫ И АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

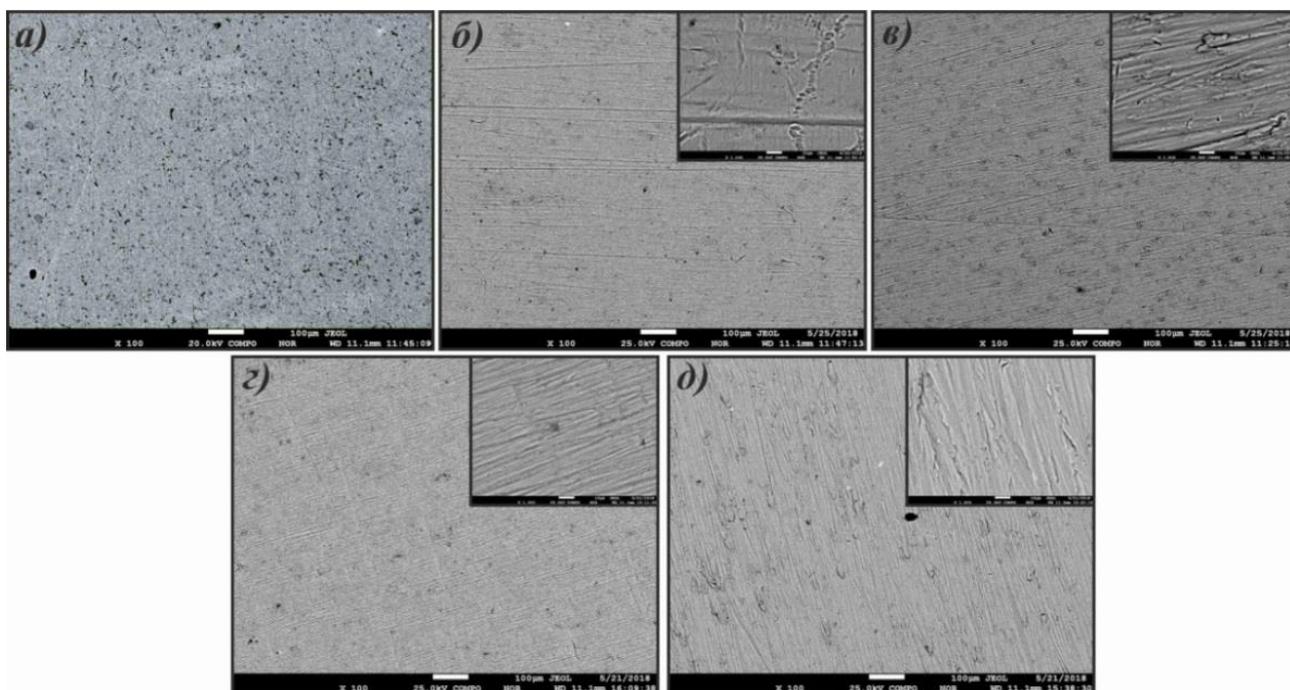
3.1 Исследование влияния технологических параметров на формирование КФ покрытий и поиск оптимальных режимов

Морфология покрытий

Форма и геометрические размеры медицинских изделий могут оказывать влияние на биологические свойства изделий. Это может касаться и поверхности имплантата (изменение микро топографии поверхности, толщина и форма, и др.) [152]. Таким образом, покрытие на поверхности имплантата должно быть равномерным, однородным, без пор, трещин, отслаиваний и пузырей.

Морфология покрытий является одной из характеристик, влияющей на адгезию биологических клеток к поверхности имплантата. Поверхность имплантата для остеосинтеза должна быть без посторонних включений и должна обладать достаточной шероховатостью [147, с. 337, 153].

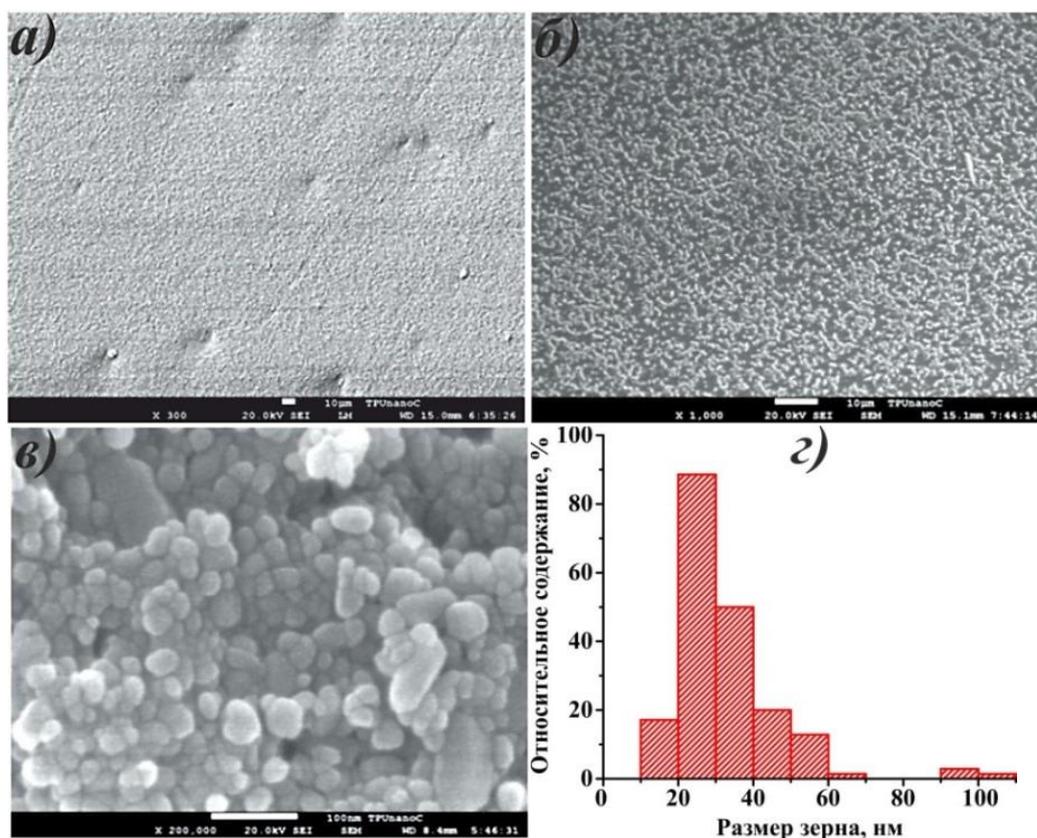
На рисунке 26 показана поверхность образцов, покрытых КФ соединениями после ВЧМР в исследуемом диапазоне мощности плазмы. Поверхность покрытий, является однородной, равномерной, плотной, не содержит видимых дефектов, пузырей и сколов, нанесенное покрытие повторяет рельеф поверхности подложки титана. Во всех экспериментальных режимах микроструктура покрытий имеет аналогичный вид с микронеровностями [154].



а) – 100; б) – 200; в) – 250; г) – 300; д) – 350

Рисунок 26 – Влияние мощности разряда (Вт) плазмы при напылении на структуру КФ пленки, осажденной на поверхности титана

На рисунке 27 представлены РЭМ изображения КФ покрытия, сформированного в среде аргона при 200 Вт, при продолжительности напыления 3 часа. Как видно, покрытие однородное, повторяет форму подложки, не имеет видимых дефектов. При больших увеличениях наблюдаются кальций-фосфатные зерна, размер которых составляет порядка от 20 до 300 нм. Структура, представленная на рисунках 27 а), б), в), характеризует поверхность образца при постепенном увеличении разрешения.

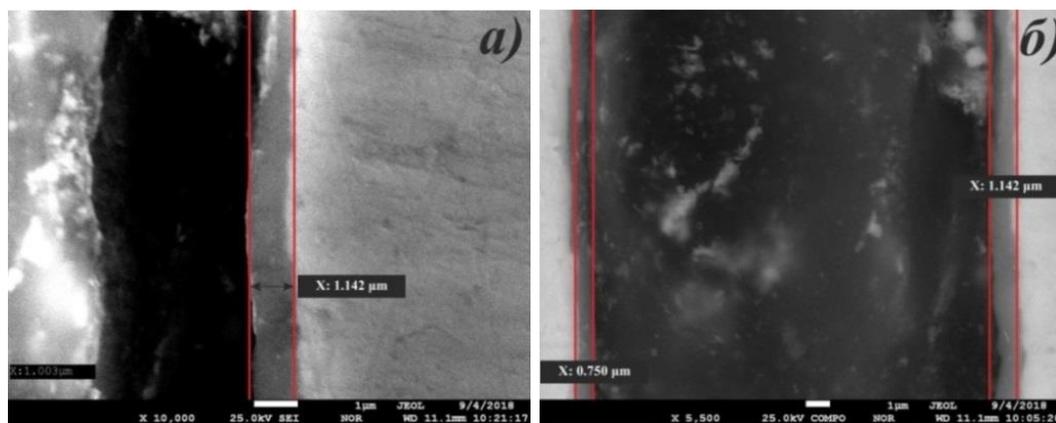


а) – x100, б) – x1000, в) – x 200000, г) – гистограмма распределения размера частиц

Рисунок 27 – СЭМ изображения поверхности КФ покрытия при разных увеличениях, сформированного при 200 Вт, 3 часа

На рисунке 28 представлены результаты измерения толщины осажденных покрытий. Как видно из рисунка 28а, толщина пленки, сформированной при мощности 300 Вт в течение двух часов составляет 1.142 мкм. На рисунке 28б показано поперечное сечение КФ пленок, нанесенных в течении 2 часов при 300 и 200 Вт с двух сторон на титановую подложку, их ширина составляет 1.142 мкм и 0.75 мкм, соответственно.

На рисунке 29 приведен график зависимости толщины и скорости осаждения покрытия от мощности разряда плазмы при продолжительности напыления 1 и 2 часа.



а) – 300 Вт, б) – 300 и 200 Вт

Рисунок 28 – РЭМ микрофотографии толщины сформированных КФ покрытий в поперечном сечении, при продолжительности напыления 2 часа

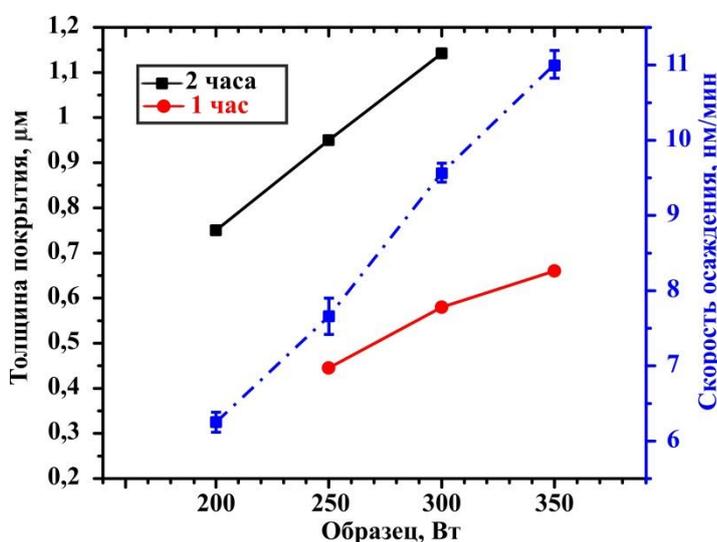


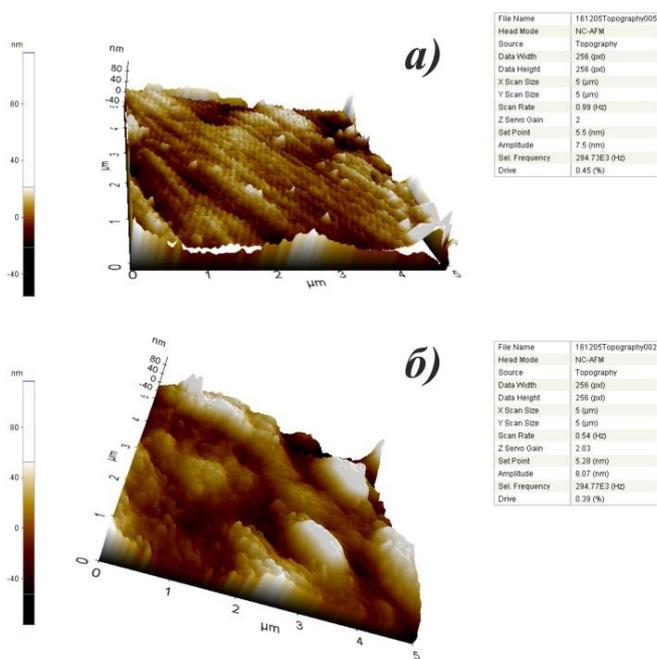
Рисунок 29 – Кривая зависимости толщины и скорости осаждения покрытия от мощности плазмы при разной продолжительности напыления

В целом, полученные данные показывают, что изменение параметров режимов приводит к изменениям толщины покрытия и морфологии его поверхности. Судя по СЭМ, полученные КФ покрытия имеют кальций-фосфатные зерна сферической формы. Было обнаружено, что образования островкового типа являются типичными поверхностными элементами пленок (рисунок 27в).

Топография поверхности

В процессе выполнения измерений топографии поверхности КФ покрытий был использован метод АСМ, который является корректным методом при определении рельефа поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного. Метод АСМ можно эффективно использовать при изучении рельефа поверхности КФ покрытий.

На представленном АСМ изображении (рисунок 30) показана топография поверхности покрытий, полученных при мощности плазмы 100 (а) и 200 Вт (б). Размер сканирования области покрытия составляет 5x5 мкм, высота неровностей достигает 30-50 нм. С использованием АСМ при высоких увеличениях определено, что в структуре покрытия образуются отдельные кальций-фосфатные зерна размером 20-300 нм, что коррелирует с РЭМ изображениями.



а) – 100 Вт, (3 часа) б) – 200 Вт, (3 часа)

Рисунок 30 – Топография поверхности КФ покрытий, сформированных на титановой подложке

Элементный состав покрытий

Одной из важных характеристик КФ покрытий является соотношение кальция к фосфору Ca/P, которое определяет биологическую совместимость материала (для биологического ГА Ca/P $\approx 1.5 \div 1.8$). Элементный состав всех образцов был определен с помощью оже-электронной спектроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА). Элементный анализ позволяет сделать сравнительный анализ концентрации элементов, составляющих КФ покрытие, и вычислить соотношение Ca/P.

Результаты анализа материала чистого порошка ГА (Sigma Aldrich) и полученных КФ покрытий на титане, сформированных при различных режимах, представлены в таблице 6. Из сравнительного анализа КФ покрытий можно отметить, что наиболее близкими к соотношению Ca/P (ГА $\approx 1.5 \div 1.8$) являются образцы, сформированные при мощностях плазмы 200, 250 Вт (рисунок 31). Снижение концентрации фосфора с увеличением толщины КФ пленки связано с повышением температуры в процессе напыления (с

увеличением мощности магнетронного распыления повышается плотность и температура плазмы), в результате чего фосфор улетучивается в откачную систему установки, что также определено в работе [155].

Таблица 6 – Состав кальций-фосфатных покрытий, определенный микронзондовым анализом, и его соответствие составу синтетического гидроксиапатита

Элемент	Концентрация элементов, атом%					
	Синтетический ГА	КФ покрытие, полученное при различных мощностях, Вт				
		100	200	250	300	350
Ca	39.6	1.41	4.71	8.17	5.93	7.63
P	18.5	0.25	2.91	4.67	3.14	3.92
O	41.9	53.45	57.72	61.88	58.14	58.75
Ca/P	1.67	5.64	1.61	1.74	1.88	1.9
Ti	–	44.69	34.66	25.28	32.55	29.53
Fe	–	–	–	–	0.24	0.18
Zr	–	0.19	–	–	–	–

ЭДРА, выполненный на поверхности КФ покрытия, демонстрирует спектры Ca, P, O, Ti. Появление спектров титана объясняется возбуждением титановой подложки электронным пучком ввиду малой толщины покрытия и малой величиной атомного номера Ca, P, O. Это позволяет заключить, что пленки, полученные при ВЧМР, состоят из Ca, P и O, что подтверждает формирование кальций-фосфатного слоя на поверхности подложки. Элементное картирование по поверхности покрытия обнаруживает флуктуацию концентрации, что объясняется неоднородностью его толщины, вследствие формирования "островков".

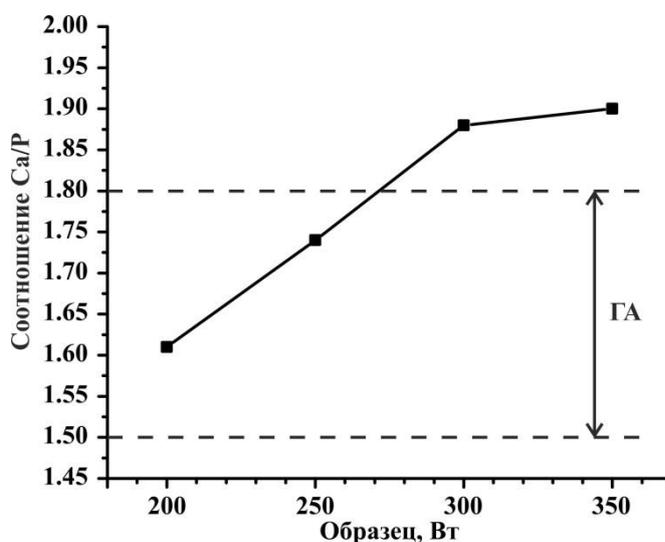
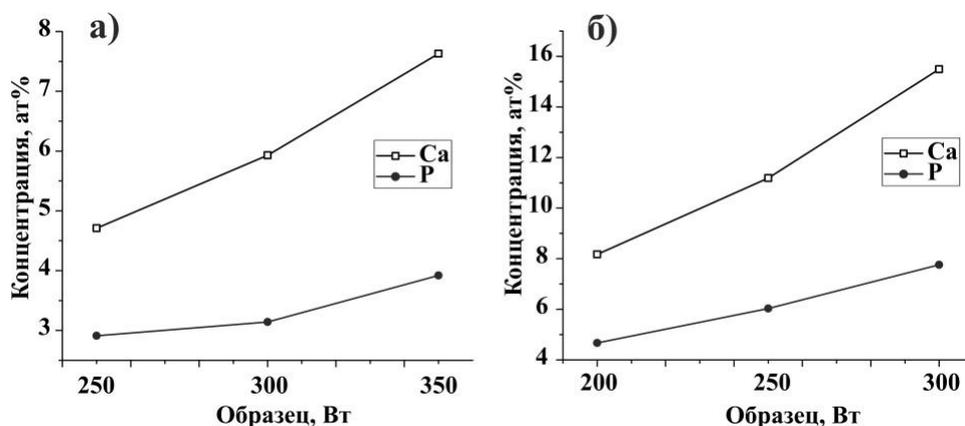


Рисунок 31 – Влияние мощности плазмы на соотношение Ca/P

Доля Ti меньше там, где больше концентрация Ca, P, O и где больше мощность разряда плазмы в атмосфере аргона. Так, при мощности разряда 100 Вт содержание основных элементов составляло Ti – 44.69 %; Ca – 1.41 %; P – 0.25 %, соответственно, при мощности разряда 350 Вт содержание основных элементов составляло Ti – 29.53 %; Ca – 7.63 %; P – 3.92 %. Связь мощности распыления и доли титана в элементном анализе объясняется увеличением толщины осаждаемых пленок с повышением мощности, что уменьшает степень возбуждения подложки при проведении ЭДРА. В осажденном слое всех образцов обнаружено содержание кислорода большее в сравнении с ГА. Это может свидетельствовать об окислении титана в процессе распыления.

Зависимость концентрации элементов в осажденных покрытиях от параметров напыления показана в виде графика на рисунке 32. Как следует из результатов анализа, с увеличением мощности плазмы концентрация основных элементов Ca и P увеличивается линейно. Это объясняется тем, что повышение мощности, подаваемой на магнетрон, приводит в свою очередь к увеличению скорости роста КФ покрытий.



а) – время напыления 1 час, б) – 2 час

Рисунок 32 – Зависимость концентрации элементов в покрытиях от параметров напыления

Для детального анализа распределения концентрации элементов по глубине КФ покрытия была применена Оже электронная спектроскопия, в основе которой лежит измерение энергии и токов оже-электронов.

На оже-спектрах полученного КФ покрытия толщиной 0.7 мкм (рисунок 33) присутствуют основные структурные элементы распыляемой мишени из ГА: кальций, фосфор, кислород, а также элементы подложки – титан. Из рисунка видно, что элементы равномерно распределяются по глубине покрытия и полностью закрывают подложку. В области соприкосновения пленки с поверхностью образца происходит перемешивание элементов покрытия и подложки, что говорит об образовании химических связей покрытия с подложкой, что в свою очередь свидетельствует о хорошей адгезии, как описано в нашей работе [156].

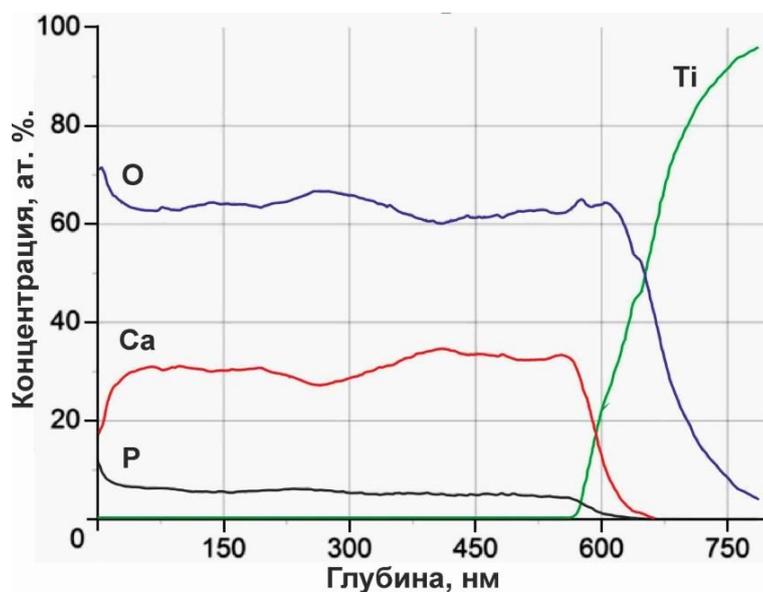


Рисунок 33 – Распределение элементов по сечению КФ покрытия, сформированного при 200 Вт в течении 80 мин (толщина 0.7 мкм)

Структура и фазовый состав КФ покрытий

РФА является мощным инструментом для характеристики КФ покрытий. В дополнение к распознаванию фаз, его можно использовать для оценки напряжения в покрытии. При выборе подходящей геометрии, РФА может быть выполнен даже на покрытиях толщиной менее 0.1 мм [146, с. 35].

На дифрактограммах присутствуют рефлексы при 25.890 (002), 34.050 (202), 49.470 (213), соответствующие гидроксиапатиту (карта JCPDS # 09-0432), Ti (200), (101) (карта JCPDS # 44-1294), оксиду кальция (220) (карта JCPDS # 77-2376) и оксиду титана (213) (карта JCPDS # 21-1272) (рисунок 34).

