

АННОТАЦИЯ
диссертационной работы на тему:
«ФОРМИРОВАНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА
ТИТАНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ С ВЫСОКИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
СВОЙСТВАМИ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО
МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ»,
представленной на соискание степени доктора философии PhD
по специальности 6D071000 – «Материаловедение и технология новых
материалов»
КЕНЖЕГУЛОВА АЙДАРА КАРАУЛОВИЧА

Актуальность темы

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, однако, в ряде случаев они вызывают аллергические реакции и, как следствие, отторжение. Помимо этого, нарушение сращивания 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.

На сегодняшний день применяется широкий спектр разработанных и опробованных методик для создания КФ покрытий на металлических имплантатах: процесс плазменного напыления, микродуговое оксидирование (МДО), методы, основанные на кристаллизации покрытий из различных растворов, метод детонационно-газового напыления, электрохимическое осаждение, золь-гель покрытие 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.).

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 биопокрытий, оптимально сочетающих биоактивность и механическую прочность, является актуальной задачей медицинского материаловедения, и в настоящее время идет интенсивный поиск новых режимов формирования.

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, и 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 недостаточной адгезии КФ слоя к поверхности имплантата происходит его расшатывание, а его фрагменты могут мигрировать к узлу трения, ухудшая трибологические свойства и увеличивая количество продуктов износа.

Метод ВЧМР 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.

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.

К числу **основных задач** исследований относятся:

- установление влияния 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;
- экспериментальное выявление оптимальных условий высокочастотного магнетронного распыления для получения биосовместимых КФ покрытий на титане ВТ1-0;
- установление влияния условий термообработки на структуру, морфологию, топографию и адгезию полученных покрытий;
- исследование КФ покрытий, полученных методом микродугового оксидирования и сопоставление их характеристик с покрытиями, сформированными ВЧМР.

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.

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 20 кВ 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 полученных 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).

Новые научные результаты

При выполнении диссертационной работы были получены следующие новые научные результаты. Установлено, что:

- при магнетронном распылении мишени из ГА рост покрытий

кальций-фосфатных соединений на подложке развивается по послойно-островковому механизму. На первом этапе происходит послойный рост кристаллов, далее наблюдается рост 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 гидроксиапатиту;

- распыление ГА в интервале мощности 200-250 Вт приводит к осаждению КФ покрытий с соотношением Ca/P 1.67 ± 0.7 , при увеличении мощности до 300-350 Вт это соотношение повышается до 1.9;

- 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;

- кристаллизация КФ покрытий на поверхности титана начинает развиваться при нагреве 700 °С.

Практическая значимость работы – результаты исследований имеют важную роль при разработке режимов осаждения КФ покрытий при ВЧМР для формирования биопокрытий на имплантатах из титановых сплавов.

Результаты исследований, представленные в работе позволяют выработать научные рекомендации для разработки эффективной, надежной технологии получения КФ и ГА покрытий с высокими функциональными свойствами. Влияние параметров получения биопокрытий на структуру, морфологию и адгезионные свойства позволит приблизиться к использованию биосовместимого покрытия, удовлетворяющего медико-техническим требованиям.

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.

Связь работы с государственными программами и научно-исследовательскими работами

Диссертационная работа выполнялась в Казахском Национальном Исследовательский Техническом университете им. К.И. Сатпаева, 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 биоккомпозитов» (2018-2020 гг.).

Личный вклад автора

Автором диссертации обоснована проблема, принято участие в постановке и решении задач, получены и проанализированы все экспериментальные результаты. Также личный вклад автора заключается в планировании экспериментов, формулировании выводов и положений, написании статей по теме диссертации.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на отечественных и зарубежных международных конференциях: международной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов», Алматы, 2015 г.; международной конференции «INDUSTRY 4.0», Болгария, София, 2016 г.; IX международном симпозиуме «Горение и плазмохимия», Алматы, 2017 г.; международной научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов» (Сарсембиновские чтения), Алматы 2018 г.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 11 научных трудов, из них 4 статьи в изданиях, рекомендуемых ККСОН МОН РК для публикации основных результатов исследований по техническим наукам, 1 статья в журнале, входящем в базу данных РИНЦ, 2 статьи в журналах, входящих в базу данных Web of Science и Scopus, 4 публикации в материалах международных и республиканских конференций, также имеется заключение о выдаче патента на полезную модель.

Структура и объем диссертации

В состав диссертационной работы входят следующие элементы: "Нормативные ссылки", "Обозначения и сокращения", "Введение", литературный обзор, посвященный проблемам формирования КФ покрытий, экспериментальная часть из 4 разделов, "Заключение", "Список использованных источников" и "Приложения".

В диссертационной работе исследовано влияния условий распыления и последующей термической обработки на структуру, фазовый и химический состав, адгезионные и когезионные свойства формирующегося слоя кальций-

фосфата. Установлена возможность получения КФ покрытий, близких по структуре, элементному и фазовому составу к гидроксиапатиту методом высокочастотного магнетронного распыления.

В первом разделе работы приводится обширный анализ современных литературных данных по проблемам формирования КФ покрытий на титановой подложке и его сплавов. Во время анализа литературных источников установлено, что одним из перспективных методов формирования КФ покрытий является высокочастотное магнетронное распыление. Далее выбран оптимальный интервал режимов получения КФ покрытий методом высокочастотного магнетронного распыления, при котором были сформированы покрытия.

Во втором разделе представлены материалы и методы исследования КФ покрытий. Обоснован выбор материала мишени (гидроксиапатит) и материала подложки (титан марки ВТ1-0). Приведены оборудование и экспериментальные режимы для получения КФ покрытий.

В третьем разделе описаны результаты исследования КФ покрытий, сформированных методом ВЧМР. Методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК и Оже спектроскопии, склерометрии (scratch test) исследованы элементный, фазовый состав и адгезионные свойства КФ покрытий, также проанализировано влияние термообработки на морфологию и фазовый состав покрытий.

В четвертом разделе сопоставлены результаты исследования КФ покрытий, полученных методами высокочастотного магнетронного распыления и микродугового оксидирования. Описана методика получения КФ покрытий на титановую подложку ВТ1-0 методом микродугового оксидирования. Осуществлен подбор оптимальных режимов получения покрытий методом МДО титана в фосфорнокислых электролитах. Показаны преимущества КФ покрытий, сформированных методом ВЧМР, обоснованные на результатах исследований элементного и фазового состава и адгезионных свойств.