



ГРЕБЕНЩИКОВА МАРИНА МИХАЙЛОВНА

**НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ
БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ С МНОГОСЛОЙНЫМИ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ БИОАКТИВНЫМИ И БИОСТОЙКИМИ
ПОКРЫТИЯМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

2.6.17. Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Казань 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный консультант: **Желтухин Виктор Семенович**, доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Корнеева Наталья Витальевна**,

доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук», старший научный сотрудник;

Коваль Николай Николаевич,

доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения Российской академии наук, профессор;

Файзрахманов Ильдар Абдулкабирович,

доктор физико-математических наук, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», главный научный сотрудник.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»

Защита состоится «29» января 2026 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.12, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=171600&id_cat=141.

Отзывы на автореферат и диссертацию в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, ФГБОУ ВО «КНИТУ», учёному секретарю диссертационного совета 24.2.312.12. В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан «___» _____ 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Н.В. Тихонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Производители изделий медицинского назначения, испытывают повышенный интерес к отечественным материалам для производства изделий для ортопедии, травматологии, протезной продукции с новыми свойствами, позволяющими преодолевать критическую ситуацию с нечувствительностью микроорганизмов и грибов к лекарственным формам. Другой проблемой является проявление аллергических реакции организма на металлы имплантатов. Эти процессы опасны как для организма, отравляя его и подвергая имплантат резорбции и ослабляя механически. Биомедицинские материалы для ортопедии и травматологии во многом определяют качество медицинской помощи, количество осложнений и сроков реабилитации пациентов с травмами, что в свою очередь имеет важнейший социальный и экономический эффект. Несмотря на достоинства существующих на данный момент материалов для изготовления протезно-ортопедических изделий и изделий медицинского назначения - полимерных, металлических, композиционных, они обладают определенными недостатками и могут ограниченно применяться для получения биомедицинских изделий, не соответствуя прочностным характеристикам, требуя дополнительного медикаментозного сопровождения.

Альтернативой вышеупомянутым материалам и способам их получения служат сложносоставленные материалы, полученные с применением плазменных методов, а именно – метода ионно-плазменного нанесения покрытий и модификации поверхностей потоком низкоэнергетических ионов, позволяющие получать материалы для биомедицинского применения на основе традиционных для медицинской практики компонентов, но с измененной структурой и новыми поверхностными свойствами, которые должны отвечать требованиям современных медицинских технологий. К таким свойствам можно отнести биологическую активность в отношении болезнетворной микрофлоры и стойкость к резорбции имплантата и регулируемое время биоактивности, повышение цитосовместимости и барьерных свойств. Эти сложные задачи перспективны для решения за счет материалов с многослойными наноструктурированными гафний-титановыми нитридными покрытиями и активацией их поверхности потоком низкоэнергетических ионов.

Диссертационная работа направлена на решение актуальной проблемы – создание биомедицинских материалов, обладающих как биоактивными, так и биостойкими свойствами с применением плазменных технологий, а именно, технологии ионно-плазменного нанесения наноструктурированных покрытий и их модификации с помощью потока низкоэнергетических ионов.

Такая обработка позволяет угнетать жизнедеятельность болезнетворной микрофлоры; регулировать продолжительность биоактивных свойств при использовании этих биомедицинских материалов в изделиях для травматологии и ортопедии; обеспечить защиту человеческого организма от миграции токсических химических элементов, применяемых в имплантируемых изделиях. Все это обеспечивает значительно более длительное время функционирования биомедицинских материалов в живом организме, что улучшит реабилитацию, сократит время пребывания в стационаре и при этом снизит затраты на дорогостоящие изделия для остеосинтеза и ортопедии.