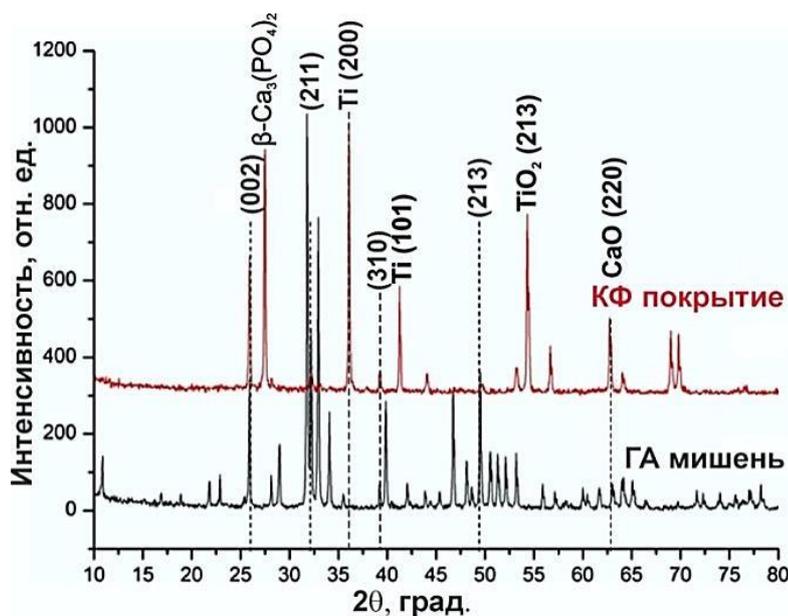


Рисунок 34 – Рентгеновские дифрактограммы ГА мишени и КФ покрытия (толщина 1.6 мкм), сформированного в атмосфере аргона

Рентгенограмма ГА мишени и полученного покрытия, показывает наличие пиков $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, бета-ТКФ, СаО и титана. Дифракционные линии, соответствующие ГА, смещаются в сторону больших углов, а величина межплоскостного расстояния уменьшается, что свидетельствует, по-видимому, о процессе их взаимодействия с образованием трикальцийфосфата и оксида титана, как описано в [156, с. 37].

На рисунке 35 в образце, полученном при мощности 300 Вт присутствуют фазы, соответствующие $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}$, СаО, Тi (рисунок 35). Содержание фаз по процентам составляет (%) $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}$ – 16, СаО – 27, Тi – 57.

Таким образом, в результате использования метода ВЧМР, на поверхности получены кристаллические КФ покрытия близкие по фазовому составу к ГА, а также соединения кальций-фосфата, оксида кальция и оксида титана.

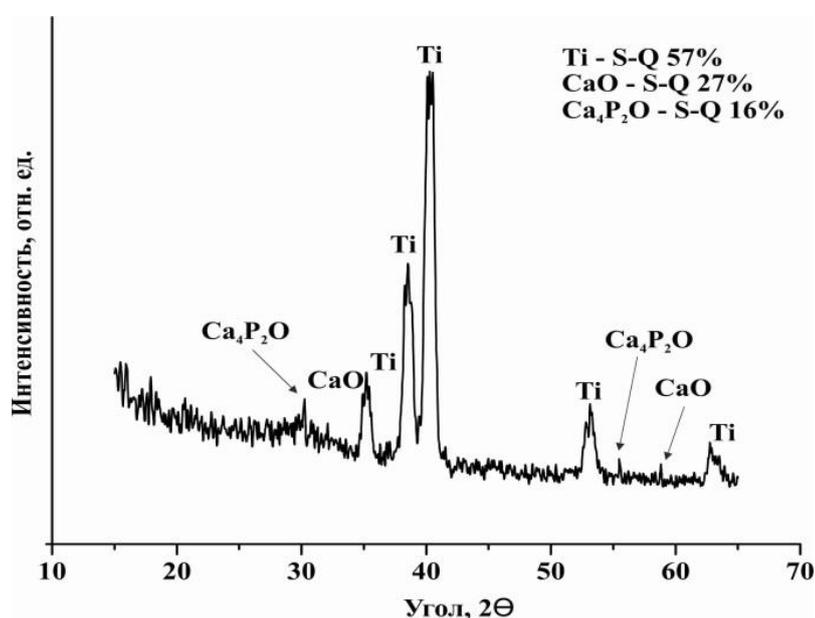


Рисунок 35 – Рентгеновские дифрактограммы КФ покрытия, полученного при мощности плазмы 300 Вт, 1 час

ИК-спектры поглощения покрытий, снятые в диапазоне $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$, показывают присутствие в покрытиях молекулярных связей, типичных для ГА. На рисунке 36 представлены ИК-спектры ГА мишени и КФ покрытий (200 Вт, 3 часа), сформированных методом ВЧМР на подложке титана марки ВТ1-0.

Проведено сравнение ИК спектров мишени и покрытия. Оба спектра характеризуются наличием полос ОН-групп: О-Н валентных колебаний в области $3570...3730 \text{ см}^{-1}$ и при $3000...3600 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний OH^- групп, участвующих в водородной связи; наличием интенсивных полос поглощения в области $1030...1140$ и $930...990 \text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным антисимметричным и симметричным колебаниям связей Р-О в фосфатной группе, соответственно. Полосы в области $520...660$ и $410...490 \text{ см}^{-1}$ отвечают деформационным антисимметричным и симметричным колебаниям связей Р-О

в фосфатной группе [154, с. 275]. Спектры биологического и синтезированного ГА, в основном, идентичны, за исключением того, что в спектре биологического ГА присутствуют характеристические интенсивные полосы в областях 1370...1515 и 852...880 см^{-1} , соответствующие модам колебаний карбонатных групп ν_3 и ν_2 , соответственно. Наличие карбонат – иона в структуре ГА свойственно биологическому ГА, составляющему костные ткани организма.

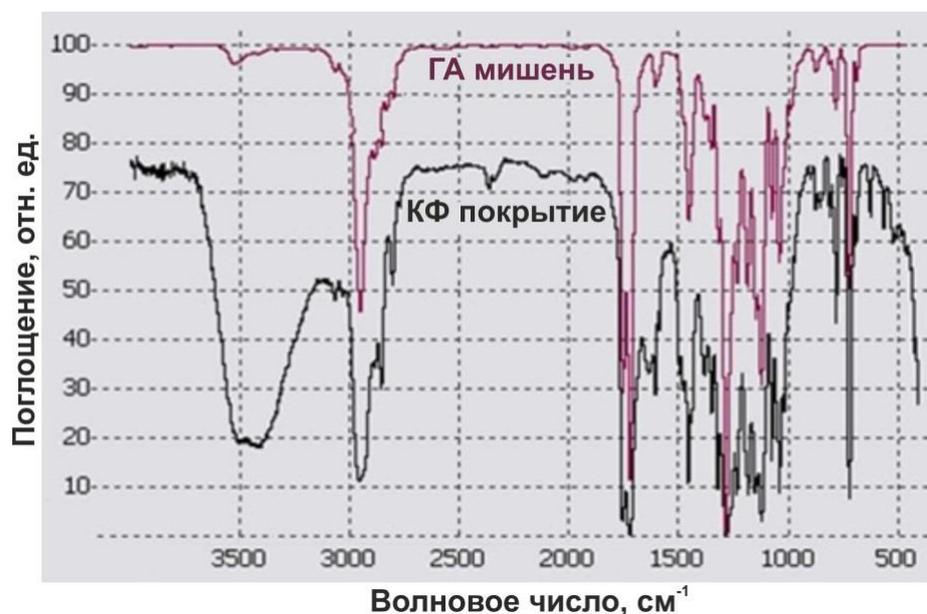


Рисунок 36 – Инфракрасные спектры ГА мишени и КФ покрытий, сформированных в среде аргона в условиях распыления при 200 Вт

При сопоставлении спектров всех проб на рисунке 37 наблюдается варьирование значений волнового числа для максимума полосы поглощения валентных колебаний ν_{OH} - 3564, 3565, 3543.1 см^{-1} и увеличение интенсивности этой полосы, выраженное в единицах Кубелка-Мунк (КМ). По анализу поверхности металлических пластин методом инфракрасной спектроскопии установлено возможное присутствие в составе покрытия гидроксиапатита – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ и брушита – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Корреляция между интенсивностью полос поглощения валентных колебаний ν_{OH} и характеристических колебаний полиэдров $[\text{PO}_4]^{3-}$ может быть использована для ранжирования образцов по толщине слоя покрытий. Тот факт, что значение максимума полосы поглощения валентных колебаний ν_{OH} определяется фазовым составом покрытия, может быть использован для контроля качества покрытия в процессе напыления.

По ИК-спектрам поглощения можно сделать вывод, что в напыленных покрытиях существуют молекулярные связи, типичные для ГА (рисунки 36-37). В то же время, параметры спектральных линий в покрытии отличаются от соответствующих параметров ГА, что вызвано изменением в окружении ионов

PO_4^{3-} в составе элементарной ячейки и ориентации кристаллитов в составе покрытия, что отмечается в работах [157, 158].

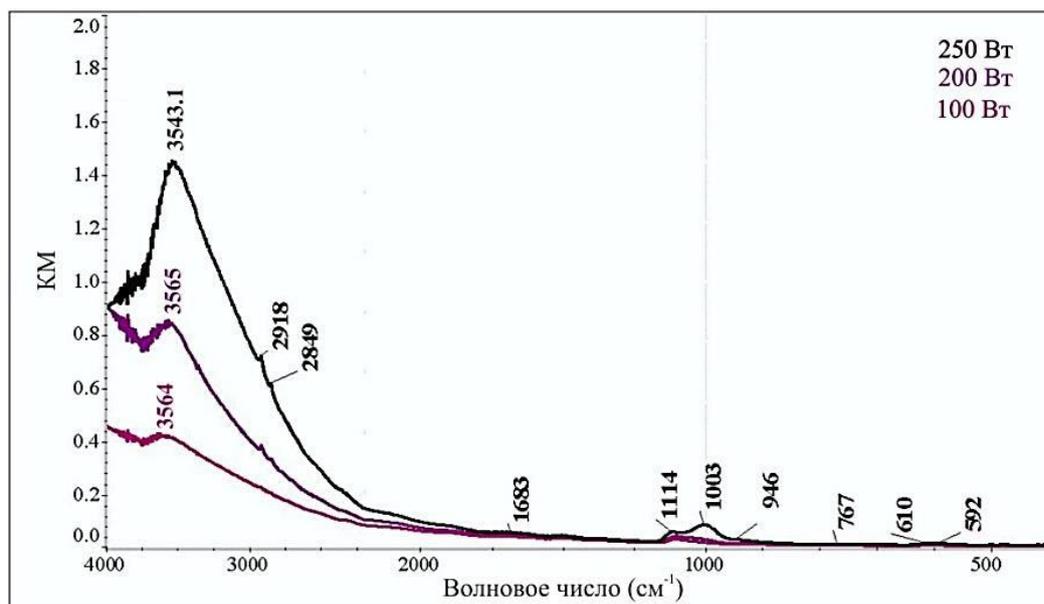


Рисунок 37 – ИК спектры поглощения сформированных ГА покрытий

Исходя из выше изложенных результатов, по элементному, химическому и фазовому составу можно судить о присутствии различных химических соединений в КФ покрытиях, формируемых при различных мощностях. Таким образом, оптимальными параметрами для формирования кальций-фосфатных покрытий являются 200 и 250 Вт со значением соотношения Са/Р в интервале 1.67 ± 0.7 , так как, при этих значениях образуется соединение наиболее близкое к фазе ГА. Следовательно, следует ожидать, что нанесение таких покрытий обеспечит высокую остеоинтеграцию поверхности имплантата с костной тканью.

Смачиваемость поверхности КФ покрытий

Адсорбция биомолекул на поверхности биосовместимых материалов происходит на поверхности фазового раздела, при этом молекулы вещества, находящегося в жидкой фазе, реагируют с поверхностью твёрдого тела. Такой физико-химический процесс называется гетерогенным катализом [159]. При отсутствии катализа дальнейшая адгезия остеогенных клеток и остеобластов, а также физико-химическая связь остеоида и минерализованного костного матрикса с поверхностью имплантата будет невозможной [160].

Энергетические затраты при адсорбции зависят от краевого угла между поверхностью материала и мениском в точках их пересечения. При этом прослеживается следующая закономерность: чем ниже краевой угол, тем меньше энергетические затраты на адгезию и лучше изначальные условия для адгезии биомолекул. Значения краевого угла являются характерной особенностью материала. Минимальный краевой угол смачивания поверхности имплантата имеет огромное значение и среди материалов имплантата краевой

угол титана меньше, чем у остальных. Для биологической совместимости угол смачивания должен составлять менее 30-40° [155, с. 85].

Оптические снимки растекания капли воды на поверхности подложек титана с КФ покрытиями, сформированными при различных параметрах напыления, представлены на рисунке 38. Из анализа полученных экспериментальных материалов было определено, что образцы имеют краевой угол смачивания от 58 до 85°. Наименьший угол смачивания водой - 58.9° был выявлен для КФ покрытия, полученного при мощности плазмы 300 Вт при продолжительности распыления 2 часа. Это объясняется увеличением шероховатости покрытия и как следствие повышением свободной энергии поверхности, что улучшает его гидрофильные свойства. Данный образец является оптимальным для адсорбции биологических молекул.

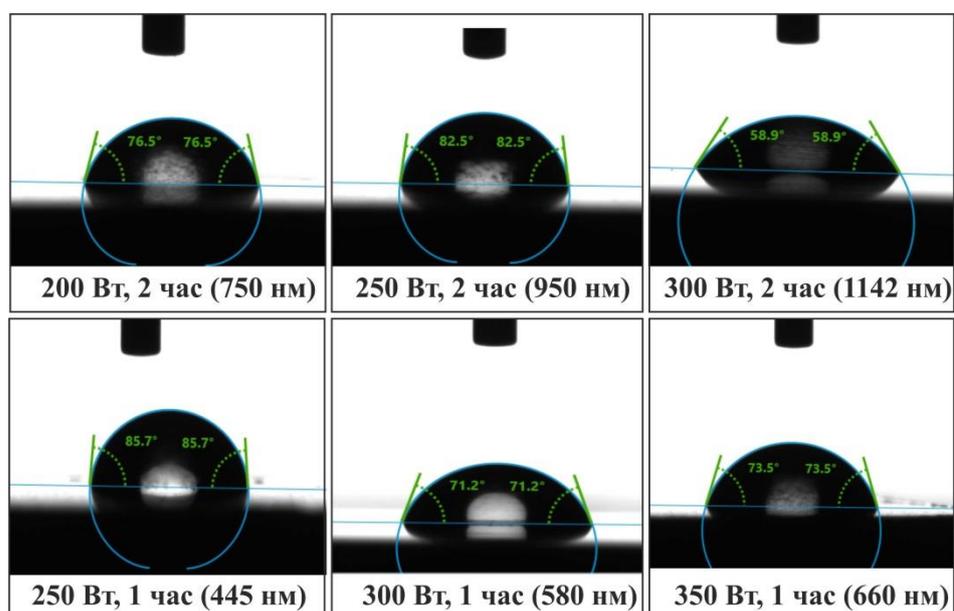


Рисунок 38 – Смачиваемость водой поверхности КФ покрытий, сформированных при различных параметрах напыления

По результатам исследования установлено, что оптимальными режимами для формирования КФ покрытий на титане ВТ1-0 методом ВЧМР являются: мощности разряда плазмы 200, 250, 300 Вт, рабочее давление 0.1 Па, время напыления 1 и 2 часа. При указанных режимах осаждались КФ покрытия близкие по структуре, элементному и фазовому составу к гидроксиапатиту.

3.2 Исследование адгезионных свойств КФ покрытий

Одной из важнейших характеристик биосовместимых покрытий является их прочность. Для оценки прочности сцепления покрытий и их физико-механических свойств используют метод склерометрии (scratch test) [161]. Метод скретч-теста является простым, полуколичественным методом, который может быть использован для измерения адгезионной прочности различных систем подложки-покрытия. Он заключается в приложении нормальной

нагрузки на поверхность образца через индентор, который перемещается по поверхности образца с постоянной скоростью [150, с. 2411].

Установлено, что метод скретч-тестирования позволяет качественно оценить относительную адгезию кальций-фосфатных покрытий и уровень допустимых напряжений в нем. Анализ сигналов акустической эмиссии позволяет оценивать уровень деградации этих покрытий и потери защитных функций [162, 163].

Использовались следующие режимы напыления покрытий: рабочее давление в камере после напуска аргона 0.1 Па, расстояние между мишенью и подложкой 40 мм, время нанесения покрытий в зависимости от необходимой толщины составляло 10, 80, 190 мин, мощность плазмы 200 Вт.

Адгезия полученных КФ покрытий измерялась методом склерометрии. Параметры скретч-теста составили: максимальная нагрузка – 2 Н, скорость изменения нормального нагружения на образец – 2 Н/мин, скорость перемещения индентора – 7 мм/мин, длина царапины – 7 мм, радиус кривизны наконечника – 20 мкм.

Адгезионные свойства измерялись на покрытиях толщиной 0.09 мкм, 0.72 мкм и 1.6 мкм. На рисунках 39-42 представлены данные измерений акустической эмиссии (АЭ) и коэффициента сопротивления (КС), полученных в процессе скретч-теста поверхности. По изменению кривых зависимости КС и АЭ от нагрузки на индентор фиксировались критические значения, которые характеризуют пластическое вдавливание индентора в подложку с отслаиванием покрытия. Эти результаты контролировались с помощью встроенного оптического микроскопа прибора Revetest.

На рисунке 39 представлены зависимости изменения КС и сигнала АЭ, возникающие при вдавливании индентора в покрытие. Параметры представленного образца: время напыления ГА – 10 мин., толщина сформированного покрытия – 0.09 мкм. Разрушение КФ покрытия начинается при силе нагружения индентора 0.27 Н, как показано на рисунке 39а. При этом происходит резкое возрастание, как АЭ, так и КС, что подтверждает начало процесса деструкции покрытия. Микрофотографии покрытия показывают следы царапин при силе нагружения индентора 0.08 Н и 0.27 Н (рисунок 39б, в).

На рисунке 40 представлены зависимости КС и АЭ одного из трёх проведенных скретч-тестов для образца с толщиной покрытия 0.72 мкм (время напыления 80 мин.). Наличие незначительных изменений амплитуды АЭ обусловлено параметрами шероховатости поверхности. По мере увеличения силы нагружения происходит деструкция покрытия, но при дальнейшем перемещении индентора отсутствуют видимые признаки разрушения покрытия, как в зоне царапания, так и по ее краям (рисунок 40). Это говорит о большой когезионной и адгезионной прочности КФ покрытий, сформированных методом ВЧМР. Разрушение участка покрытия КФ при нагрузке 0.85 Н показано на микрофотографии (рисунок 40б). Однако, рисунок 40в подтверждает, что отдельные области покрытия на титане обладают высокой адгезией.

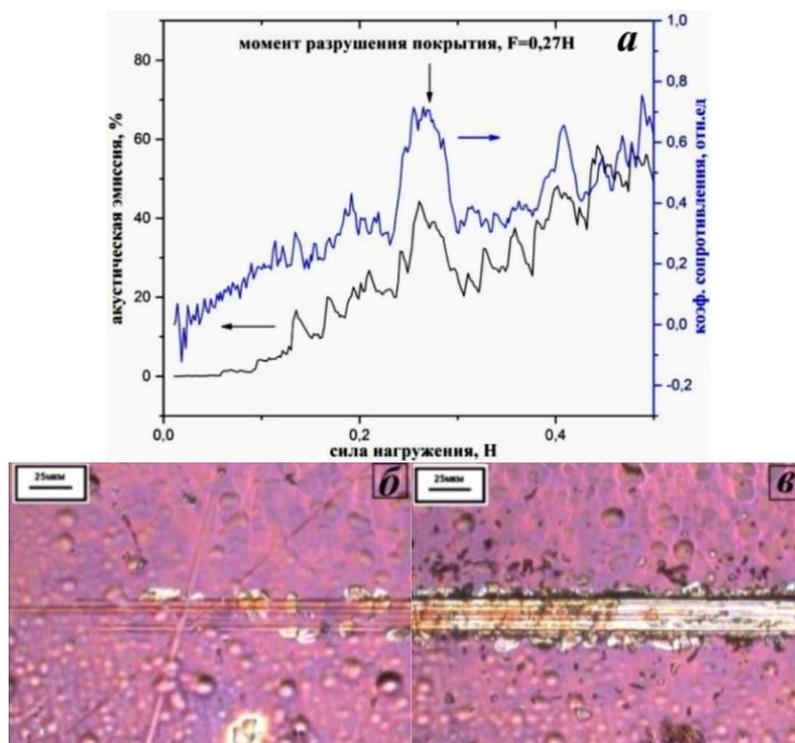


Рисунок 39 – Изменение КС и сигнала АЭ при увеличении приложенной нагрузки для КФ покрытий (а) и микрофотографии поверхности при нагрузке $F=0.08\text{Н}$ (б) и $F=0.27\text{Н}$ (в)

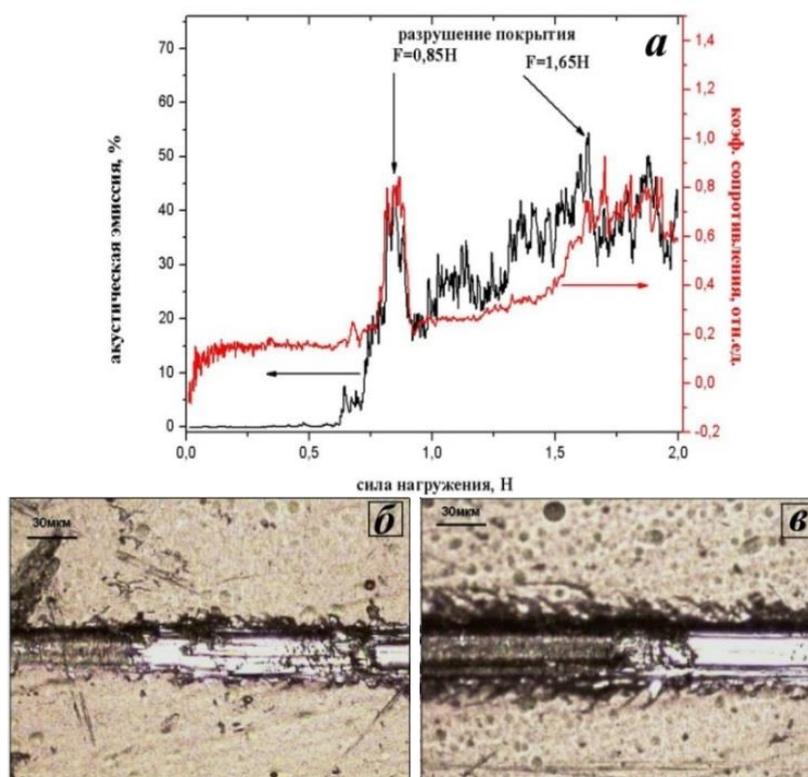


Рисунок 40 – Изменение КС, сигнала АЭ (а) при увеличении приложенной нагрузки для КФ покрытий и микрофотографии поверхности при нагрузке $F=0.85\text{ Н}$ (б) и $F=1.65\text{ Н}$ (в)

Для анализа адгезионных свойств поверхности КФ покрытия проводились скретч-тесты на разных его участках. Необходимо отметить, что одна из трёх царапин, сделанная на КФ покрытии толщиной 0.72 мкм, так и не привела к разрушению покрытия при нагрузке 2 Н. На микрофотографии царапины заметен деформационный фронт в виде волн идущих впереди иглы. При максимальной нагрузке 2 Н в конце царапины наблюдаются “навалы”, что свидетельствует о высокой пластичности покрытия (рисунок 41в) [161, с. 38]. Отсутствуют вспучивания поверхности вблизи царапины, что говорит о высоком значении адгезии. Из представленных данных на графике зависимостей АЭ и КС (рисунки 41а и б) от силы нагружения определено, что нагрузка в 1.8 Н соответствует началу разрушения поверхности. Кроме того, скретч-тест показал, что дальнейшее нагружение не привело к разрушению покрытия, что хорошо видно на микрофотографии (рисунок 41в). Такая высокая адгезионная прочность достигается благодаря образованию химических связей между элементами покрытия и подложкой на границе раздела.

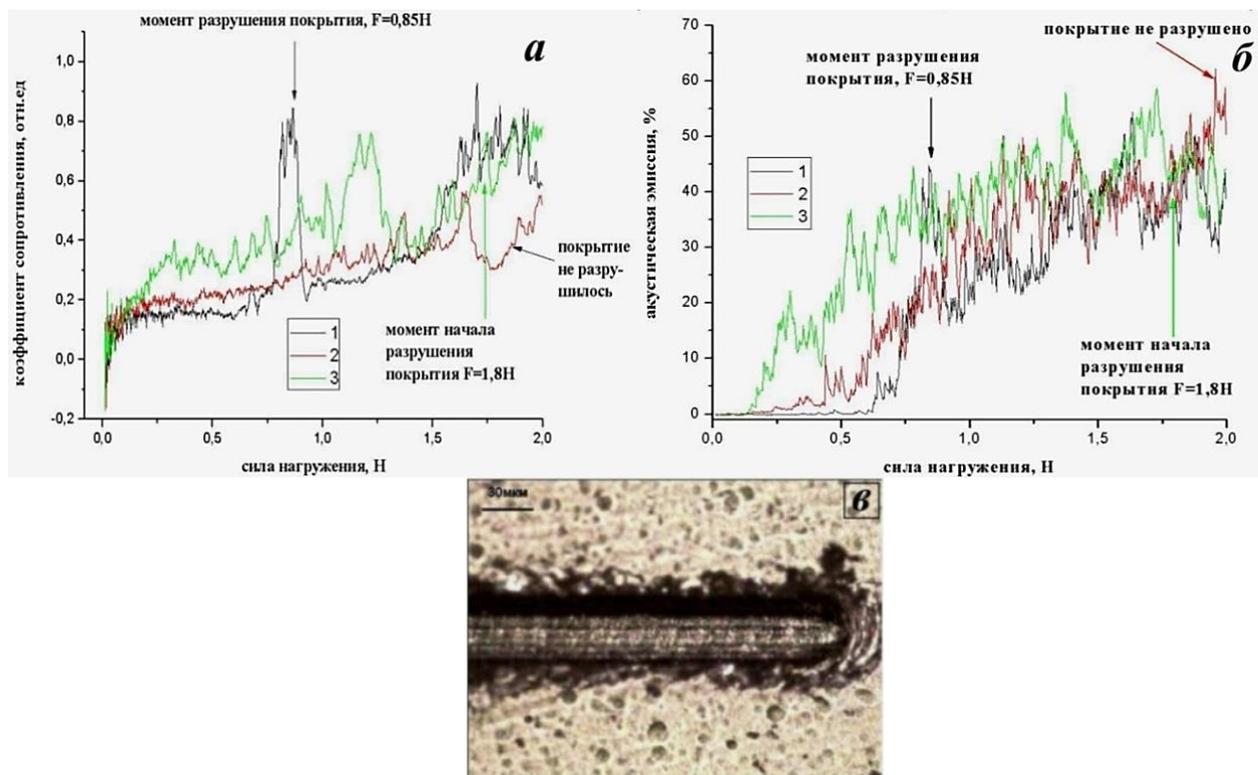


Рисунок 41 – Изменение КС, сигнала АЭ (а, б) при увеличении приложенной нагрузки на КФ покрытие и микрофотография поверхности при нагрузке $F=2$ Н (в)

В случае покрытия толщиной 1.6 мкм, характер повреждения покрытия значительно отличался от тонких покрытий КФ (0.72 и 0.09 мкм). Скретч-тест этого образца показал образование расколов и сколов вдоль царапания при нагрузке уже в 0.54 Н (рисунок 42б). Увеличение нагрузки приводит к

изменению КС и амплитуды АЭ (рисунок 42а). При силе нагружения в 0.81 Н индентор продавливает покрытие, что наблюдается на микрофотографии (рисунок 42б). Начало разрушения пленки зафиксировано при значении нагрузки в 0.81 Н (рисунок 42а). Анализ литературных данных показал, что прочность сцепления покрытий с толщиной до 1.6 мкм больше чем 40 МПа [164]. Причиной высокой прочности адгезии скорее всего является тонкий оксидный слой TiO_2 , который способствует образованию сильной ковалентной связи между подложкой и покрытием [165], что также хорошо коррелирует с данными рентгенофазового анализа (рисунок 34). Кроме того, это подтверждается тем, что даже при силе нагрузки на КФ-покрытие в 2 Н, не было выявлено разрушение.

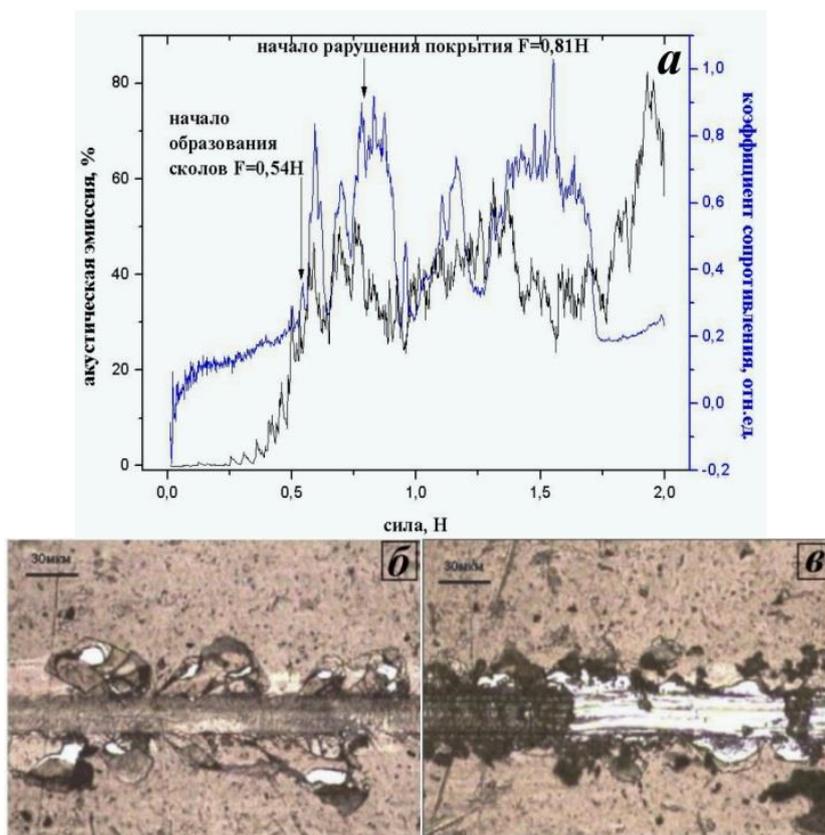


Рисунок 42 – Зависимости АЭ и КС (а) КФ покрытий толщиной 1.6 мкм и микрофотографии поверхности при нагрузке $F=0.54$ Н (б) и $F=0.81$ Н (в)

Таким образом, анализ экспериментальных результатов исследования структуры и адгезионных свойств КФ покрытий разной толщины 0.09 мкм, 0.72 мкм и 1.6 мкм показал, что с увеличением толщины кальций-фосфатных покрытий до 1.6 мкм происходит улучшение адгезионных свойств. Пленки с толщиной 0.72 и 1.6 мкм обладали достаточно прочной адгезией и когезионным сопротивлением, как отмечено в наших работах [156, с. 39, 166].

Далее, с целью определения адгезионных свойств в зависимости от мощности плазмы были получены КФ покрытия, сформированные при мощности разряда плазмы 200, 250, 300, 350 Вт с временем напыления 1 и 2

часа. Параметры напыления данных покрытий: рабочее давление в камере 0.1 Па, расстояние между мишенью и подложкой 68 мм.

Параметры скрэтч-теста составили: максимальная нагрузка – 10 Н, скорость изменения нормального нагружения на образец – 1 Н/мин, скорость перемещения индентора – 0.5 мм/мин, длина царапины – 5 мм, радиус кривизны наконечника – 20 мкм.

Сначала исследовались КФ покрытия, полученные при времени напыления 1 час. На рисунке 43-45 приведены основные адгезионные характеристики КФ покрытий, полученных при мощности 250, 300, 350 Вт и оптические снимки царапин после теста склерометрии. Как видно из микрофотографий, покрытия, полученные при 250 и 300 Вт не демонстрирует разрушение и отслаивание покрытий вдоль царапины алмазного индентора (рисунок 43 и 44), что говорит о высокой адгезии покрытия к титановой основе.

Напротив, у образца, полученного при максимальной мощности 350 Вт (рисунок 45) местами наблюдается отслаивание КФ покрытия, которое сопровождается резким возрастанием акустической эмиссии на графике зависимости. КТ покрытий, полученных при 250 и 300 Вт, показывает низкие значения до 0.4, а для покрытие, сформированного 350 Вт - 0.8. По данному анализу адгезионных характеристик КФ покрытий, максимальное значение мощности плазмы не приводит к формированию высокоадгезионных КФ покрытий по сравнению с 250 и 300 Вт.

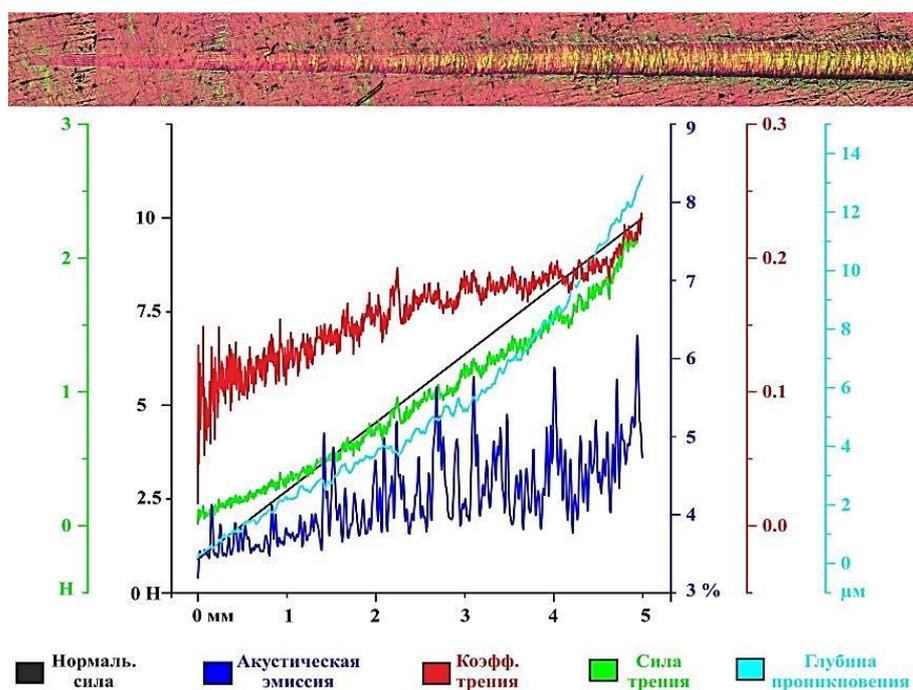


Рисунок 43 – Результаты скрэтч-теста КФ покрытий, полученных на титановой подложке при мощности распыления 250 Вт (1 час)

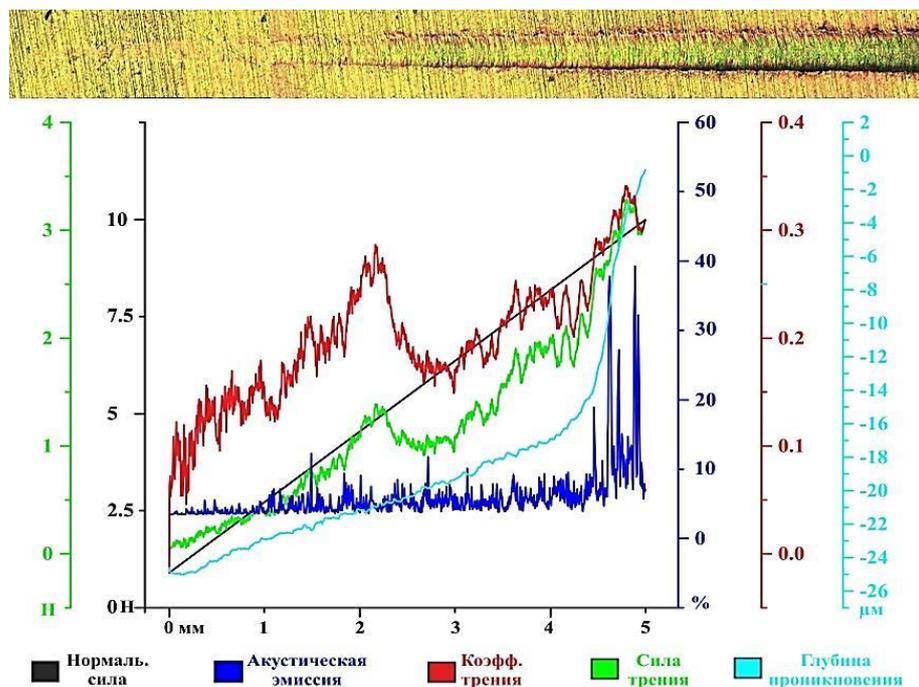


Рисунок 44 – Результаты скретч-теста КФ покрытий, полученных на титановой подложке при мощности распыления 300 Вт (1 час)

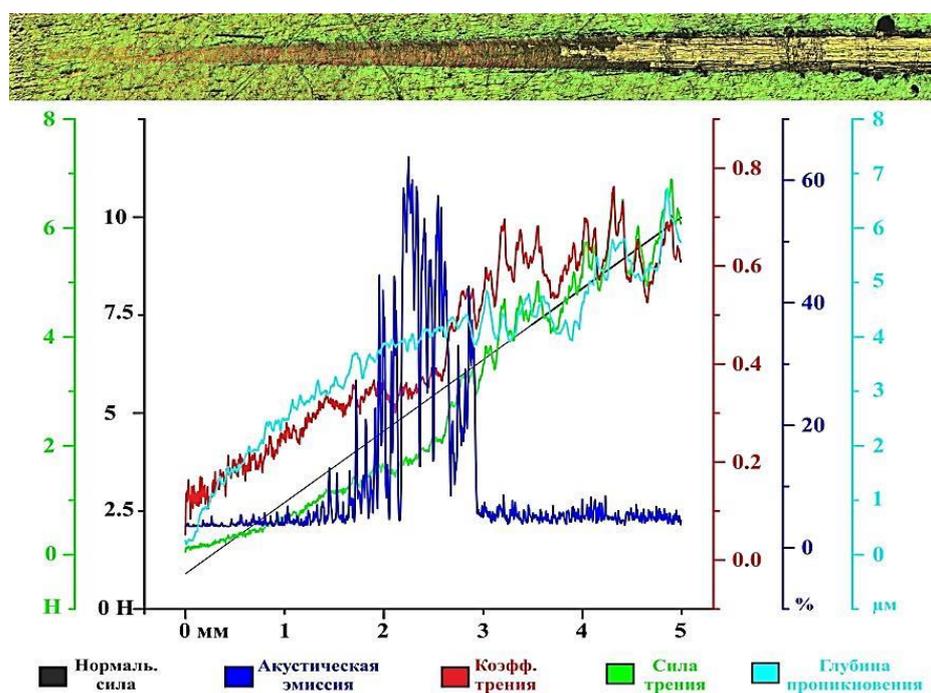


Рисунок 45 – Результаты скретч-теста КФ покрытий, полученных на титановой подложке при мощности распыления 350 Вт (1 час)

Далее были исследованы покрытия, сформированные при мощности плазмы 200, 250, 300 Вт (2 часа). На рисунках 46-48 представлены адгезионные характеристики КФ покрытий и оптические микрофотографии царапин. Все три образца показали высокие адгезионные прочностные сцепления, так как, по микрофотографиям можно заметить, что покрытие даже при максимальной

нагрузке 10 Н не разрушается. Глубина проникновения индентора варьировалась в пределах 8-14 мкм, это говорит о высокой твердости КФ покрытий. Образцы имели низкие значения коэффициента трения до 0.4.

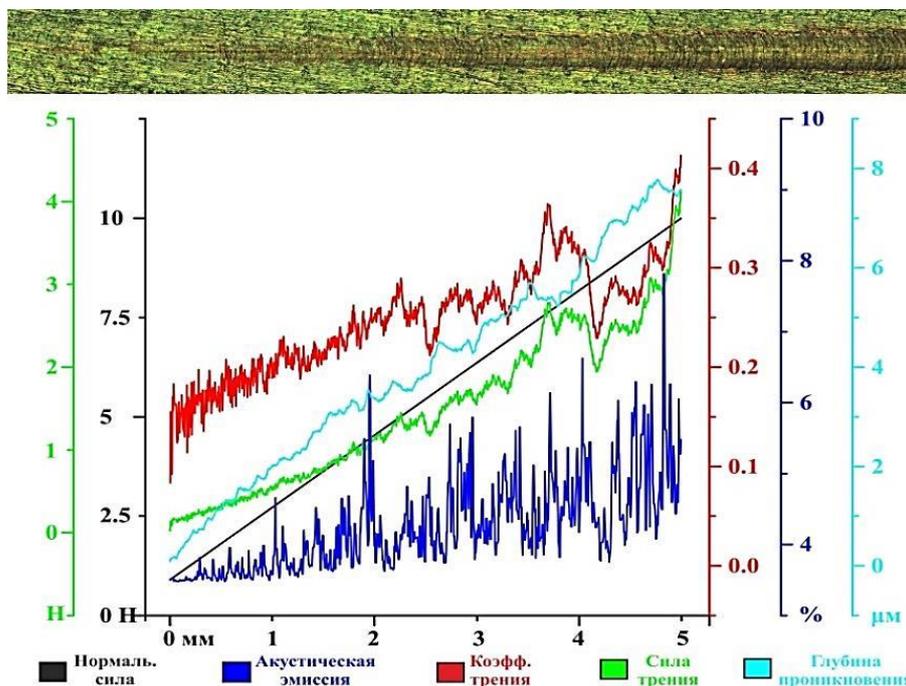


Рисунок 46 – Результаты скретч-теста КФ покрытий, полученных на титановой подложке при мощности распыления 200 Вт (2 часа)

На образце, полученном при 200 Вт (2 часа), при установленных нагрузках отрыв покрытия не наблюдается (рисунок 46). Однако, при увеличении нагрузки до максимальной, вблизи конца трека наблюдается наплыв материала, что говорит о его небольшой твердости. В случае с покрытием (рисунок 47), полученном при 250 Вт (2 часа) трещинообразование наблюдается уже на ранних стадиях нагружения. Изменение цвета в конце царапины связано с частичным отслоением покрытия и изменениями условий интерференции на тонких пленках. При увеличении мощности до 300 Вт (2 часа), картина меняется слабо, все также видны напряжения и трещины, однако, не наблюдается такого «выдавливания» материала (рисунок 48), формируется твердое покрытие, которое характеризуется минимальным дефектообразованием по длине царапины.

По результатам склерометрии можно отметить, что образцы, полученные при относительно высоких мощностях распыления до 300 Вт, имели высокую адгезию к подложке, что является следствием образования прочных химических связей между КФ покрытием и подложкой, и низкие КТ до 0.4. КТ были изучены в нашей работе [167], где было установлено, что КФ покрытие, осажденное при мощности плазмы 250 Вт, является более подходящим для улучшения трибологических характеристик титана. Наибольшей адгезионной прочностью обладают КФ покрытия, сформированные при мощности 250, 300

Вт и времени напыления 1 и 2 часа, для которых характерные признаки отслоения наблюдались в интервале нагрузки 15-25 Н. Можно сделать вывод о том, что происходит увеличение твердости покрытия и, возможно, увеличение адгезии к подложкам с увеличением мощности, реализуемой на магнетроне.