Степень разработанности темы исследования. В разработку темы по получению вакуумно-дуговых покрытий весомый вклад внесли отечественные ученые— И.И. Аксенов, В.Г. Падалка, Н.Н. Коваль, О.В. Крысина, В.В. Шугуров, А.А. Берлин, Н. А. Панькин, Л.В. Беграмбеков, А.А. Андреев, А.Д. Погребняк и др., особенности формирования плазменных покрытий для биомедицинских материалов освещены в работах В.И. Калиты. Наноструктуры многослойных покрытий исследуются А.С. Верещакой, А. А. Верещакой, В. А. Жилиевым, А. З. Хамдоховым, получение тонкопленочных структур раскрыто в работах И.А. Файзрахманова. Вопросы взаимодействия наноразмерных частиц с живым организмом, механизм их бактерицидности подробно рассмотрены в работах И.А. Мамоновой, И.В. Бабушкиной. Взаимодействие металлических имплантов с теплокровными и клинико-морфологическое обоснование применения металлических имплантов для ветеринарных целей изучено Ф.В. Шакировой. В области ВЧ-плазменной модификации поверхностей металлических и полимерных материалов необходимо отметить вклад таких исследователей, как И.Ш. Абдуллин, В.В. Кудинов, Н.В. Корнеева, М.Ф. Шаехов, В.А. Титова, А.М. Ляхович. Теоретические основы влияния плазмы высокочастотного разряда на процессы модификации материалов представлены в исследованиях В.С. Желтухина. В развитие теории и практики применения потока низкоэнергетических ионов для обработки натуральных полимеров, включая кожные материалы, существенный вклад внесли исследования Б.Л. Горберга, И.Ш. Абдуллина, А.Б. Гильман, Л.В. Шарниной, Л.Н. Абуталиповой, Г.Р. Рахматуллиной и др.

Настоящая научная работа продолжает и развивает научное направление по разработке теоретических основ и принципов применения плазменных методов для производства материалов и изделий легкой, медицинской и текстильной промышленности. Диссертационное исследование проведено в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ») в рамках государственной программы Российской Федерации «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности» на 2013 – 2020 гг. подпрограммы «Развитие производства медицинских изделий», ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», а также в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Область исследования соответствует научной специальности 2.6.17. Материаловедение: п. 5 – Установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды; п.12 - Разработка физико-химических процессов получения функциональных покрытий на основе новых металлических, неметаллических и композиционных материалов. Установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства функциональных покрытий; п. 15 - Разработка процессов получения новых металлических, неметаллических и композиционных материалов биомедицинского назначения, установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии получения, а также эксплуатационных и других факторов на свойства биомедицинских изделий.

Цель работы. Целью работы является создание биомедицинских материалов с биостойкостью и имеющих многослойные покрытия из нитридов гафния и титана, поз-

воляющих за счет воздействия потока низкоэнергетических ионов придать им на требуемое время биоактивные свойства, а также разработка научно-технологических основ их создания.

Для достижения поставленной цели решены следующие научно-исследовательские и практические задачи:

1. Проведен анализ существующих биомедицинских материалов и покрытий с биоактивными свойствами, областей их применения, свойств, методов их исследования, особенностей наноструктурированных многослойных покрытий, способов создания на их основе нанокомпозитов, технологий формирования и модификации биоактивных и биостойких материалов плазменными методами.

2. Выполнено обоснование выбора объектов исследования, оборудования и методик эксперимента плазменного формирования и модификации биомедицинских материалов с многослойными биоактивными и биостойкими покрытиями.

3. Проведены экспериментальные исследования и получение многослойных наноструктурированных биостойких покрытий на полимерных и металлических изделиях.

4. Проведены экспериментальные исследования влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики нитридгафниевых конденсатов.

5. Разработана физико-математическая модель механизма воздействия потока низкоэнергетических ионов на многослойные наноструктурированные биоактивные и биостойкие покрытия.

6. Разработаны рекомендации по реализации технологии получения биомедицинских материалов с многослойными биостойкими и биоактивными покрытиями с помощью потока низкоэнергетических ионов.

Научная новизна работы:

1. Разработаны научные основы и технологические подходы к созданию биомедицинских материалов, обладающих биостойкостью и биоактивностью, обеспечивающихся за счет наличия многослойного покрытия из нитридов титана и гафния и воздействия потока низкоэнергетических ионов аргона и азота при параметрах $W_i = 50-100$ эВ, придающих им на требуемое время реабилитации биоактивные свойства в жидких средах с максимальной активностью до 10 суток.