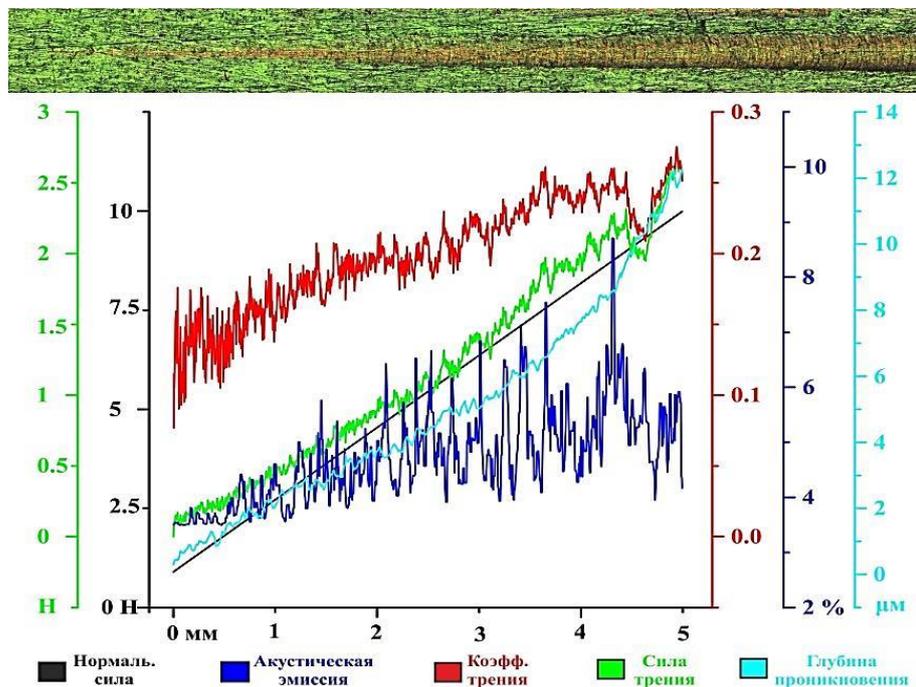


Рисунок 47 – Результаты скретч-теста КФ покрытий, полученных на титановой подложке при мощности распыления 250 Вт (2 часа)

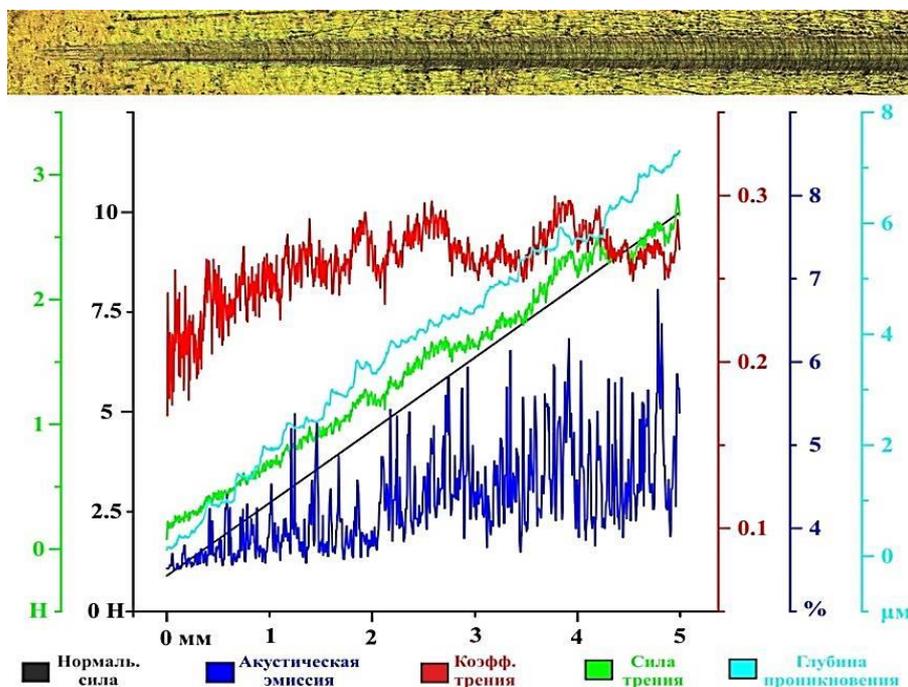


Рисунок 48 – Результаты скретч-теста КФ покрытий, полученных на титановой подложке при мощности распыления 300 Вт (2 часа)

Таким образом, адгезионные и трибологические испытания позволили определить адгезионную прочность, фрикционные и деформационные характеристики покрытия КФ на подложке титана. На основе измерения различных физических параметров в процессе адгезионных испытаний оценены процессы упругой и пластической деформации в системе покрытие/подложка, а также определены пороговые значения критической нагрузки. Полученные покрытия имели высокую адгезию к подложке, а также низкие коэффициенты трения, что делает их перспективными тонкопленочными материалами в медицине [156, с. 39, 166, с. 108].

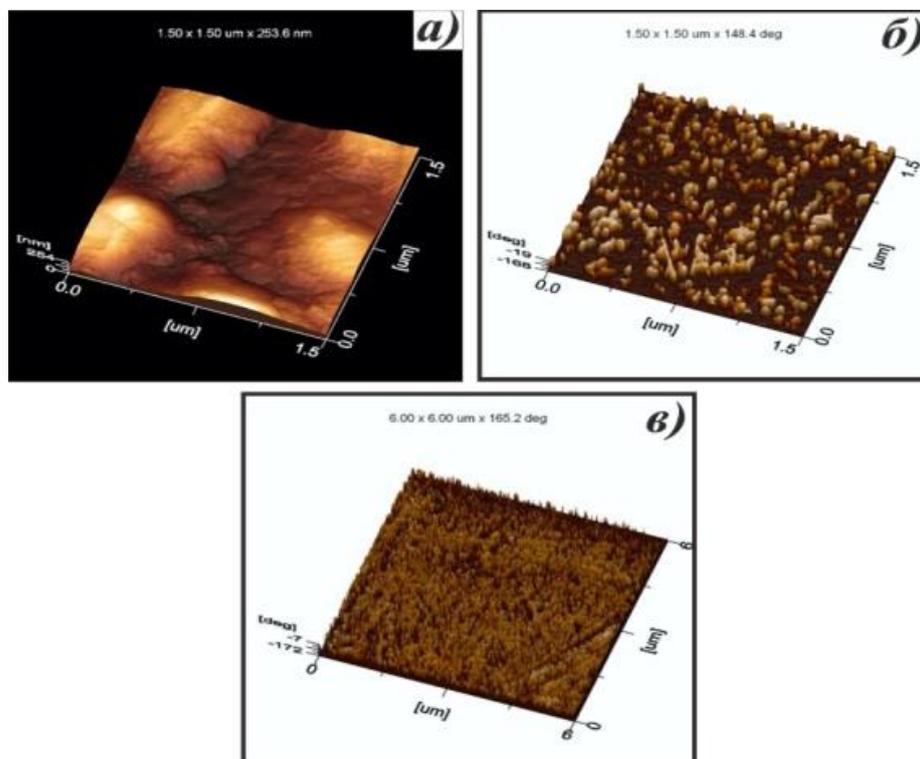
3.3 Исследование влияния термической обработки на структуру и морфологию, адгезию КФ покрытий

Анализ литературных данных свидетельствует, что термическая обработка (ТО) КФ покрытий после напыления способствует увеличению кристалличности и повышает биологическую активность. Например, Дос Сантос Е.А. (dos Santos E.A.) и др. [83, с. 2086] исследовали физико-химическое и биологическое поведение тонких аморфных пленок фосфата кальция, и показали эффективность ТО при 500 °С. На их дифрактограммах четко прослеживаются интенсивные пики ГА при 500 °С, что свидетельствует о высокой кристалличности КФ покрытий. Авторы работы [168] исследовали влияние ТО при температурах 400 и 600 °С на кристалличность, смачиваемость и растворение покрытий в присутствии и отсутствии белков. Термообработанные КФ покрытия при 400 °С демонстрировали низкую кристалличность (1.9 % ± 6.4 %), тогда как покрытия после ТО при 600 °С были высококристалличными (67.0 % ± 62.4 %). Был сделан вывод о том, что степень кристалличности КФ покрытия на титане можно контролировать, изменяя температуру термообработки после осаждения. Из работы [168, с. 270] следует, что оптимальной температурой ТО является 600 °С. Yonggang (Йонгганг) и др. [100, с. 1061] утверждают о том, что фазовые составы осажденных покрытий определяются не только параметрами напыления, но и температурой отжига. Было обнаружено, что в результате ТО при 650 °С и выше, все аморфные покрытия приобретают кристаллическую структуру. Кроме того, после ТО при 750 °С было достигнуто увеличение толщины слоя TiO₂. Это увеличение не считается недостатком в биосовместимости имплантата. Уже сообщалось, что рост слоя оксида титана может даже улучшить сцепление с костной тканью [100, с. 1068].

Таким образом, целью проведения термической обработки было изучение влияния условий ТО на топографию, морфологию, фазовый состав, адгезию и кристалличность полученных КФ покрытий. ТО подвергались КФ покрытия на титане, сформированные при мощности плазмы 100, 200, 250 Вт и времени напыления 1 час. Было предложено провести термическую обработку КФ покрытий с изотермической выдержкой 1 час в вакуумной печи. Образцы подвергались последовательному отжигу в вакууме 10⁻³ Па в течение одного

часа, при температурах в диапазоне от 600 °С до 1100 °С с последующим охлаждением в трубчатой печи.

АСМ изображение (рисунок 49а) ГА покрытия на поверхности титановой подложки в исходном состоянии показало, что оно состоит из многочисленных островковых агрегатов различных размеров от 1 до 3 мкм. Каждый такой агрегат, в свою очередь, состоит из многочисленных сферических зерен.

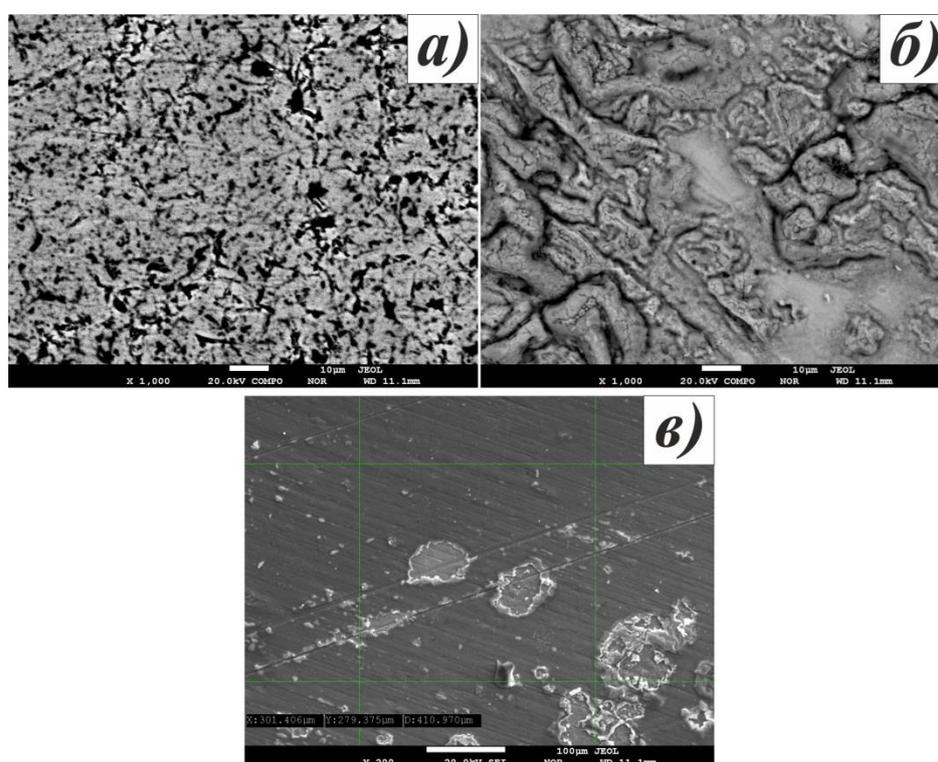


до ТО (а) и после изотермического отжига при 700°С (б) и 800°С (в)

Рисунок 49 – АСМ изображение поверхности пленки ГА до и после ТО

После изотермического отжига при 600 °С на поверхности образца существенных изменений не выявлено. Но при увеличении температуры до 700 °С с изотермической выдержкой 1 час покрытие претерпевает изменения. Так, сопоставление текстур поверхности покрытий, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии участков размером 1.5 x 1.5 мкм, обнаруживает, что после термообработки при 700 °С на поверхности КФ покрытий формируются (рисунок 49б) неравномерно распределенные выпуклые частицы, которые содержат еще более мелкие сферические агрегаты внутри. При увеличении температуры отжига до 800 °С (рисунок 49в) на топографии покрытия можно увидеть равномерную субзеренную структуру с мелкими частицами, что хорошо согласуется с работами [157, с. 289, 158, с. 450]. Причиной этого является два процесса: рекристаллизация фосфатов кальция и реакция их с титановой подложкой с формированием зерен оксида титана и новых фаз, что обуславливает формирование субзеренной структуры с мелкими частицами.

Анализ микроструктуры поверхности покрытий (рисунок 50а, б, в) позволяет увидеть происходящие изменения с увеличением температуры изотермической выдержки. При температуре 700 °С покрытие, (рисунок 50а) состоящее, в основном, из кальций-фосфатного соединения, характеризуется отсутствием вспучиваний, сколов и трещин. При увеличении температуры до 900 °С на поверхности наблюдается (рисунок 50б) сморщенная, местами выпуклая структура, развивается трещинообразование, это указывает на отслоение и разрушение пленки. Увеличение температуры до 1000 °С приводит к деградацию пленки ГА (рисунок 50в) [169, 170]. Происходящие изменения микроструктуры связаны с разницей величины термического расширения покрытия и титана, а также объясняются реакционным взаимодействием между ними. Вследствие этих процессов в развивается трещинообразование и деградация покрытий.



а) – 700 °С, б) – 900 °С, в) – 1000 °С

Рисунок 50 – Микроструктура поверхности КФ покрытия на титановой подложке после изотермического отжига (обратно-рассеянные электроны)

Исследования объемной (В-В) и поверхностной (GR) характеристик структурного состояния и состава образцов Ti с нанесенными покрытиями при записи дифрактограмм в геометрии Брегга-Брентано (ВВ), позволяет наблюдать кроме дифракционных рефлексов кристаллического титана, следы фазы TiO. А при скользющем облучении поверхности образца (GR – Grazing-конфигурация, угол скольжения $\varphi = 2^\circ$), кристаллические фазы, кроме титана, в приповерхностном слое не обнаружены. Соотношение кристаллических и

аморфных фаз в приповерхностном слое при скользящем облучении поверхности образцов приведено в таблице 7. Расчет сделан с использованием программы Background.

Таблица 7 – Соотношение кристаллических и аморфных фаз

№ пробы	%, кристаллическая	%, аморфная	Температура ТО
12 (200Вт)	78.1	21.9	700 °С
7 (250Вт)	74.9	25.1	800 °С

На рентгенограмме после отжига образца при температуре 700 °С с изотермической выдержкой 1 час (рисунок 51) присутствуют максимумы, характерные для гексагональной модификации титана и размытое гало в области 31.4°, присущее ГА и рефлексы, характерные для рутила TiO_2 , что свидетельствует о дальнейшем окислении. Этот эффект объясняется высокой активностью к окислению титана, который взаимодействует с содержащимися в ГА ОН-группами. Никаких рефлексов, относящихся к другим Са-Р соединениям (трикальцийфосфат, тетракальций-фосфат и т.д.) или кристаллическому СаО, не обнаружено.

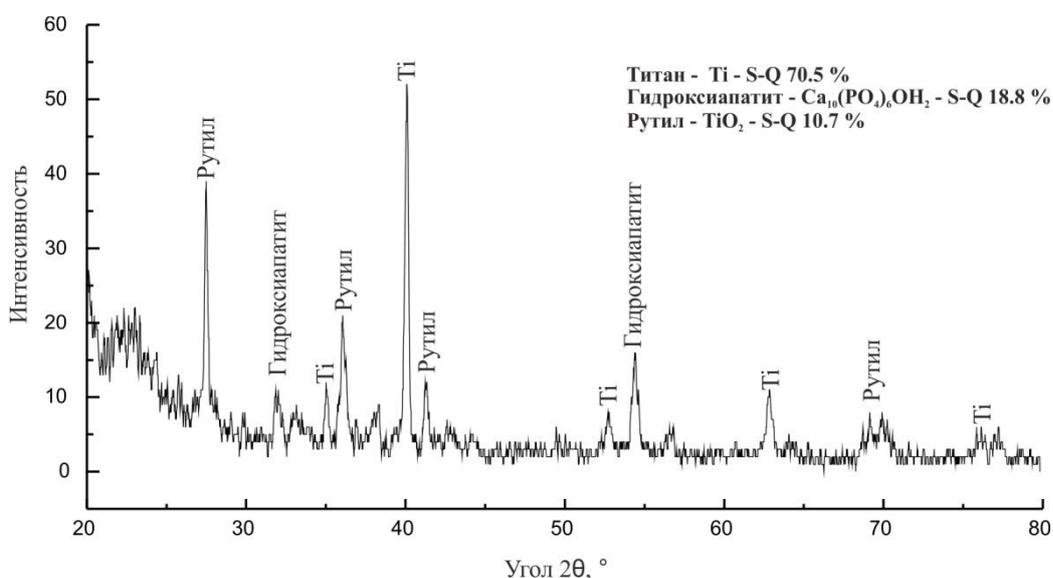


Рисунок 51 – Рентгенограмма образца после отжига при 700 °С

С увеличением температуры термической обработки до температуры 1000 °С в течение 1 часа (рисунок 52) появляются некоторые характерные линии для большого спектра соединений фосфатов кальция: $Ca_3(PO_4)_2$ – 24 %, $Ca_3(PO_3)_6 \cdot 10H_2O$ – 16 %, $Ca_2P_2O_7$ – 15.5 %, $Ca_{10}(PO_4)_6O$ – 14.3 %, $Ca_3H_2(P_2O_7)_2 \cdot H_2O$ – 9.7 %; титан фосфатные: $Ti(HPO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$ – 6.8 %; и оксида титана: Ti_3O – 13.8 %. ТО КФ покрытий при температуре 1000 °С, вызывает активное протекание межфазных взаимодействий. Так как, на рентгенограмме идентифицировано наличие промежуточной фазы – $Ti(HPO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$, что

является доказательством взаимодействия гидроксиапатита с титаном. ГА с кальций-фосфатными соединениями термически менее устойчив, нежели стехиометрический ГА. Такое изменение фазового состава КФ покрытий после ТО объясняется высокой реакционной способностью титана по отношению к любым веществам при высоких температурах. Плотный контакт между КФ покрытием и титановой подложкой способствует развитию реакционной диффузии, вследствие чего атомы титана образуют новые соединения с атомами, формирующими покрытие. В случае ТО при 700 °С титан присоединяет только атомы кислорода с образованием TiO_2 , при этом в составе покрытия сохраняется фаза ГА, а с повышением температуры до 1000 °С титан образует соединения с фосфатными группами, разрушая гидроксиапатит. Между тем, известно, что оксид титана является биоинертным и соответственно его формирование на границе раздела между титаном и слоем ГА не является недостатком.

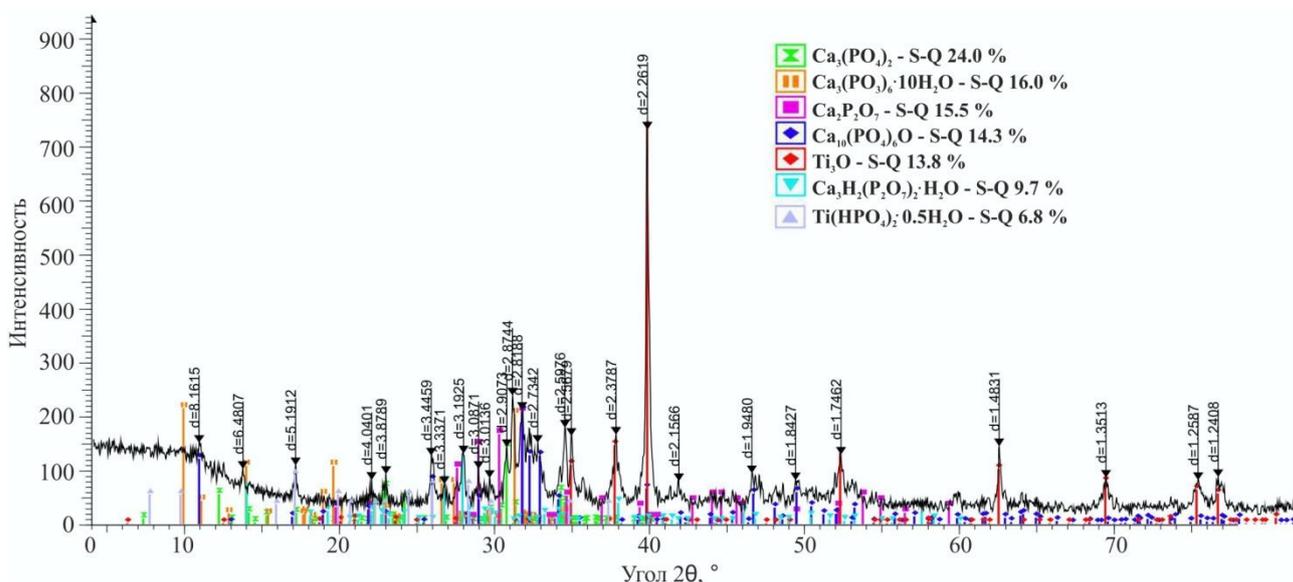


Рисунок 52 – Рентгенограмма образца после отжига при температуре 1000 °С

Таким образом, наиболее оптимальной температурой для термической обработки КФ покрытия на титане является 700-800 °С. Анализ показал, что термическая обработка при 700 °С и 800 °С дает хорошо кристаллизованные КФ покрытия со субзеренной микроструктурой поверхности, состоящей из мелких частиц. Данные результаты по исследованию влияния термообработки на КФ покрытия приведены в нескольких наших работах [157, с. 292, 158, с. 480, 169, с. 169, 170, с. 265].

С целью исследования влияния температуры ТО на адгезионные свойства были испытаны КФ покрытия, термообработанные в промежутке температур 600-900 °С. Испытания проводились при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0.9 до 5 Н, скорость перемещения индентора – 1 мм/мин,

длина царапины составила 7 мм, скорость нагружения – 0.59 Н/мин, частота дискретности сигнала – 60, акустическая эмиссия – 9.

Небольшие сколы участков покрытия наблюдаются уже на начальном этапе его разрушения и далее при увеличении нагрузки разрушение покрытия происходит только вдоль границы воздействия индентора. Анализ данных измерения силы трения индентора (рисунок 53) показал в диапазоне нормальных нагрузок F_n снижение силы трения в среднем на 30 % для покрытия. Из рисунка 53 видно, что КТ образца (600 °С) на начальном этапе равен 0.12, по-видимому, это значения самое низкое из-за самой маленькой шероховатости почти гладкого покрытия. Далее происходит увеличение КТ до 0.20, в связи с увеличением нагрузки, а затем на этапе установившегося износа составляет 0.12. На следующем этапе, после 2.50 мм трения, происходит постепенное разрушение покрытия (появляются выбоины), т. е. абразивный износ. КТ увеличивается до 0.60.

На рисунке 54 КТ покрытия (800 °С) на начальном этапе равен 0.25. Уменьшение КТ до 0.15 происходит в связи с низкой шероховатостью покрытия, а затем на этапе установившегося износа составляет 0.20, что дает нам возможность утверждать, что это не твердое покрытие. На следующем этапе, после 2.70 мм пройденного пути, происходит постепенное разрушение покрытия, появляются несколько сколов вдоль границы воздействия индентора – абразивный износ. КТ увеличивается до 0.85. Разрушение покрытия начинается с появления отдельных трещин на дне канавки износа, что обуславливает увеличение локальных напряжений и силы трения. Это приводит к быстрому последующему истиранию покрытия.

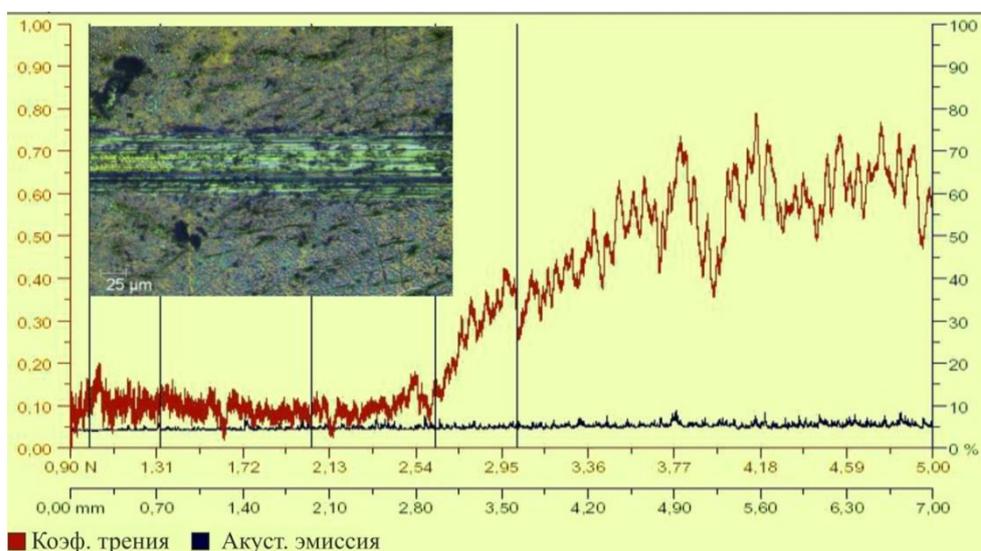


Рисунок 53 – Результаты скретч-теста КФ покрытий, термообработанного при температуре 600 °С

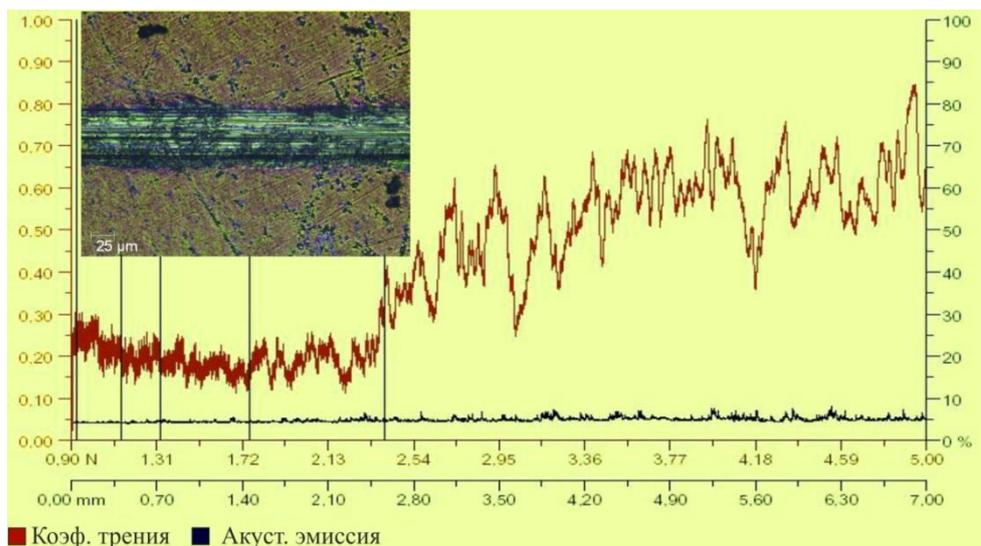


Рисунок 54 – Результаты скретч-теста КФ покрытий, термообработанного при температуре 800 °С

На рисунке 55 показано, что КТ покрытия (900 °С) на начальном этапе равен 0.25. С увеличением прикладываемой нагрузки происходит увеличение КТ до 0.28, в связи с высокой шероховатостью покрытия. На следующем этапе, после 2.10 мм трения, происходит разрушение покрытия (появляются выбоины, трещины) – абразивный износ. КТ постепенно увеличивается до 0.60.

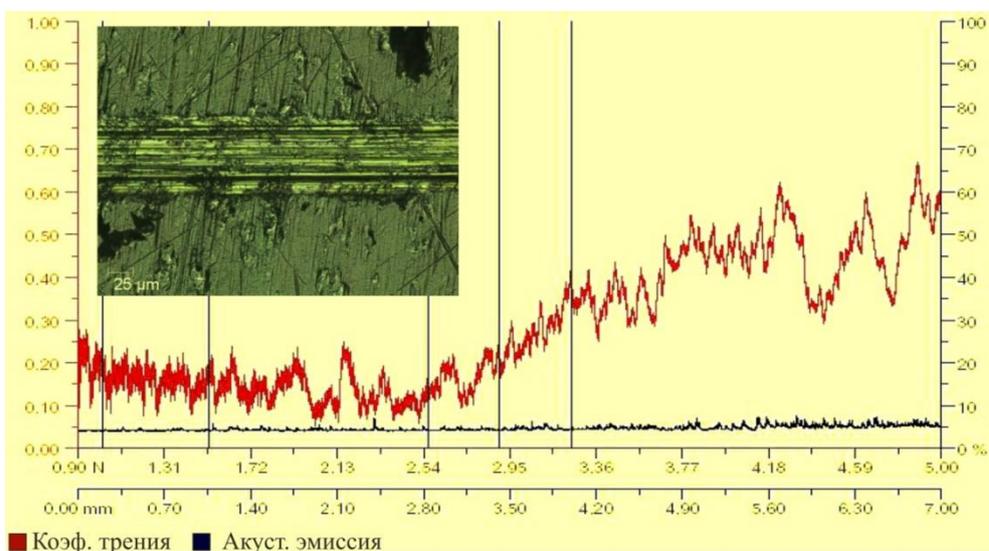


Рисунок 55 – Результаты скретч-теста КФ покрытий, термообработанного при температуре 900 °С

Адгезионные испытания позволили определить адгезионную характеристику КФ покрытий на подложке титана после ТО. Анализируя результаты скретч-теста можно сделать вывод о том, что КФ покрытия после ТО имели КТ в пределах 0.6-0.8, АЭ до 10 %. Начало разрушения во всех термообработанных покрытиях наступало при нагрузке на индентор в районе

2.5 Н. Причиной этому является окисление титана в процессе ТО от 600 до 800 °С. На основе измерения различных физических параметров в процессе адгезионных испытаний определены пороговые значения критической нагрузки, вызывающей отслоение покрытий. Полученные покрытия имели высокую адгезию с подложкой, а также низкие коэффициент трения [169, с. 168].

Выводы по результатам раздела 3

Однородные, сплошные КФ покрытия без дефектов и трещин на титановой подложке марки ВТ1-0 были сформированы методом ВЧМР при распылении ГА мишени. Морфология поверхности покрытий характеризуется формированием кальций-фосфатных зерен сферической формы. Было обнаружено, что «островки» являются основными поверхностными рельефными элементами покрытий, размер которых составлял порядка 20 - 300 нм. Элементный анализ КФ покрытий свидетельствует, что наиболее близкими к соотношению Са/Р (ГА $\approx 1.5 \div 1.8$) являются образцы покрытий, полученные при мощностях плазмы 200, 250 Вт.

Исследования методом рентгенофазового анализа показали наличие фаз, соответствующих гидроксипатиту (карта JCPDS # 09-0432), Ti (200), (101) (карта JCPDS # 44-1294), оксиду кальция (220) (карта JCPDS # 77-2376) и оксиду титана (213) (карта JCPDS # 21-1272).

Проведенные исследования методами РФА и микрозондового анализа показали, что в условиях ВЧМР распыления мишени ГА при не больших мощностях плазмы (200 и 250 Вт) формирующееся покрытие имеет кристаллическую структуру наиболее близкую к ГА. При более высокой мощности плазмы (300 и 350 Вт) формируется пленки преимущественно состоящие из Са₄Р₂О и СаО, а соединения с фосфатной группой [РО₄]³⁻ не обнаруживаются. Это объясняется тем, что с повышением мощности плазмы при распылении возрастает температура электронов и объем плазмы, что вызывает повышение температуры плазмы, вследствие чего молекулы ГА и фосфатные группы химически разлагаются и в плазме образуются новые соединения, при этом преимущественно кислород и частично фосфор уносятся в вакуумную систему. Увеличение мощности плазмы выше критического уровня приводит к осаждению Са₄Р₂О и СаО, поскольку, они термодинамически более равновесны в этих условиях. Таким образом, механизм формирования фазового состава КФ покрытий определяется составом и температурой плазмы, образующейся при ВЧМР ГА мишени.

Из анализа результатов исследования смачивания поверхности КФ покрытий водой следует, что с увеличением мощности распыления с 200 Вт до 300 Вт краевой угол смачивания снижается с ~ 85 до ~ 58 °. Наименший угол смачивания водой - 58.9 ° был выявлен для КФ покрытия, полученного при мощности плазмы 300 Вт, 2 часа. Такое покрытие оптимально для адсорбции биологических молекул и режимы его получения по этому показателю

являются наиболее предпочтительными для нанесения КФ покрытий на поверхность имплантатов.

Адгезия КФ покрытий показала отличные результаты. По результатам склерометрии можно отметить, что образцы, полученные при мощностях 200 и до 350 Вт, имели высокую адгезию к подложке, что является следствием образования прочных химических связей между КФ покрытием и подложкой. Они характеризуются низким коэффициентом трения - до 0.4. Наибольшей адгезионной прочностью обладают КФ покрытия, сформированные при мощности 250, 300 Вт и времени напыления 1 и 2 часа, для которых характерные признаки отслоения наступали при нагрузке на индентор при скрэтч-тесте в районе 15-25 Н. Полученные покрытия имели высокую адгезию с подложкой, а также низкие КТ, что делает их перспективными тонкопленочными материалами в медицине.

Также было исследовано влияние условий термообработки на структуру, морфологию и топографию полученных образцов покрытий. Из анализа следует, что после изотермического отжига при 600 °С на поверхности образца существенных изменений не происходит. Но при увеличении температуры до 700-800 °С в покрытии появляется равномерная субзернистая структура с мелкими частицами фаз ГА и рутила. Термическая обработка при 900-1000 °С приводит к образованию соединений фосфатов кальция, при этом на пленке формируются складки и микротрещины, что указывает на ее отслоение от подложки и разрушение. Адгезионные испытания позволили определить адгезионные характеристики КФ покрытий на подложке титана после ТО. Анализируя результаты скрэтч-теста можно сделать вывод о том, что КФ покрытия после ТО имели КТ в пределах 0.6-0.8, АЭ до 10 %. Начало разрушения во всех термообработанных покрытиях наступали в районе 2.5 Н при нагрузке на индентор.

Технологические рекомендации по осаждению КФ покрытий на имплантатах

Материал мишени – гидроксипатит. Перед началом процесса осаждения давление в реакционной вакуумной камере понижается до значения $\sim 9 \cdot 10^{-3}$ Па при помощи вакуумной системы откачки. Далее в камеру через ввод газа подается аргон марки ОСЧ. Аргонная среда используется как рабочее давление, которое составляет 0.1 Па. Скорость осаждения пленок варьируется в пределах от 6 до 11 нм/мин в зависимости от подаваемой мощности разряда плазмы.

Рабочая частота ВЧ генератора – 13.56 МГц. После достижения необходимого давления, включается блок питания ВЧ-генератора, и в рабочем объеме вакуумной камеры между мишенью и подложкой в газовой среде аргона зажигается ВЧ-плазма. Мощность плазмы рекомендуется устанавливать на 200, 250, 300 Вт и, вследствие плазмохимических реакций на титановой подложке осаждается КФ покрытие.

Параметры получения покрытий: расстояние между подложкой и мишенью – 68 мм, продолжительность процесса напыления – 60 минут, имплантат во время напыления устанавливается на вращающийся держатель.

После напыления производится охлаждение деталей (выдержка в вакуумной камере определенное время).

Термическую обработку после напыления КФ покрытий на поверхность имплантата рекомендуется проводить при 700-800 °С с изотермической выдержкой 1 час.

В результате выполненных работ, рекомендуются оптимальные условия получения КФ покрытий методом ВЧМР, которые позволяют нанести биосовместимые высокоадгезионные покрытия на поверхность имплантата.

Нанесение КФ покрытий на титановой подложке методом магнетронного распыления имеет низкие скорости осаждения, как было описано в актуальности работы. Повышение мощности распыления не приводит к решению этой проблемы. Поэтому, в диссертационной работе было предложено сделать сравнение ВЧ магнетронных КФ покрытий с покрытиями, полученные методом МДО, который имеет сравнительно высокую скорость роста. Таким образом, сопоставлены результаты исследования свойств КФ покрытий, сформированные двумя методами ВЧМР и МДО, которые подробно описаны в следующем разделе 4. В сравнении показаны преимущества КФ покрытий, сформированных методом ВЧМР.

4 СОПОСТАВЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ И МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

4.1 Методика нанесения кальций-фосфатных покрытий на титан методом микродугового оксидирования

Для создания микродуговых кальций-фосфатных (КФ) покрытий был подготовлен водный фосфорнокислый электролит на основе ортофосфорной кислоты с концентрацией 7.5 % (0.8 моль/л) и различного количества СаО. Проводили семь серий экспериментов по МДО поверхности образцов титана при разных рН-значениях электролита от 1 до 7 единиц. рН значение электролита варьировали путем добавления различного количества порошка СаО. Кислотность электролита измеряли с помощью рН-метра рН-150МИ. Электролит заливался в ультразвуковую ванну, где раствор дополнительно перемешивался при помощи электрической мешалки. В экспериментах использовали стандартные образцы из титана марки ВТ1-0, которые нарезали в виде пластин размерами 25x40x5 мм и 25x40x1 мм.

Перед оксидированием образцы подвергались механической обработке. Титановые подложки до нанесения покрытий были обработаны пескоструйным аппаратом.

Процесс микродугового оксидирования (МДО) проводили в анодном режиме. В качестве источника тока использовали стандартный регулятор напряжения марки РН0 – 250 – 10 питающееся от вторичной обмотки трансформатора и подключаемый к силовому диодному мосту, это позволяло варьировать напряжение на ванне от 0 до 250 В при силе постоянного тока до 50 А. Эксперименты по получению КФ покрытия проводили при следующих параметрах: величина напряжения тока – 150-250 В с шагом 25 В, длительность процесса – 5 минут. В результате, на поверхности образцов возникали локальные микроплазменные разряды, в области которых синтезировалось покрытие. Температуру электролита во всех экспериментах поддерживали на уровне 20 °С [41, с. 34, 42, с. 117].

4.2 Исследование фазового и элементного состава, морфологии микродуговых кальций-фосфатных покрытий

В результате РФА выявлено, что формирование КФ покрытий в фосфорнокислых электролитах происходит в узком интервале рН-электролита при напряжениях более 175 В. Анализ состава покрытий показал, что КФ покрытие находится в аморфном состоянии. Обработка при 225 В и выше приводит к формированию высокоупорядоченных пленок.

В таблице 8 приведены данные о фазовом составе покрытий, полученных в фосфорнокислых электролитах с рН от 1 до 7 при различных напряжениях МДО. В указанных условиях может формироваться большой спектр фосфатов титана, кальция и оксидов титана: TiP_2O_7 , $CaTi_4(PO_4)_6$, $Ca_{0.5}(Ti_2P_3O_{12})$, $Ca_2P_2O_7$, $Ca(PO_3)_2$, СаР, СаНРО₄, Са(Н₂РО₂)₂, Ti₆O, Ti₃O, Ti₃O₅, TiO₂, Ti. Основной фазой,

образующей покрытия при МДО в интервале рН 1 - 3 и напряжений от 200 до 250 В является фосфат титана TiP_2O_7 . Максимальное его содержание обнаруживается в покрытии, формирующемся в электролите с рН 3 [41, с. 36].

Таблица 8 – Процентные доли фаз КФ покрытий, полученных в электролитах от рН 1 до рН 7

рН 1					
Напряжение, В	Процентные доли фаз, %				
	TiP_2O_7	$CaTi_4(PO_4)_6$	$Ca_{0.5}(Ti_2P_3O_{12})$	$Ca_2P_2O_7$	$CaHPO_4$
200	Аморф.вещ.	Аморф.вещ.	Аморф.вещ.	Аморф.	Аморф.
225	62.7	20.9	–	–	16.5
250	62.5	–	19.8	17.8	–
рН 2					
	TiP_2O_7	$CaTi_4(PO_4)_6$	$Ca_{0.5}(Ti_2P_3O_{12})$	$Ca_2P_2O_7$	$CaHPO_4$
200	52.8	16.7	–	13.4	17.1
225	64.5	–	–	16.7	18.8
250	54.2	–	8.8	7.7	5.7
рН 3					
	TiP_2O_7	$CaTi_4(PO_4)_6$	$Ca_{0.5}(Ti_2P_3O_{12})$	TiO	Ti
200	81.4	14.7	–	–	3.9
225	63	27.7	–	9.3	–
250	72.4	–	27.6	–	–
рН 4					
	$Ca(H_2PO_2)_2$	Ti	Ti_3O	Ti_6O	
200	<0.1	96.5	2.1	1.4	
225	<0.1	96.5	1.4	2.1	
250	<0.1	96.5	1.4	2.1	
рН 5					
	$Ca(H_2PO_2)_2$	Ti	Ti_3O	Ti_6O	
200	<0.1	95.8	1.2	3	
225	<0.1	95.9	2.1	2	
250	<0.1	96.5	1.4	2.1	
рН 6					
	TiP_2O_7	Ti_3O_5	Ti	$Ca(PO_3)_2$	
200	–	6.4	76.2	17.4	
225	15.9	5.7	57.2	21.2	
250	11.5	5.5	67.5	15.4	
рН 7					
	CaP	TiO_2	Ti		
200	16.2	3.7	80.1		
225	14.2	3.5	82.3		
250	24.1	–	75.9		

В покрытиях, полученных при этих условиях, идентифицируются фазы, схожие с кальций-фосфатными соединениями. При 200-225 В образуется пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и кальцийтитан фосфат $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$. При 250 В вместо фазы $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ формируется соединение $\text{Ca}_{0.5}(\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12})$. На дифрактограммах образцов рН 7 присутствует пик, наиболее характерный для фосфида кальция CaP .

В случае использования электролитов с рН 4 и 5 преимущественно формируются оксиды титана в виде Ti_6O , Ti_3O , Ti_3O_5 и незначительное количество $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$. При рН 6 при напряжениях 200, 225, 250 В слой, образующийся на поверхности титана, преимущественно содержит фосфат кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (до 21 %), пирофосфат титана TiP_2O_7 (до 16 %) и небольшое количество (до 6.4 %) оксида титана Ti_3O_5 .

По данным рентгенофазового анализа МДО в электролите с рН 7 во всем интервале напряжений тока, привело к формированию фаз, характерных для CaP , TiO_2 , Ti .

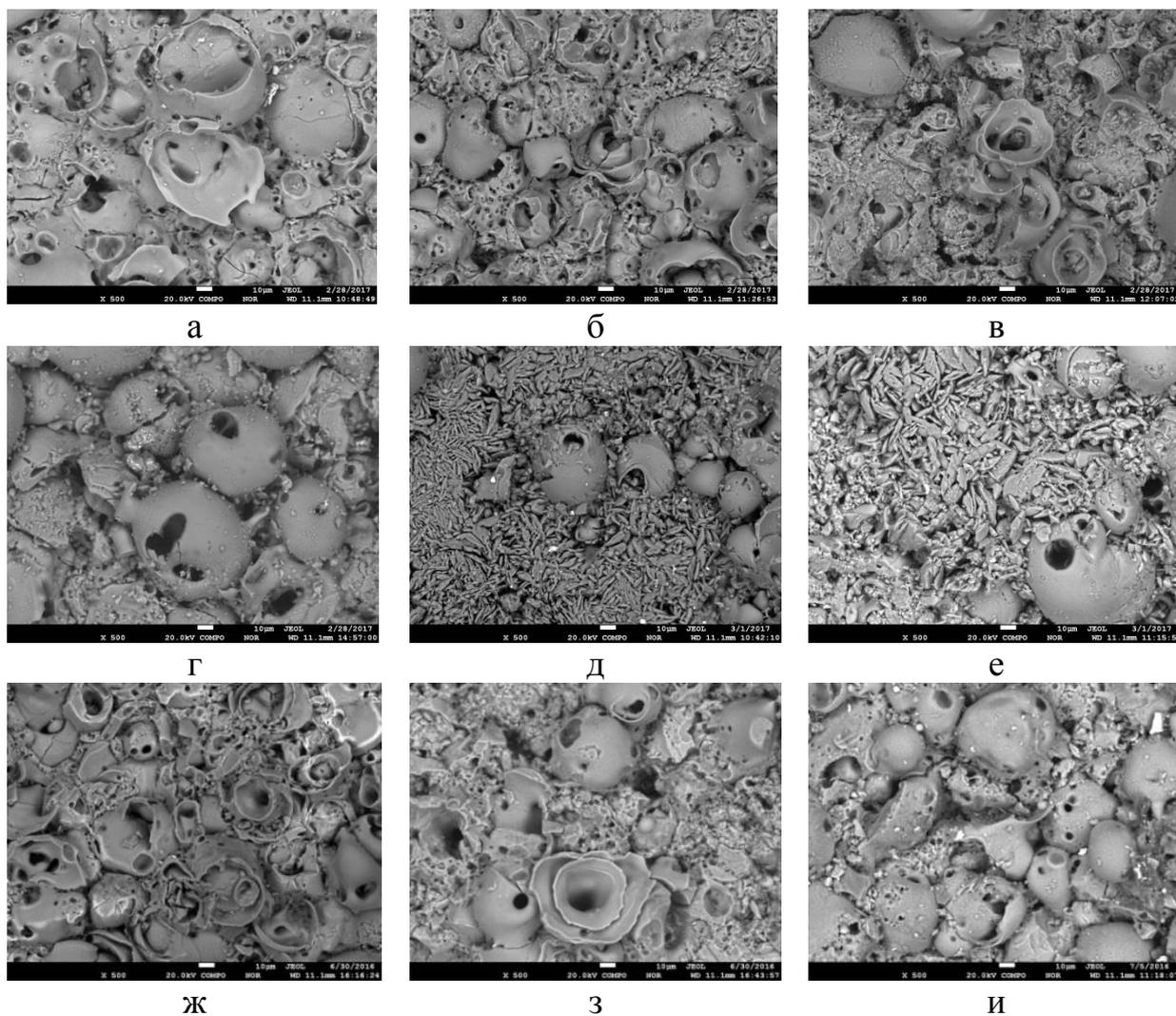
Таким образом, рентгенофазовый качественный анализ фазового состава покрытий МДО на титане свидетельствует о том, что в составе покрытий содержатся различные фазы КФ соединений. Анализ литературных данных свидетельствует, что соединения $\text{Ca}_{0.5}(\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12})$ и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ являются биосовместимыми, однако, высокое содержание фазы TiP_2O_7 в покрытиях может оказывать негативное влияние на их биосовместимость в целом.

На рисунке 56 представлена морфология покрытий со сфероидальными и пластинчатыми образованиями КФ вещества. Основными структурными элементами покрытий являются сферы, полусферы и их осколки. При напряжениях МДО процесса нанесения покрытия в диапазоне от 200 до 250 В, средний размер данных куполообразных выделений доходил до 70 мкм, а стенок до 1.5-2.5 мкм.

Результаты РЭМ покрытий показывают, что они имеют одинаковую природу. Анализ структуры позволяет выделить три структурных составляющих: губчатые агрегаты, имеющие тонкие стенки в форме сот с открытой мелкопористой структурой; крупные единичные прозрачные для проходящего света пузыри, имеющие одну или более оболочек; плотные пластины линзообразной формы (рисунок 56).

Микроструктурный анализ показал, что при рН электролита, соответствующем 7, в интервале напряжений тока 200-225 В на поверхности титана образуется слой, характеризующийся высокой плотностью и пористостью. Максимальную однородность, толщину и адгезию он имеет при 225 В. При этом, по данным микронзондового анализа в составе исследуемых пленок преимущественно содержатся атомы кислорода ~66 ат. % и титана ~33 ат.% [41, с. 37].

Покрытия, формирующиеся при МДО на поверхности титана в фосфорнокислых электролитах с рН 4-6 в интервале напряжений от 200 до 250 В и при рН 7 250В, имеют очень малую толщину, о чем можно судить по цветам побежалости на поверхности титана после обработки.



рН 1, напряжение, В: а – 200, б – 225, в – 250; рН 2, напряжение, В: г – 200, д – 225, е – 250; рН 3, напряжение, В: ж – 200, з – 225, и – 250

Рисунок 56 – РЭМ изображения КФ покрытий, полученных в фосфорнокислых электролитах

Как следует из представленных на рисунке 57 данных о элементном составе кальций-фосфатных покрытий, полученных в электролитах с рН 1 и 2 при 250 В, они имеют различное соотношение Са и Р. Следует отметить, что концентрации Са и Р и отношение Са к Р в покрытиях были увеличены с изменением рН значения фосфорнокислого электролита. Атомное соотношение элементов Са/Р покрытий колеблется в пределах 0.30-0.62. В качестве резорбируемых фаз следует считать фосфаты кальция с более низким по сравнению с гидроксипатитом (ГА) соотношением Са/Р (Са/Р = 1.67). Такими фазами являются пирофосфаты кальция ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Са/Р = 1) [171].

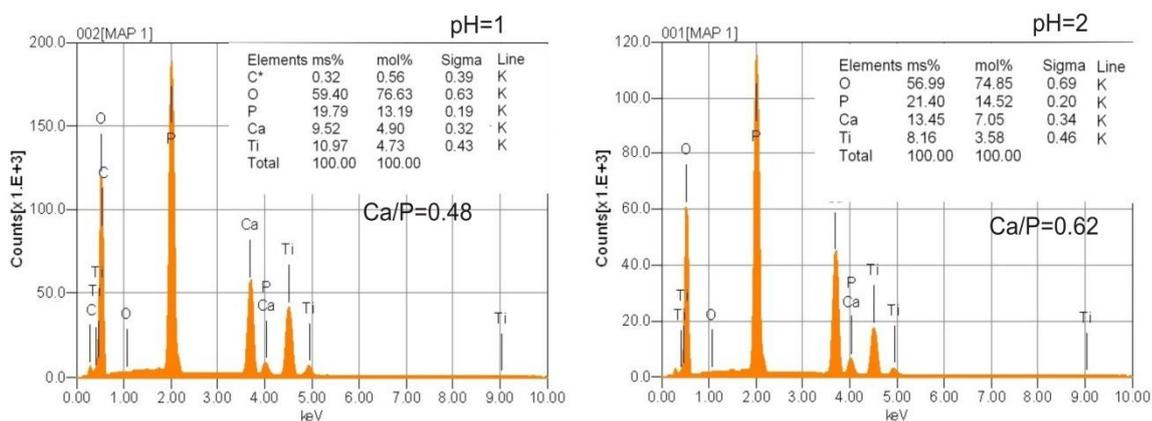


Рисунок 57 – Микрорентгеноспектральный анализ покрытий, образующихся при 250 В, рН 1 и 2

Шероховатость поверхности КФ покрытий измеряли по параметру R_a с помощью профилометра Diavite DH-5 (Швейцария) на отрезке длиной 4 мм на поверхности образца. Из полученных данных, шероховатость покрытий на титане VT1-0 варьируется от 0.13 до 6.67 мкм с изменением напряжения оксидирования и рН электролита. Сопоставление данных зависимостей позволяет сделать вывод о том, что покрытия, полученные при низких рН растворов, имеют высокие значения параметра шероховатости R_a , и при повышении рН раствора шероховатость покрытий уменьшается. Данное явление можно увидеть на рисунке 58, где представлены средние арифметические значения отклонения профиля (R_a) КФ покрытий, полученных при рН 1-7 и напряжениях оксидирования 200 – 250 В. Во всём диапазоне напряжения (200 – 250 В) и рН электролита, высокое значение параметра шероховатости R_a среди исследуемых поверхностей наблюдается для значения рН 1 200 В и равно 6.67 мкм.

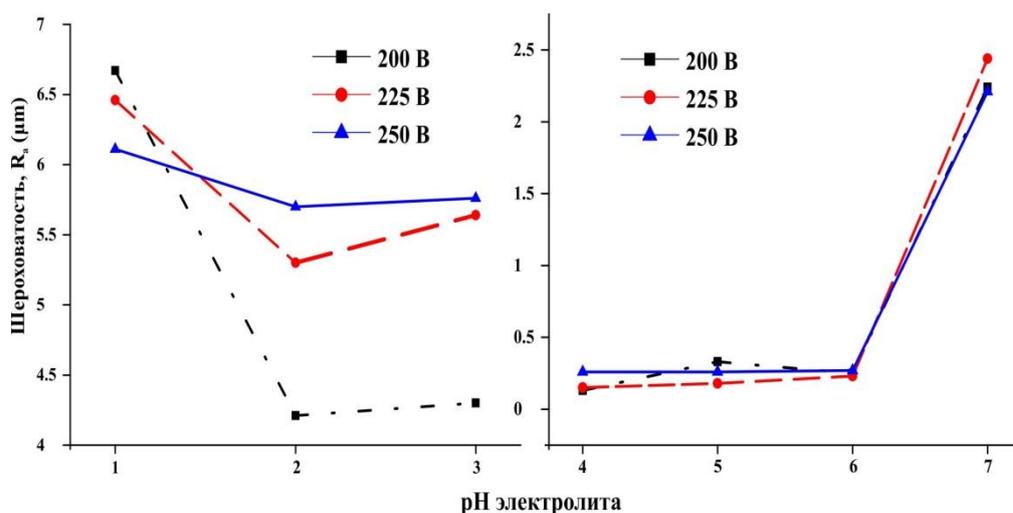


Рисунок 58 – График зависимости рН электролита и шероховатости КФ покрытий

Таким образом, микроплазменная анодная обработка титана в фосфорнокислых электролитах при pH ~1-3 является перспективной. Получаемые при этом покрытия имеют развитую поверхность, что послужит их улучшенному срастанию с костной тканью.

4.3 Сопоставление результатов исследования кальций-фосфатных покрытий, полученных методами высокочастотного магнетронного распыления и микродугового оксидирования

Одним из эффективных, экономичных и быстрых способов модифицирования поверхности титановых сплавов КФ покрытиями, является микродуговое оксидирование. В основе процесса лежит высокотемпературная электрохимическая реакция при микродуговых разрядах на поверхности металлической подложки, помещенной в электролит. Результатом реакции является образование покрытия большой толщины (до 400 мкм), обладающего высокой твердостью, прочностью, низкой химической активностью, тепло- и электропроводностью [172]. По этой причине, в диссертационной работе было предложено сопоставить результаты исследования КФ покрытий, полученных двумя методами: ВЧМР и МДО.

Морфология поверхности КФ покрытий для улучшения биосовместимости имплантата имеет не мало важную роль. Развитая поверхность с порами микродуговых КФ покрытий (рисунок 56) имеет преимущество над покрытием, полученным ВЧМР. Причиной этого является возможность эффективного прорастания кости в поры покрытия при введении импланта в костную ткань. Это может обеспечить прочное и длительное закрепление имплантата и нормальное функционирование его в организме. Но, это не говорит о недостаточной остеоинтеграции КФ покрытий, полученных при ВЧ магнетронном распылении. Так как, существуют имплантаты, которые не требуют развитой поверхности, где достаточно наличие плотного и однородного КФ покрытия. Например, в работе [173] была показана перспективность данного метода для нанесения покрытий на микровинты и минипластины для черепно-лицевого остеосинтеза, проволоки для остеосинтеза, стенты и другие малоразмерные имплантаты сложной формы.

Фазовый состав микродуговых КФ покрытий (таблица 8) состоял из соединений $\text{Ca}_{0,5}(\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12})$ и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, которые являются биосовместимыми, однако большое содержание фазы TiP_2O_7 в покрытиях может оказывать негативное влияние на их биосовместимость в целом. В этом отношении ВЧ магнетронное КФ покрытие обладает высоким преимуществом, так как при распылении ГА мишени на поверхности титана ВТ1-0 формируется кристаллическая фаза ГА, что подтверждается рисунком 34. Фазовый состав покрытия, полученного методом ВЧМР, обладает высокой биосовместимостью по сравнению с КФ покрытием, сформированным при МДО. Следовательно, важным недостатком метода МДО является невозможность регулирования фазового состава КФ покрытия и получения монофазы ГА на поверхности титана.

Соотношение Ca/P в покрытиях является одним из параметров, определяющим биоактивность. Элементный анализ позволяет сравнить концентрации элементов, составляющих КФ покрытие, и вычислить соотношение Ca/P. Атомное соотношение Ca/P в микродуговых покрытиях колеблется в пределах 0.30-0.62. В качестве резорбируемых фаз следует считать фосфаты кальция с более низким по сравнению с гидроксипатитом (ГА) соотношением Ca/P ($\text{Ca/P} = 1.67$). КФ покрытия, полученные методом ВЧМР, обладали $\text{Ca/P} = 1.67 \pm 0.7$ (рисунок 31). Это говорит о биоактивности покрытий, тогда как МДО покрытия обладали низким соотношением Ca/P. Данный результат доказывает получение биоактивного состава методом ВЧМР.

МДО КФ покрытия являются более твердыми по сравнению с КФ покрытиями, сформированными ВЧМР. Однако, проблема повышения механической прочности и адгезии микродуговых покрытий сохраняется, так как с увеличением толщины покрытия до ~ 100 мкм его механическая прочность и адгезия к подложке ухудшаются. Результаты исследования адгезионных свойств показали, что предпочтительным является метод ВЧМР (рисунок 14). Это утверждение подтверждается результатами склерометрии, которые детально описаны в разделе 3.2. Отслаивание КФ покрытия от подложки наступало при нагрузке индентора свыше 15 Н.

Таким образом, ввиду отсутствия данных, однозначно свидетельствующих, какие именно характеристики покрытия (фазовый и элементный состав, структура, шероховатость и т.д.) будут гарантировать успешную остеоинтеграцию имплантата, можно заключить по сопоставлению всех результатов исследования КФ покрытий на поверхности титана ВТ1-0, полученных двумя методами (ВЧМР и МДО), что преимущество по многим показателям имеет метод ВЧМР. Высокая адгезия, биоактивность, смачиваемость водой КФ покрытия доказывает предпочтительность метода ВЧМР.

Выводы по результатам раздела 4

Получены КФ покрытия на титане методом МДО. Осуществлен подбор оптимальных режимов получения покрытий методом МДО титана в фосфорнокислых электролитах при pH 1-7. Микроплазменная анодная обработка титана в фосфорнокислых электролитах при pH $\sim 1-3$ является перспективной с точки зрения получения биосовместимых покрытий. Получаемые при этом покрытия имеют развитую поверхность, что послужит их улучшенному срастанию с костной тканью. Показана невозможность получения монофазы ГА или других биосовместимых КФ соединений в структуре формирующихся в результате МДО покрытий.

Сопоставлены структура и характеристики КФ покрытий, полученных методами высокочастотного магнетронного распыления и микродугового оксидирования. Показаны преимущества КФ покрытий, сформированных методом высокочастотного магнетронного распыления, основанные на результатах анализа элементного и фазового состава и адгезионных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

Из приведенных в диссертационной работе результатов исследований следует:

1. Микроструктура КФ покрытий, сформированных методом ВЧМР, в зависимости от условий напыления, может быть представлена в виде однородных слоев и слоев с равномерно распределенными на их поверхности островками. Это позволяет заключить, что на начальной стадии осаждения КФ пленок происходит послойный рост кристаллов, далее рост развивается с формированием островков. Островки образованы конгломератами зерен размером 20-300 нм.

2. Покрытия, сформированные при мощностях плазмы магнетрона 200, 250 Вт, являются наиболее близкими к соотношению Са/Р в ГА, $\text{Са/Р} = 1.67 \pm 0.7$. Увеличение мощности 300, 350 Вт повышает соотношение Са/Р до ~ 1.9 , что является следствием уноса фосфора в откачную систему установки магнетронного распыления. Распыление при мощности плазмы магнетрона 200 Вт формирует покрытие по кристаллической структуре наиболее близкое к ГА. Увеличение мощности до 300 Вт, приводит к формированию преимущественно КФ соединений.

3. Анализ результатов исследования смачивания поверхности КФ покрытий водой подтверждает, что с увеличением мощности распыления с 250 Вт до 300 Вт краевой угол смачивания снижается с 85 до 58 °. Наименьший угол смачивания водой - 58.9 ° был выявлен для КФ покрытия, полученного при мощности плазмы 300 Вт, 2 часа. Такое покрытие оптимально для адсорбции биологических молекул и, следовательно, режимы его получения являются по этому показателю наиболее предпочтительными для нанесения КФ покрытий на поверхность имплантатов.

4. По результатам склерометрии можно отметить, что образцы, полученные при мощностях 200 и до 300 Вт, имеют высокую адгезию к подложке из титана и низкий коэффициент трения - до 0.4. Наибольшей адгезионной прочностью обладают КФ покрытия, сформированные при мощности 250, 300 Вт и времени напыления 1 и 2 часа, для которых характерные признаки отслоения наступали при нагрузке в интервале 15-25 Н. Выявлено, что в интервале толщины покрытия $l = 0.45-1.6$ мкм улучшаются адгезионные свойства КФ покрытий. Полученные покрытия имели высокую адгезию с подложкой, низкий коэффициент трения, что делает их перспективными тонкопленочными материалами в медицине.

5. КФ покрытия, осажденные на титановую подложку методом ВЧМР, после термической обработки при 700 °С и 800 °С приобретают высокоупорядоченную субзеренную микроструктуру, состоящую из мелких частиц фаз ГА и рутила. Термическая обработка при 900-1000 °С приводит к образованию соединений фосфатов кальция, при этом на пленке формируются складки и микротрещины, что указывает на ее отслоение от подложки и

разрушение вследствие взаимодействия КФ с титаном. По результатам скретч-теста можно сделать вывод о том, что КТ КФ покрытий после ТО повышается до 0.6-0.8, АЭ снижается до 10 %. Начало разрушения во всех термообработанных покрытиях наступало при нагрузке на индентор порядка 2.5 Н, что указывает на снижение адгезии.

6. Сопоставлены структура и характеристики КФ покрытий, полученных методами высокочастотного магнетронного распыления и микродугового оксидирования в фосфорнокислых электролитах, содержащих ионы кальция. Показаны преимущества КФ покрытий, сформированных методом высокочастотного магнетронного распыления, которые основываются на результатах анализа элементного и фазового состава и адгезионных свойств.

7. Методом высокочастотного магнетронного распыления ГА мишени на поверхность титана марки ВТ1-0 сформированы КФ покрытия, близкие к гидроксиапатиту по структуре, элементному и фазовому составу. По совокупности полученных результатов можно заключить, что экспериментально выявлены оптимальные условия получения КФ покрытий на титане ВТ1-0 методом ВЧМР при мощностях 200, 250 Вт (в среде аргона 0.1 Па). Следует ожидать, что нанесение таких покрытий методом ВЧМР обеспечит биосовместимость поверхности имплантата с костной тканью.

Оценка полноты решений поставленных задач

Результаты диссертационной работы показали, что все задачи, поставленные в работе, выполнены:

– установлено влияние режимов высокочастотного магнетронного распыления мишени из гидроксиапатита на структуру, фазовый и элементный состав, параметры смачивания водой и адгезионные свойства КФ покрытий, формирующихся на подложке из титана марки ВТ1-0;

– экспериментально выявлены оптимальные условия высокочастотного магнетронного распыления для получения биосовместимых КФ покрытий на титане ВТ1-0;

– установлено влияние условий термообработки на структуру, морфологию, топографию и адгезию полученных покрытий;

– исследованы КФ покрытия, полученные методом микродугового оксидирования и сопоставлены их характеристики с покрытиями, сформированными ВЧМР.

Опубликованные по теме диссертации научные работы отражают основное содержание диссертационной работы и соответствуют предъявляемым к ним требованиям. Список опубликованных научных работ по теме диссертации представлен в Приложении А. На все работы имеются ссылки в тексте диссертации.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов

На основании выполненных исследований:

1) установленные закономерности взаимодействия биоактивного гидроксиапатита и титановой основы могут быть рекомендованы для

изготовления биокomпозиционных материалов и изделий в биомедицине по экономически приемлемой стоимости;

2) предлагаются технологические рекомендации по методу ВЧМР для осаждения кальций-фосфатных покрытий из мишени материала гидроксиапатит (ГА) на титановых поверхностях марки VT1-0.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения

Выполнен примерный технико-экономический расчет нанесения биопокрывтий на имплантаты из титана и его сплавов методом ВЧМР. По результатам расчета, ориентировочные расходы на реализацию технологии напыления биопокрывтий на имплантат составили 15195 тг. Для определения возможной прибыли принята во внимание цена за один имплантат, изготовленный зарубежом. Например, стоимость зубного имплантата с КФ покрытием и без него, произведенного компанией NOVA (Израиль-Германия), различается на 12880 тг. При расчетах принимаем, что при одном цикле нанесение биопокрывтий в рабочей камере одновременно происходит на 20 зубных имплантатов, тем самым умножаем разницу в цене:

$$12880 * 20 = 257600 \text{ тг.}$$

Следовательно, общая сумма дохода будет составлять:

$$257600 - 15195 = 242405 \text{ тг.}$$

Таким образом, исходя из полученного дохода технологии нанесения биопокрывтий, можно сделать вывод, что технология нанесения КФ покрытий на поверхность имплантата методом ВЧМР будет являться более выгодной.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

Проведенный обзор и сравнительный анализ литературы, а также опубликованные материалы подтверждают, что диссертационная работа в теоретическом и экспериментальном плане соответствуют современному научно-техническому уровню. Все полученные результаты имеют корреляцию с литературными сведениями, дополняют известные данные. Приведенные результаты достоверны и представляют научную ценность и значимость в области медицинского материаловедения.

При выполнении диссертационной работы были получены **новые научные результаты**. Установлено, что при магнетронном распылении мишени из ГА рост покрытий КФ соединений на подложке развивается по послойно-островковому механизму. На первом этапе происходит послойный рост кристаллов, далее рост происходит по островковому принципу. Причиной этого является формирование единичных выступов с увеличенной скоростью роста на стадии послойного роста, что связано с наличием дефектов на поверхности подложки. В последующем, осаждение вещества в этих областях становится преимущественным и формируются островки. Получение КФ

покрытий методом ВЧМР при мощности разряда плазмы 200, 250 приводит к успешному формированию КФ покрытий, близких по структуре, элементному и фазовому составу к гидроксипатиту. Выявлено, что распыление ГА в интервале мощности 200-250 Вт приводит к осаждению КФ покрытий с соотношением Са/Р 1.67 ± 0.7 , при увеличении мощности до 300-350 Вт это соотношение повышается до 1.9. Определено, что в интервале толщины КФ покрытия $l = 0.45-1.6$ мкм на поверхности титана улучшаются адгезионные свойства. Пленки, сформированные при мощности 200, 250, 300 Вт, имеющие толщины слоев от 0.45 до 1.6 мкм обладают прочной адгезией до 20-25 Н при скрэтч-тесте и низким коэффициентом трения 0.4.

Результаты, полученные в диссертационной работе, позволят получать конкурентоспособные биосовместимые покрытия на поверхности имплантатов, обеспечивающие им длительный срок эксплуатации. Поскольку АО «Усть – Каменогорский титано – магниевый комбинат» планирует организацию производства эндопротезов в дальнейшем после проведения медико-технических исследований им будет предложена разработанная технология для включения в технологическую цепочку.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Brunski J.B., Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. – New York.: Elsevier Inc, 2004. – 137 p.
- 2 Sun L., Berndt C.C., Gross K.A., Kucuk A. Material Fundamentals and Clinical Performance of plasma sprayed hydroxyapatite coatings // Biom. Mater. Res. – 2001. – №. 58. – P. 570-592.
- 3 SuY., Li K., Zhang L., Liu S., YuanY., He S. Calcium phosphorus bio-coating on carbon/carbon composites: Preparation, shear strength and bioactivity // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 419. – P. 503-511.
- 4 Bingbing Zh., Yifan L., Hanlin L., Chao Zh. Investigation of the crystallinity of suspension plasma sprayed hydroxyapatite coatings // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – Vol. 37, Is.15. – P. 5017-5021.
- 5 Суминов И. В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). – Москва: Экомет, 2005. – 368 с.
- 6 Alsaran A., Purcek G., Hacisalihoglu I., Vangolu Y., Bayrak Ö., Karaman I. Hydroxyapatite production on ultrafine-grained pure titanium by micro-arc oxidation and hydrothermal treatment // Surf. Coat. Technol. – 2011. – №. 205. – P. 537-542.
- 7 Zamoume O., Thibault S., Regnie G., Mecherri M.O., Fiallo M., Sharrock P. Macroporous calcium phosphate ceramic implants for sustained drug delivery // Mater. Sci. Eng. – 2011. – №. 289. – P.1352–1359.
- 8 Яковлев В.И. Экспериментально-диагностический комплекс для исследования порошковых СВС-материалов при детонационно-газовом напылению: автореф. ... канд. техн. наук: 01.04.01. – Барнаул: АГТУ, 2003. – 162 с.
- 9 Asri R.I.M., Harun W.S.W., Hassan M.A., Ghani S.A.C., Buyong Z. A Review of Hydroxyapatite-based Coating Techniques: Sol-gel and Electrochemical Depositions on Biocompatible Metals // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2015. – №. 9. – P. 267-325.
- 10 Catauro M., Papale F., Sapio L., Naviglio S. Biological influence of Ca/P ratio on calcium phosphate coatings by sol-gel processing // Materials Science and Engineering C. – 2016. – Vol. 65. – P. 188-193.
- 11 Твердохлебов С.И., Шестериков Е.В., Мальчихина А.И. Особенности формирования кальций-фосфатных покрытий методом ВЧ магнетронного напыления на имплантатах // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – №. 320(2). – С. 73-79.
- 12 Erwin A.V. Surface Modification for Biocompatibility // Engineered Biomimicry. – 2013. – Vol. 8. – P. 189-220.
- 13 Родионов И.В. Научные подходы к созданию биосовместимых имплантационных материалов. – Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та. – 2004. – 9 с.

14 Буланов Е.Н. Получение и исследование наноструктурированных биосовместимых материалов на основе гидроксиапатита: Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. – 2012. – 103 с.

15 Михеева М.С., Ганич Т.В., Ларионов Е.В., Дроздова Г.А., Имплантанты в стоматологии: показания и противопоказания к клиническому применению // Здоровье и образование в XXI веке. – 2006. – Т. 8, №. 11. – С. 521-522.

16 Guillaume B., Dental implants: A review // Morphologie. – 2016. – V. 25 – P. 2-10.

17 Бутовский К.Г., Лясникова А.В., Лепилин А.В., Лясников В.Н. Биоактивные материалы и покрытия в дентальной имплантологии – Саратов: СГТУ, 2005. – 186 с.

18 Синтезы неорганических соединений / под ред. Джолли У.-М.: Мир – 1967. – Т. 2. – 440 с.

19 Aoki H. Science and medical applications of hydroxyapatite. – Tokyo: JAAS, – 1990. – 230 p.

20 Bouyer E., Gitzhofer F., Boulos M. I. Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2000. – Vol. 11(8). – P. 523-528.

21 Данильченко С.Н., Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (обзор) // Вестник СумДУ. Серия Физика, математика, механика. – 2007. – №. 2. – С. 38-39.

22 Орловский В.П. Энтальпия образования гидроксиапатита: структурно-термическая модель // Неорг. хим. – 1996. – Т. 41, № 9. – С. 1531-1533.

23 Калита В.И., Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей имплантатах // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – №. 5 – P. 28-45.

24 Yang Y., Kim K.H., Ong J. L., A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process - an alternative to plasma spraying // Biomaterials. – 2005, – Vol. 26, – P. 327-337.

25 Хлусов И. А., Пичугин В. Ф., Рябцева М. А. Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2007. – 149 с.

26 ООО "Сабарос", Процесс плазменного напыления <http://www.flamespraytech.ru/processes/plasma-spray> 11.11.2017

27 Кудинов В.В. Плазменные покрытия. – М.: Наука, 1977. – 184 с.

28 Haifeng X., Xin G., Guanxiong L., nkun X., Dayu L., Yanjun Zh., Peizhi Zh., Chao Zh. Deposition, nanostructure and phase composition of suspension plasma-sprayed hydroxyapatite coatings // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42(7). – P. 8684-8686.

29 Aleksandr A. F., Plasma-Induction Spraying of Nanocrystalline Hydroxyapatite Coatings Obtained on Titanium Intraosseous Implants // Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials. – 2015. – Vol. 13. – P. 293-317.

30 Rolando T., Candidato Jr., Pawed S., Lech P., Alain D. Preliminary study of hydroxyapatite coatings synthesis using solution precursor plasma spraying // *Surface and Coatings Technology* – 2015. – Vol. 277. – P. 242-250.

31 Radu A. R., Viorel-A. S., Alexandra I. B., Utu D. Deposition of titanium nitride and hydroxyapatite-based biocompatible composite by reactive plasma spraying // *Applied Surface Science* – 2012. – Vol. 258, Iss. 8. – P. 3871-3876.

32 Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые процессы в растворах электролитов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2005. – 255 с.

33 Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 186 с.

34 Суминов И.В., Белкин П.Ф., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / под общей редакцией И.В. Суминова: в 2-х томах – М.: Техносфера. – Т. 1. – 464 с; Т. 2. – 512 с.

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

36 Cui W.F., n L., Zhou L. Surface characteristics and electrochemical corrosion behavior of a pre-anodized microarc oxidation coating on titanium alloy, *Mater. Sci. Eng. C.* – 2013. – Vol. 33. – P. 3775-3779.

37 Wang Y.M., Guo J.W., Zhuang J.P., ng Y.B., Shao Z.K., n M.S., et al. Development and characterization of MAO bioactive ceramic coating grown on micropatterned Ti–6Al–4V alloy surface // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – Vol. 299. – P. 58-65.

38 Wang H., Zhu R., Lu Y., Xiao G., Ma X., Li Y. Structures and properties of layered bioceramic coatings on pure titanium using a hybrid technique of sandblasting and micro-arc oxidation // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 282. – P. 271-280.

39 Wang L., Shi L., Chen J., Shi Z., Ren L., Wang Y. Biocompatibility of Si-incorporated TiO₂ film prepared by micro-arc oxidation // *Mater. Lett.* – 2014. – Vol. 116. – P. 35-38.

40 Venkateswarlu K., Rameshbabu N., Sreekanth D., Bose A.C., Muthupandi V., Subramanian S. Fabrication and characterization of micro-arc oxidized fluoride containing titania films on Cp Ti // *Ceram. Int.* – 2013. – Vol. 39. – P. 801-812.

41 Mamayeva A.A., Kenzhegulov A.K., Panichkin A.V., Kalipekova M.A. Obtaining calcium-phosphate coatings on titanium substrate under conditions of micro-arc oxidation // *Complex use of mineral resources.* – 2017. – №. 2. – P. 33-40.

42 Мамаева А.А., Паничкин А.В., Калипекова М.А., Кенжегулов А.К., Бахытулы Н. Получение кальций-фосфатных покрытий на титановой подложке в условиях микродуговой обработки // *Industry 4.0. Scientific Proceedings.* – Болгария, 2016. – Т. 27/213. – С. 116-119.

43 Герк С.А., Шаркеев Ю.П., Голованова О.А., Куляшова К.С., Комарова Е.Г., Толкачева Т.В. Получение биомиметического кальций-фосфатного

покрытия на титановом сплаве ВТ1-0 микродуговым методом // Вестн. Ом. ун-та. – 2015. – №. 1. – С. 41-45.

44 Шаркеев Ю.П., Легостаева Е.В., Хлусов И.А., Куляшова К.С., Комарова Е.Г., Физико-химические и биологические свойства микродуговых кальцийфосфатных покрытий на титане и цирконии // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – №. 2. – С. 51-64.

45 Fan X., Feng B., Di Y., Lu X., Duan K., Wang J., et al. Preparation of bioactive TiO₂ film on porous titanium by micro-arc oxidation // Appl. Surf. Sci. – 2012. – Vol. 258 – P. 7584-7588.

46 Sakine A., Hamid R. R., Farhad G. Microstructure and properties of nanostructured calcium phosphate/titania porous coatings via micro arc oxidation // Characterization and development of biosystems and biomaterials – 2013. – Vol. 29. – P. 227-234.

47 Wensen J., Minghua Z., Lei J., an Z., Qing G., Min R., Qingyu F. Assessment of osteoinduction using a porous hydroxyapatite coating prepared by micro-arc oxidation on a new titanium alloy // International Journal of Surgery – 2015. – Vol. 24. – P. 51-56.

48 Teh T.H., Berkani A., Mato S., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H., et al. Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium // Corros. Sci. – 2003. – V. 45. – P. 2757-2768.

49 Li L., Sankara N., Kim Y.K., Kong Y., Park I.S., Bae T.S., et al. Deposition of microarc oxidation–polycaprolactone duplex coating to improve the corrosion resistance of magnesium for biodegradable implants // Thin Solid Films. – 2014. – Vol. 562. – P. 561-567.

50 Dickerson J. H. and Boccaccini A. R. Electrophoretic deposition of nanomaterials. – 2012. – Vol. 50. – P. 1254-1256.

51 Zhitomirsky I. Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects // Advances in Colloid and Interface Science. – 2002. – Vol. 97. – P. 279-317.

52 Salman S. A., Kuroda K., and Okido M., Preparation and characterization of hydroxyapatite coating on AZ31 Mg alloy for implant applications // Bioinorg Chem Appl. – 2013. – Vol. 2013. – P. 175756-175762.

53 Kuo M. C. and Yen S. K. The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature // Materials Science and Engineering. – 2002. – Vol. 20. – P. 153-160.

54 He L., Wu Z., and Chen Z. In-situ growth of nanometric network calcium phosphate/porous Al₂O₃ biocomposite coating on Al Ti substrate // Chinese journal of nonferrous metals. – 2004. – Vol. 14. – P. 460-464.

55 Yang B., Uchida M., Kim H.-M., Zhang X., and Kokubo T. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment // Biomaterials. – 2004. – Vol. 25. – P. 1003-1010.

56 Zhao X., Yang L., Zuo Y., and Xiong J. Hydroxyapatite coatings on titanium prepared by electrodeposition in a modified simulated body fluid // Chinese journal of chemical engineering. – 2009. – Vol. 17. – P. 667-671.

- 57 Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. – СПб.: Элмор, 2008. – 255 с.
- 58 Шилова О.А., Кручинина И.Ю. Золь-гель технология микро- и наночастиц и нанокompозитов: курс лекций, лекция 2. – СПб, 2012 – С. 10-13
- 59 Brinker C.J., Scherer G.W. The physics and chemistry of sol-gel processing – New York.: Gulf Professional Publishing, 1990. – 908 p.
- 60 Zhang J. X., Guan R. F., and Zhang X. P. Synthesis and characterization of sol-gel hydroxyapatite coatings deposited on porous NiTi alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 4643-4648.
- 61 Costa D. O., Dixon S. J., and Rizkalla A. S. One and three-dimensional growth of hydroxyapatite nanowires during sol-gel-hydrothermal synthesis // ACS applied materials & interfaces. – 2012. – V. 4. – P. 1490-1499.
- 62 Wang F., Li M.-S., Lu Y.-P., Qi Y.-X., and Liu Y.-X. Synthesis and microstructure of hydroxyapatite nanofibers synthesized at 37° C // Materials chemistry and physics. – 2006. – Vol. 95. – P. 145-149.
- 63 Agrawal K., Singh G., Prakash S., and Puri D. Synthesis of HA by various sol-gel techniques and their comparison: a review // International Journal of Surface Engineering & Materials Technology. – 2012. – Vol. 2(1). – P. 27-32.
- 64 Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys // Acta Biomaterialia. – 2014. – V.10. – P. 2919-2934.
- 65 Bakan F., Laçin O., and Sarac H. A novel low temperature sol-gel synthesis process for thermally stable nano crystalline hydroxyapatite // Powder Technology – 2013. – Vol. 233. – P. 295-302.
- 66 Qu H. and Wei M. Improvement of bonding strength between biomimetic apatite coating and substrate // Journal of biomedical materials research part B: Applied biomaterials. – 2008. – Vol. 84. – P. 436-443.
- 67 Roest R., Latella B. A., Heness G., and Ben-Nissan B. Adhesion of sol-gel derived hydroxyapatite nanocoatings on anodised pure titanium and titanium (Ti6Al4V) alloy substrates // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205. – P. 3520-3529.
- 68 Chai C. and Ben-Nissan B. Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 1999. – Vol. 10. – P. 465-469.
- 69 Mohd Yusoff M.F., Abdul Kadir M.R., Iqbal N., Hassan M.A., and Hussain R. Dipcoating of poly (ϵ -caprolactone)/hydroxyapatite composite coating on Ti6Al4V for enhanced corrosion protection // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 245. – P.102-107.
- 70 Hornberger H., Virtanen S., and Boccaccini A. Biomedical coatings on magnesium alloys – a review // Acta biomaterialia. – 2012. – Vol. 8. – P. 2442-2455.
- 71 Wen C. E., Xu W., Hu W. Y., and Hodgson P. D. Hydroxyapatite/titania sol-gel coatings on titanium-zirconium alloy for biomedical applications // Acta Biomaterialia. – 2007. – Vol. 3. – P. 403-410.

72 Ji X., Lou W., Wang Q., Ma J., Xu H., Bai Q., et al. Sol-gel-derived hydroxyapatite-carbon nanotube/titania coatings on titanium substrates // International journal of molecular sciences. – 2012. – Vol. 13. – P. 5242-5253.

73 Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики – Томск: СТТ, 2001. – 480 с.

74 Rossnagel S.M. Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering. – Geneva: Technomic Publishing Co, 1995. – 136 p.

75 Euler A., Santosa M., Simona V., Mateescuc M., Faerberb J., Acostab M., Pelletierd H., Anselmec K. Physical-chemical and biological behavior of an amorphous calcium phosphate thin film produced by RF-magnetron sputtering // Materials Science and Engineering C. – 2012. – Vol. 32(7). – P. 2086-2095.

76 Штанский Д.В., Глушакова Н.А., Башкова И.А., Харитоновна М.А., Мойжесс Т.Г., Швейко А.Н., Корнеев Ф.В., Петржик М.И., Левашов Е.А., Rossi F. Новые биосовместимые покрытия трибологического назначения для медицины // Известия вузов.Сер.Цветная металлургия. – 2004. – №. 6. – С. 66-74.

77 Surmeneva M. A., Chaikina M. V., Zaikovskiy V.I., Pichugin V. F., Bucked V., Prymake O., Epplee M., Surmenev R.A. The structure of an RF-magnetron sputter-deposited silicate-containing hydroxyapatite-based coating investigated by high-resolution techniques // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 218. – P. 39-46.

78 Yamashita K., Arashi T., Kitagaki K., Yamasa S., Umegaki T. Preparation of apatite thin films through rf-sputtering from calcium phosphate glasses //Am. Ceram. Soc. – 1994. – Vol. 77. – P. 2401-2410.

79 Wolke J.G.C., van Dijk K., Schaeken H.G., de Groot K., Jansen J.A. Study of the surface characteristics of magnetron-sputter calcium phosphate coatings // Biomed. Mater. Res. – 1994. – Vol. 28. – P. 1477-1484.

80 Jansen J.A., Wolke J.G.C., Swann S., van der Waerden J.P.C.M., de Groot K. Application of magnetron sputtering for producing ceramic coatings on implant materials // Clin. Oral Implants Res. –1993. – V. 4. – P. 28-34.

81 van Dijk K., Schaeken H.G., Wolke J.G.C., Jansen J.A. Influence of annealing temperature on RF magnetron-sputtered calcium phosphate coatings // Biomaterials. – 1996. – Vol. 17. – P. 405-410.

82 Mihaela D., Anna A., Ivanova M., Surmeneva A., Mariana B., Alexander I. T., Viorel B., Surmenev R. A., Vladescu A. Tribological behaviour of RF-magnetron sputter deposited hydroxyapatite coatings in physiological solution // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43(9). – P. 6858-6867.

83 dos Santos E.A., Simona M., Mihaela M., Jacques F., Manuel A., Herve P., Karine A., Jacques W. Physical-chemical and biological behavior of an amorphous calcium phosphate thin film produced by RF-magnetron sputtering // Materials Science and Engineering C. – 2012. – Vol. 32. – P. 2086-2095.

84 López E.O., André L. R., Braulio S. A., Rogelio O. O., Alexandre M., Alexandre M. R. Crystalline nano-coatings of fluorine-substituted hydroxyapatite

produced by magnetron sputtering with high plasma confinement // *Surface & Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 264. – P. 163-174.

85 Surmeneva M.A., Mukhametkaliyev T.M., Tyurin A.I., Teresov A.D., Koval N.N., Pirozhkova T.S., Shuvarin I.A., Shuklinov A.V., Zhigachev A.O., Oehr C., Surmenev R.A. Effect of silicate doping on the structure and mechanical properties of thin nanostructured RF magnetron sputter-deposited hydroxyapatite films // *Surface & Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 275. – P. 176-184.

86 Vladescua A., Padmanabhan S.C., Azem F. A., Braic M., Titorencu I., Birlik I., Morris M.A., Braic V. Mechanical properties and biocompatibility of the sputtered Ti doped hydroxyapatite // *Mechanical behavior of biomedical materials*. – 2016. – №. 63. – P. 314-325.

87 Сурменев Р.А., Сурменева М.А., Евдокимов К.Е., Пичугин В.Ф., Эппле М. Зависимость свойств магнетронных Са-Р покрытий, сформированных из плазмы ВЧ-разряда, от параметров напыления // *Физика и химия обработки материалов*. – 2010. – №. 4. – С. 57-65.

88 Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Pichugin V.F., Koval' N.N., Teresov A D., Ivanova A.A., Grubova I.Yu., Ignatov V.P., Primak O., Epple M. Adhesion properties of a silicon containing calcium phosphate coating deposited by rf magnetron sputtering on a heated substrate // *Journal of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques*. – 2013. – Vol. 7(5). – P. 944-955.

89 Pichugin V. F., Surmeneva M. A., Surmeneva R. A., Khlusov I. A., Epple M. Study of physicochemical and biological properties of calcium phosphate coatings prepared by rf magnetron sputtering of silicon substituted hydroxyapatite // *Journal of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques*. – 2011. – Vol. 5(5). – P. 863-869.

90 Gorodzha S. N., Surmeneva M. A., Surmenev R. A., Gribennikov M. V., Pichugin V. F., Sharonova A. A., Pustovalova A. A., Prymack O., Epple M., Wittmar A., Ulbricht M., Gogolinskii K. V., Kravchuk K. S. Wettability of thin silicate-containing hydroxyapatite films formed by rf-magnetron sputtering // *Russian Physics Journal*. – 2014. – Vol. 56. – P.1318-1326.

91 Stan G. E. Adherent functional graded hydroxylapatite coatings produced by sputtering deposition techniques // *Journal of optoelectronics and advanced materials*. – 2009. – Vol. 11(8). – P. 1132-1138.

92 Nelea V., Morosanu C., Bercu M., Mihailescu I.N. Interfacial titanium oxide between hydroxyapatite and TiAlFe substrate // *Mater. Sci. Mater. Med.* – 2007. – Vol. .18. – P. 2347-2354.

93 Surmenev R.A. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication // *Surface & Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206. – P. 2035-2056.

94 Mohseni E., Zalnezhad E., Bushroa A.R. Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper // *International Journal of Adhesion and Adhesives* – 2014. – Vol. 48. – P. 238-257.

95 Кенжегулов А.К., Мамаева А.А., Паничкин А.В. Получение кальций-фосфатных покрытий // Журнал Горения и плазмохимия. – 2017. – Т.15, № 3. – С. 254-267.

96 Pichugin V.F., Surmenev R.A., Shesterikov E.V., Ryabtseva M.A., Eshenko E.V., Tverdokhlebov S.I., Prymak O., Epple M. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel-titanium by rf-magnetron-sputtered deposition: Composition, structure and micromechanical properties // Surface & Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – P. 3913-3920.

97 van der Wal E., Oldenburg S.J., Heij T., Denier van der Gon A.W., Brongersma H.H., Wolke J.G.C., Jansen J.A., Vredenberg A.M. Adsorption and desorption of Ca and PO₄ species from SBFs on RF-sputtered calcium phosphate thin films // Appl. Surf. Sci. – 2006. – Vol. 252. – P. 3843-3854.

98 Иевлев В.М., Домашевская Э.П., Терехов В.А., Кашкаров В.М., Вахтель В. М., Третьяков Ю.Д., Путляев В.И., Баринов С.М., Смирнов В.В., Белоногов Е.К., Костюченко А.В. Синтез нанокристаллических пленок гидроксиапатита // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9, №. 3. – С. 209-215.

99 Ivanova A.A., Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Depla D., Influence of deposition conditions on the composition, texture and microstructure of RF-magnetron sputter-deposited hydroxyapatite thin films // Thin Solid Films. – 2015. – Vol. 591. – P. 368-374.

100 Yonggang Y., Wolke J.G.C., Yubao Li, Jansen J.A. The influence of discharge power and heat treatment on calcium phosphate coatings prepared by RF magnetron sputtering deposition // Mater Sci: Mater. Med. – 2007. – Vol. 18. – P. 1061-1069.

101 Van der Wal E., Wolke J.G.C., Jansen J.A., Vredenberg A.M. Initial reactivity of rf magnetron sputtered calcium phosphate thin films in simulated body fluids // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 246. – P. 183-192.

102 Aparicio C., Rodriguez D., Gil F.J. Variation of roughness and adhesion strength of deposited apatite layers on titanium dental implants // Mater Sci Eng C. – 2010. – Vol. 31. – P. 320-324.

103 Ntsoane T.P., Topic M., Bucher R. Near-surface in vitro studies of plasma sprayed hydroxyapatite coatings // Powder Diffr. – 2011. – Vol. 26. – P. 138-144.

104 Zhao G.L., Wen G., Song Y., Wu K. Near surface martensitic transformation and recrystallization in a Ti–24Nb–4Zr–7.9Sn alloy substrate after application of a HA coating by plasma spraying // Mater. Sci. Eng. C. – 2011. – Vol. 31. – P. 106-113.

105 Boyd A.R., Burke G.A., Duffy H., Holmberg M., O' Kane C., Meenan B.J., et al. Sputter deposited bioceramic coatings: surface characterisation and initial protein adsorption studies using surface-MALDI-MS // Mater. Sci: Mater. Med. – 2011. – Vol. 22. – P. 71-84.

106 Chen Y., Zheng X., Xie Y., H, Ding C., Li H., et al. Silver release from silvercontaining hydroxyapatite coatings // Surf. Coat. Technol. – 2010. – Vol. 205. – P. 1892-1896.

- 107 Kokubo T. Bioactive glass ceramics: properties and applications // *Biomaterials*. – 1991. – Vol. 12. – P. 155-163.
- 108 Kokubo T., Kushitani H., Sakka S., Kitsugi T., Yamamuro T. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A–W // *Biomedical Materials Research*. – 1990. – Vol. 24. – P. 721-734.
- 109 Kokubo T. Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27. – P. 2907-2915.
- 110 d’Haese R., Pawlowski L., Bigan M., Jaworski R., Martel M. Phase evolution of hydroxyapatite coatings suspension plasma sprayed using variable parameters in simulated body fluid // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – Vol. 204. – P. 1236-1246.
- 111 Thian E.S., Huang J., Best S.M., Barber Z.H., Bonfield W. Novel silicon-doped hydroxyapatite (Si-HA) for biomedical coatings: an in vitro study using acellular simulated body fluid // *Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* – 2006. – Vol. 76. – P. 326-333.
- 112 Huang Y., Song L., Liu X., Xiao Y., Wu Y., Chen J., Wu F., Gu Z. Hydroxyapatite coatings deposited by liquid precursor plasma spraying: controlled dense and porous microstructures and osteoblastic cell responses // *Biofabrication*. – 2010. – Vol. 2. – P. 1-10.
- 113 Lo W.J., Grant D.M., Ball M.D., Welsh B.S., Howdle S.M., Antonov E.N., Bagratashvili V.N., Popov V.K. Physical, chemical, and biological characterization of pulsed laser deposited and plasma sputtered hydroxyapatite thin films on titanium alloy // *Biomed. Mater. Res.* – 2000. – Vol. 50. – P. 536-545.
- 114 Bai X., Sandukas S., Appleford M.R., Ong J.L., Rabiei A. Deposition and investigation of functionally graded calcium phosphate coatings on titanium // *Acta Biomater.* – 2009. – Vol. 5. – P. 3563-3572.
- 115 Lu Y.P., Chen Y.M., Li S.T., Wang J.H. Surface nanocrystallization of hydroxyapatite coating. *Acta Biomater.* – 2008. – Vol. 4. – P. 1865-1872.
- 116 Turkan U., Guden M. The effect of surface treatment on CaP deposition of Ti6Al4V open cell foams in SBF solution // *Ceramics International*. – 2010. – Vol. 36. – P. 1805-1816.
- 117 Jelínek M., Olsan V., Jastrabík L., Studnicka V., Hnatowicz V., Kvitek J., Havranek V., Dostálová T., Zergioti I., Petrakis A., Hontzopoulos E., Fotakis C. Effect of processing parameters on the properties of hydroxylapatite films grown by pulsed laser deposition // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 257. – P. 125-129.
- 118 Van Q.L., Genevieve P., Andrea C., Lia R., Wafa I.A., Hadeer I.M., Adele C. Alternative technique for calcium phosphate coating on titanium alloy implants // *Biomater.* – 2014. – Vol. 4. – P. e28534-1-e28534-8.
- 119 Труфанов Д.Ю., Номоев А.В., Буянтуев М.Д., Базарова Д.Ж., Сангаа Д., Бардаханов С.П. Получение пористой прочной керамики из наногидроксиапатита // *Вестник НГУ, Серия Физика*. – 2008. – Т.3(4). – С. 40-46.
- 120 Твердохлебов С.И., Погребенков В.М., Волокитина Т.Л., Шестериков Е.В., Горбатенко В.В. Способ изготовления мишени из

гидроксиапатита для ионно-плазменного напыления покрытий, – 2017. – Бюл.№. 30. – С. 8.

121 Boyd A.R., Rutledge L., Randolph L.D., Meenan B.J. Strontium-substituted hydroxyapatite coatings deposited via a co-deposition sputter technique // *Materials Science and Engineering C*. – 2015. – Vol. 46. – P. 290-300.

122 Fang Y., Agrawal D.K., Roy D.M. Thermal stability of synthetic hydroxyapatite // *Hydroxyapatite and related materials* // CRC Press, Boca Raton. – 1994. – P. 269-280.

123 Ivanova A.A., Surmeneva M.A., Tyurin A.I., Pirozhkova T.S., Shuvarin I.A., Prymak O., Epple M., Chaikina M.V., Surmenev R.A. Fabrication and physico-mechanical properties of thin magnetron sputter deposited silver-containing hydroxyapatite films // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 360. – P. 929-935.

124 Tetsuro Y., Yoshikazu T., Ari I. Fabrication of hydroxyapatite thin films for biomedical applications using RF magnetron sputtering // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2006. – Vol. 249. – P. 723-725.

125 Ozeki K., Hoshino T., Aoki H., Masuzawa T. Phase Composition of sputtered film from a mixture target of hydroxyapatite and strontium-apatite // *Mater. Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 29(1). – P. 1-6.

126 Prosolov K.A., Popova K.S., Belyavskaya O.A., Rau J.V., Gross K.A., Ubelis A., Sharkeev Yu.P. RF magnetron-sputtered coatings deposited from biphasic calcium phosphate targets for biomedical implant applications // *Bioactive Materials*. – 2017. – Vol. 2. – P. 170-176.

127 Shainburg A.P.M., Valerio P., Zonari A., Oktar F.N., Ozyegin L.S., Craca M.P.F., Leite M.F., Goes A.M. Attachment and proliferation of osteoblasts on lithium hydroxyapatite composites // *Adv. Mater. Sci. Eng.* – 2012. – №. 2. – P. 1-10.

128 Ziani S., Meski S., Khireddine H., Characterization of magnesium-doped hydroxyapatite prepared by sol-gel process // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2014. – Vol. 11. – P. 83-91.

129 Gibson I.R., Bonfield W. Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite // *Biomed. Mater. Res.* – 2002. – Vol. 59. – P. 697-708.

130 Trullo N.A., Oldinski R.A., Ma H., Bryers J.D., Williams J.D., Popat K.C. Antibacterial effects of silver-doped hydroxyapatite thin films sputter deposited on titanium // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2012. – Vol. 32. – P. 2135-2144.

131 Kürkcü M., Benliday M.E., Ozsoy S., Ozyeğin L.S., Oktar F.N., Kurtoglu C. Histomorphometric evaluation of implants coated with enamel or dentine derived fluoride-substituted apatite // *Mater. Sci. Mater. Med.* – 2008. – Vol. 19. – P. 59-65.

132 Stanic V.S., Dimitrijevic S., Antic-Stankovic J., Mitric M., Jokic B., Plecas I.B., Raicevic S. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zincdoped hydroxyapatite nanopowders // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 256. – P. 6083-6089.

133 Alshemary A.Z., Goh Y.F., Akram M., Kadir M.R.A., Hussain R. Microwave assisted synthesis of nano sized sulphate doped hydroxyapatite // *Mater. Res. Bull.* – 2013. – Vol. 48. – P. 2106-2110.

134 Ligot S., Godfroid T., Music D., Bousser E., Schneider J.M., Snyders R. Tantalumdoped hydroxyapatite thin films: synthesis and characterization // *Acta Mater.* – 2012. – Vol. 60. – P. 3435-3443.

135 Жук И.В., Рассказова Л.А., Коротченко Н.М.. СВЧ- синтез серебро- и цинксодержащих гидроксипатитов и исследование их физико-химических свойств // XIII Междун. конф. студ., аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 2016. – С. 11-13.

136 Prosolov K.A., Belyavskaya O.A., Muehle U., Sharkeev Y.P. Thin Bioactive Zn substituted hydroxyapatite coating Deposited on Ultrafine-grained Titanium substrate: structure analysis // *Frontiers in Materials.* – 2018. – Vol. 5. – P.1-8.

137 Kohn D.H. Metals in medical application // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 1998. – Vol. 3(3). – P. 309-316.

138 Niinomi M. Biologically and mechanically biocompatible titanium alloys // *Mater. Trans.* – 2008. – Vol. 49. – P. 2170-2178.

139 Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-A review // *Prog. Mater. Sci.* – 2009. – Vol. 54. – P. 397-425.

140 Mishnaevsky L., Levashov E., Valiev R. Z., Segurado J., Sabirov I., Enikeev N., Prokoshkin S., Solov'yov A.V., Korotitskiy A., Gutmanas E., Gotman I., Rabkin E., Psakh'e S., Dluhos L., Seefeldt M., Smolin A. Nanostructured titanium-based materials for medical implants: Modeling and development // *Materials Science and Engineering R.* – 214. – Vol. 81. – P. 1-19.

141 Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications // *Metal. Mater. Trans. A.* – 2002. – V. 33. – P. 477-486.

142 Estrin Y., Ivanova E.P., Michalska A., Truong V.K., Lapovok R., Boyd R. Accelerated stem cell attachment to ultrafine grained titanium // *Acta Biomater.* – 2011. – Vol. 7. – P. 900-906.

143 Трофимов В.В., Федчишин О.В., Клименов В.А. Титан, сплавы титана и их применение в стоматологии // *Сибирский медицинский журнал.* – 2009. – №. 7. – С. 10-12.

144 Andersson O.H., Lui G., Kangasniemi K., Juhanoja J. Evaluation of the acceptance of glass in bone // *Mater. Sci.: Materials in Medicine.* – 1992. – Vol. 3. – P. 145-150.

145 Пост вакуумный универсальный ВУП-5. Техническое описание и инструкция по эксплуатации.– Сумы, 1989. Кн. 3. – 8 с.

146 Betty L., John A. J. Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants. – New York.: Springer, 2009. – 326 p.

147 Variola F., Brunski J.B., Orsini G., Tambasco de Oliveira P., Wazen R., Nanci A. Nanoscale surface modifications of medically relevant metals: state-of-the art and perspectives // *Nanoscale.* – 2011. – Vol. 3. – P. 335-353.

148 Perry A.J. Scratch adhesion testing of hard coatings // *Thin Solid Films.* – 1983. – Vol. 107. – P. 167-180.

- 149 Steinmann P., Hintermann H. Adhesion of TiC and Ti(C, N) coatings on steel // *Vac. Sci. Technol. A3*. – 1985. – Vol. 15. – P. 2394-2400.
- 150 Valli J., Makela U., Matthews A., Murawa V. TiN coating adhesion studies using the scratch test method. // *Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films*. – 1985. – Vol. 6(3). – P. 2411-2414.
- 151 Pan C.T., Wu T.T., Liu C.F., Su C.Y., Wang W.J., Huang J.C. Study of scratching mg-based bmg using nanoindenter with berkovich probe // *Mat. Sci. Eng. A*. – 2010. – Vol. 527. – P. 2342-2349.
- 152 ГОСТ ISO/TS 10993-19-2011. Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. – Введ 2013-01-01. – М.: Стандартиформ, 2013.– 29 с.
- 153 Васильев М.А., Беда В.И., Гурин П.А. Физиологический отклик на состояние поверхности металлических дентальных имплантатов. – Львов: ГалДент, 2010. – 118 с.
- 154 Кенжегулов А.К., Мамаева А.А., Паничкин А.В. Исследование кальций-фосфатных покрытий, полученные методом ВЧ магнетронного распыления // *Вестник КазНУТУ*. – 2018. – № 6. – С. 271-276.
- 155 Шестериков Е.В. Методы и оборудование для формирования гибридных биологически совместимых покрытий на имплантатах для хирургии: дис. ... к. тех. н. – Томск, 2012. – 189 с.
- 156 Kenzhegulov A.K., Mamayeva A.A., Panichkin A.V. Adhesion properties of calcium phosphate coatings on titanium // *Complex Use of Mineral Resources*. – 2017. – №. 3. – P. 35-41.
- 157 Мамаева А.А., Кенжегулов А.К., Паничкин А.В. Исследование влияния термообработки на покрытие гидроксиапатит // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2018. – Т. 54, №. 3. – С. 287 -292.
- 158 Mamayeva A. A., Kenzhegulov A. K., Panichkin A. V. A Study of the influence of thermal treatment on hydroxyapatite coating // *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*. – 2018. – Vol. 54, No. 3. – P. 476-480.
- 159 Фримантл М. Химия в действии. – М.: Мир, 1991. – 524 с.
- 160 Параскевич В.Л. Дентальная имплантология: Основы теории и практики: научнопрактическое пособие. – Минск: ООО «Юнипресс», 2002. – С. 163-165.
- 161 Сурменева М. А., Сурменев Р. А., Пичугин В. Ф., Коваль Н. Н., Тересов А. Д., Иванова А. А., Грубова И. Ю., Игнатов В. П., Примаков О., Эппле М. Исследование адгезионных свойств кремнийсодержащего кальций фосфатного покрытия, осажденного методом ВЧ магнетронного распыления на нагретую подложку, поверхность // *Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2013. – №. 10. – С. 32-40.
- 162 Balani K., Narimkar S.P., Keshri A., Chen Y., Dahotre N.B., Agarwal A. Multiscale wear of plasma sprayed carbon nanocomposites reinforced aluminium oxide nanocomposite coating // *Acta Mater*. – 2008. – Vol. 56. – P. 5984-5994.
- 163 Useinov A.S., Useinov S.S. Scratch hardness evaluation with in-situ pile-up effect estimation // *Phil. Mag*. – 2012. – Vol. 92. – P. 3188-3198.

164 Chen M., Liu D., You C., Yang X., Cui Z. Interfacial characteristic of graded hydroxyapatite and titanium thin film by magnetron sputtering. // *Surface & Coatings Technology*. – 2007. – №. 201. – P. 5688-5691

165 A. von Keudell. Surface processes during thin-film growth. // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2000. – №. 9. – P. 445-457.

166 Мамаева А.А., Кенжегулов А.К., Паничкин А.В. Механические свойства кальций-фосфатных покрытий полученных методом высокочастотного магнетронного распыления // IX Междун. симпоз. «Горение и плазмохимия». – Алматы, 2017. – С. 106-109.

167 Кенжегулов А.К., Мамаева А.А., Паничкин А.В. Трибологическое поведение кальций-фосфатных покрытий осажденных на титане магнетронным распылением // V Междун. науч. конф. «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов». – Алматы, 2018. – С. 59-61.

168 Yang Y., Agrawal C.M., Kim K.H., Martin H., Schulz K., Bumgardner I.D., Ong J.L. Characterization and dissolution behavior of sputtered calcium phosphate coatings after different postdeposition heat treatment temperatures // *Journal Oral Implantol.* – 2003. – Vol. 29(6). – P. 270-277.

169 Mamaeva A.A., Wieleba W. K., Kenzhegulov A.K., Kowalewski P. Investigation of hydroxyapatite-titanium composite properties during heat treatment // *Acta of Bioengineering and Biomechanics*. – 2017. – V. 19, No.4. – P. 161-169.

170 Мамаева А.А., Паничкин А.В., Кенжегулов А.К., Меркибаев Е.С. Исследование влияния термообработки на состав, структуру, морфологию биокompозита // Междун. конф. «Ресурсосберегающие технологии в обогащение руд и металлургии цветных металлов». – Алматы, 2015. – С. 261-265.

171 Снежко Л.А., Калиниченко О.А., Миснянкин Д.А. Синтез фосфата кальция на титане // *Электронная обработка материалов*. – 2015. – №. 51(3). – С. 114-119.

172 Huang P., Wang F., Xu K., Han Y. Mechanical properties of titania prepared by plasma electrolytic oxidation at different voltages // *Surf.Coat.Technol.* – 2007. – Vol. 201. – P. 5168-5171.

173 Аронов А.М., Пичугин В.Ф., Ещенко Е.В., Рябцева М.А., Сурменев Р.А., Твердохлебов С.И. Тонкие кальций-фосфатные покрытия, полученные методом высокочастотного магнетронного распыления и перспективы их применения в медицинской технике // *Медицинская техника*. – 2008. – №. 3. – С. 18-22.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список публикаций по теме исследования

- 1 Мамаева А.А., Паничкин А.В., Кенжегулов А.К., Меркибаев Е.С. Исследование влияния термообработки на состав, структуру, морфологию биокompозита // Междун. конф. «Ресурсосберегающие технологии в обогащение руд и металлургии цветных металлов». – Алматы, 2015. – С. 261-265.
- 2 Мамаева А.А., Паничкин А.В., Калипекова М.А., Кенжегулов А.К., Бахытулы Н., Получение кальций-фосфатных покрытий на титановой подложке в условиях микродуговой обработки // Industry 4.0. Scientific Proceedings. – София, 2016 – С. 116-119.
- 3 Mamaeva A.A., Wieleba W.K., Kenzhegulov A.K., Kowalewski P. Investigation of hydroxyapatite-titanium composite properties during heat treatment // Acta of Bioengineering and Biomechanics. – 2017. – Vol. 19, No.4. – P. 161-169.
- 4 Мамаева А.А., Кенжегулов А.К., Паничкин А.В. Механические свойства кальций-фосфатных покрытий полученных методом высокочастотного магнетронного распыления // IX Международный симпозиум «Горение и плазмохимия». – Алматы, 2017. – С. 106-109.
- 5 Kenzhegulov A.K., Mamayeva A.A., Panichkin A.V. Adhesion properties of calcium phosphate coatings on titanium // Complex Use of Mineral Resources. – 2017. – №. 3. – P. 35-41.
- 6 Кенжегулов А.К., Мамаева А.А., Паничкин А.В. Получение кальций-фосфатных покрытий // Журнал Горения и плазмохимия. – 2017. – Т.15, №. 3. – С. 254 -267.
- 7 Mamayeva A.A., Kenzhegulov A.K., Panichkin A.V., Kalipekova M.A. Obtaining calcium-phosphate coatings on titanium substrate under conditions of micro-arc oxidation // Complex use of mineral resources. – 2017. – №. 2. – P. 33-40.
- 8 Кенжегулов А.К., Мамаева А.А., Паничкин А.В. Трибологическое поведение кальций-фосфатных покрытий осажденных на титане магнетронным распылением // V Междун. науч. конф. «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов». – Алматы, 2018. – С. 59-61.
- 9 Мамаева А.А., Кенжегулов А.К., Паничкин А.В. Исследование влияния термообработки на покрытие гидроксиапатит // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2018. – Т.54, №. 3. – С. 287 -292.
- 10 Mamaeva A. A., Kenzhegulov A. K., Panichkin A. V. A Study of the influence of thermal treatment on hydroxyapatite coating // Protection of metals and physical chemistry of surfaces, – 2018. – Vol. 54, №. 3, – P. 476-480.
- 11 Кенжегулов А.К., Мамаева А.А., Паничкин А.В. Исследование кальций-фосфатных покрытий, полученные методом ВЧ магнетронного распыления // Вестник КазНУ. – 2018. – № 6. – С. 271-276.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Примерный экономический расчет

Примерный технико-экономический расчет формирования КФ покрытий на титановой основе по разработанному методу

Рекомендации по выбору и конструированию основного и вспомогательного оборудования

Согласно технологии получения КФ покрытий на титане методом ВЧМР, в качестве основного оборудования предложены: Вакуумный универсальный пост 5 (ВУП-5) и источник питания магнетрона: ВЧ-генератор с согласующим устройством ГТВЭ-1000.

ВУП-5 оснащен двумя насосами (диффузионным и форвакуумным), рабочей камерой, вакуумными клапанами, блоком управления и вакуумметрами.

Примерный расчет затрат на реализацию технологии

Расчет затрат был сделан ориентировочно для нанесения биопокрытий на поверхность одного имплантата с обеих сторон. В таблице 1 показаны ориентировочные расходы на реализацию технологии получения биопокрытий толщиной до 1.6 мкм на имплантатах из титана и титановых сплавов. Параметры для напыления: рабочее давление в камере (аргон) – 0.1 Па, мощность плазмы – 200, 250, 300 Вт, расстояние между подложкой и мишенью – 68 мм, продолжительность процесса напыления с одной стороны – 60 минут.

Таблица Б.1 – Расходы при получении биопокрытий на имплантатах вакуумным напылением

Статьи затрат	Количество или доля	Цена или тариф за единицу, тенге	Сумма расхода, тенге
1	2	3	4
1. Сырье и материалы			
– газ аргон, м ³	0.005	22500	113
– вода для охлаждения диффузионного насоса, м ³	0.2	153	31
– потеря веса ГА мишени после напыления, кг	0.01	511094	5011
– электроэнергия, кВт·ч	20	18.32	367
Итого:			5522
2. Заработная плата и социальные отчисления			
– заработная плата сотрудников, ч	5	833	4165
– отчисления	20 %		833
Итого:			4998

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
3. Амортизационные отчисления на оборудование, здания и сооружения			
– Вакуумный универсальный пост (норма амортизации 10%)	1/247	15000000	3037
– ВЧ-генератор с согласующим устройством (норма амортизации 10%)	1/247	5000000	1013
– аренда помещения, 20 м ²	5 ч	125	625
Итого:			4675
Всего расходов:			15195

К капитальным затратам следует отнести приобретаемую вакуумную установку ВУП-5 и ВЧ генератор, которые в сумме будут составлять 20000000 тенге.

Для определения возможной прибыли принята во внимание цена за один имплантат, изготовленный зарубежом. Например стоимость зубного импланта с КФ покрытием и без него, произведенного компанией NOVA (Израиль-Германия), различается на 12880 тг.

При расчетах принимаем, что при одном цикле нанесение биопокрытий в рабочей камере одновременно происходит на 20 зубных имплантатов, тем самым умножаем разницу в цене:

$$12880 * 20 = 257600 \text{ тг.}$$

Следовательно, общая сумма дохода будет составлять:

$$257600 - 15195 = 242405 \text{ тг.}$$

Таким образом, исходя из полученного дохода технологии нанесения биопокрытий, можно сделать вывод, что технология нанесения КФ покрытий на поверхность имплантата методом ВЧМР будет являться более выгодной.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Заключение о выдаче патента на полезную модель

КАЗАХСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІНІҢ
"ҰЛТТЫҚ ЗИЯТКЕРЛІК МЕНШІК
ИНСТИТУТЫ"
ШАРУАШЫЛЫҚ ЖҮРГІЗУ
ҚҰҚЫҒЫНДАҒЫ РЕСПУБЛИКАЛЫҚ
МЕМЛЕКЕТТІК КӘСІПОРНЫ



РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ
ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ»
МИНИСТЕРСТВА ЮСТИЦИИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Қорғалжин тас жолы, 3Б ғимараты, Астана қ. Қазақстан Респубикасы, 010000
Тел: (7172) 62 15 04 62 15 91
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: kazpatent@kazpatent.kz

шоссе Қорғалжин, здание 3Б, г. Астана, Республика Казах стан, 010000
Тел: (7172) 62 15 04 62 15 91
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: kazpatent@kazpatent.kz

Дата поступления заявки: 22.11.2017



(74)

АО "ИМиО", отдел
интеллектуальной собственности
и международного
сотрудничества

ул. Шевченко д. 29, угол ул. Валиханова
д.133, город Алматы, 050010
298-45-20

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

о выдаче патента на полезную модель

(21) Заявка № 2019/0249.2

(22) Дата подачи заявки 22.11.2017

ПРИОРИТЕТ УСТАНОВЛЕН:

- (22) по дате подачи заявки
 (23) по дате поступления
 дополнительных материалов от _____ к более ранней заявке № _____
 (66) по дате подачи ранее поданной заявки № _____ от _____
 (62) по дате подачи первоначальной заявки № _____ от _____
 по дате подачи первой заявки в государстве-участнике Парижской конвенции
(31) № приоритетной заявки (32) Дата подачи приоритетной заявки (33) Код страны приоритетной заявки

(85) Дата перевода международной заявки на национальную фазу г.

(86) Регистрационные данные заявки РСТ

(71) Заявитель(и) "Институт металлургии и обогащения" акционерлік қоғамы (KZ)
Акционерное общество "Институт металлургии и обогащения"
(KZ)

(72) Автор (ы) Кенжалиев Багдаулет Кенжалиевич (KZ); Мамаева Аксауле
Алиповна (KZ); Паничкин Александр Владимирович (KZ);
Кенжегулов Айдар Караулович (KZ); Джумабеков Дуйсен
Мустафаевич (KZ)

(73) Патентообладатель (и) "Институт металлургии и обогащения" акционерлік қоғамы (KZ)
Акционерное общество "Институт металлургии и обогащения"
(KZ)

(51) МПК A61L 27/00 (2006.01)
A61F 2/02 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(54) Название Способ получения кальций-фосфатных покрытий на титановой
подложке для челюстно-лицевых имплантатов
Жақ-сүйек бетке арналған имплантанттар үшін титан бетіне
кальций-фосфатты жабындыларды алу тәсілі

(21) 2019/0249.2

На основании пункта 1 статьи 23 Патентного закона Республики Казахстан проверка соответствия заявленной полезной модели условиям патентоспособности, установленным пунктом 1 статьи 7 Патентного закона Республики Казахстан, не проводилась. Патент выдается на риск и под ответственность заявителя.

В результате экспертизы, проведенной в соответствии с пунктом 2 статьи 23 Патентного закона Республики Казахстан, установлено, что заявка относится к объектам, охраняемым в качестве полезных моделей и документы соответствуют установленным требованиям. Выдается заключение о выдаче патента на полезную модель с нижеприведенной формулой:

(57) Способ получения кальций-фосфатных покрытий на титановой подложке для челюстно-лицевых имплантатов, включающий магнетронное распыление мишени из гидроксиапатита в плазме высокочастотного разряда в атмосфере аргона, **отличающийся тем, что магнетронное распыление проводят при мощности разряда плазмы 50-140 Вт, расстоянии от мишени до подложки, равном 12-40 мм, и времени распыления 10-35 мин.**

(56) RU 2476243 C1, 27.02.2013

Начальник управления



Г. Ильясова

Эксперт



Т. Бектурганов