2. Показано, что предварительная модификация коллагенового материала в виде натуральной кожи для протезов потоком низкоэнергетических ионов аргона, генерируемых из высокочастотного разряда пониженного давления с $W_i = 50 - 100$ эВ, приводит к формированию на поверхности подслоя из активированных концевых групп коллагена, а также повышению упорядоченности структуры за счет несамостоятельных высокочастотных разрядов в порах и межфиламентных пространствах, что обеспечивает получение многослойных покрытий из нитридов гафния и нитридов титана для биомедицинского материала с высокой адгезионной прочностью, обладающих биостойкостью и биоактивностью.

3. Установлено, что поток низкоэнергетических ионов аргона после проведения предварительной модификации коллагенсодержащей подложки и последовательное чередование потоков плазмы с ионами титана и гафния в среде азота (давление 0,2 Па) позволяет формировать слой решеточной структуры титана и циклически повторяющихся нанотолщинных слоев нитридов гафния HfN с нанокристаллитами размером 6-20 нм и титана (с наружным слоем из нитрида гафния) позволяет получить многослой-

ные покрытия из нитридов гафния и титана с высокой адгезионной прочностью, обладающих необходимыми для биомедицинского материала с биостойкостью и биоактивностью. Бомбардировка гафниевого нитридного покрытия низкоэнергетическими ионами Ag приводит к ослаблению связей между нанокристаллитами и покрытием и облегчает их десорбцию в жидкие биологические среды.

4. Установлено, что бомбардировка потоком низкоэнергетических ионов смеси аргона и азота (70/30), генерируемых из высокочастотного разряда пониженного давления с $W_i = 50 - 100$ эВ, многослойного гафниево-титанового нитридного покрытия с поверхностным слоем наноструктурированного нитрида гафния толщиной в 20-40 нм приводит к низкоэнергетической имплантации и передаче энергии нанокристаллитам нитрида гафния, что повышает их выход в окружающие жидкие биологические среды.

5. Показано, что в структуре полученных вакуумно-дуговым испарением гафниево-титановых многослойных нитридных покрытий, превосходящих за счет многослойности, наноструктуры и химического состава покрытия из нитридов титана или нитридов гафния по ряду механических и физических характеристик, выявлены слои кристаллов замещения составом $HfTiN_2$, формирующиеся при непрерывном совместном осаждении нитридов гафния и титана и соединяющие нанослои нитридов.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Разработаны биомедицинские материалы для ортопедии и травматологии, на основе полимерных и металлических матриц с наноструктурированным многослойным нитридным гафниево-титановым покрытием с применением плазменных технологий, позволяющих:

1. Получить биомедицинские материалы для ортопедии с гафниево-титановыми нитридными многослойными покрытиями с толщиной одного слоя 14-25 нм и общей толщиной покрытий 0,7-0,9 мкм на основе натуральной кожи хромового дубления по ГОСТ 3674-74, обладающие барьерными свойствами в отношении хрома, с концентрацией ионов хрома в водной среде за 30 суток не более $4,7 \times 10^{-6}$ моль/литр, микробиологической активностью в отношении болезнетворной микрофлоры, цитосовместимыми, повышенными прочностными характеристиками и гигроскопичностью, с пределом прочности при растяжении 12 – 15 МПа, температурой сваривания, не менее 104 °С, гигроскопичностью не более 27 %.

2. Получить биомедицинские материалы для травматологии с гафний-титановыми нитридными наноструктурированными многослойными покрытиями толщиной слоя до 14-25 нм и общей толщиной покрытий 2-5 мкм на основе титана марки ВТ6, обладающие высокой микротвердостью поверхности, цитосовместимостью, барьерными свойствами в отношении токсического ванадия, коррозионной стойкостью и устойчивостью к средствам стерилизации.

3. Установлены параметры ВЧЕ плазменной обработки потоком низкоэнергетических ионов аргона и азота в соотношении 70:30, составляющие $W_i = 50-100$ эВ и $J_i = 0,825$ А/м², время 20 минут, давление 26,6 Па, позволяющие активировать поверхность HfN слоя покрытия с целью повышения выхода нанокристаллитов нитрида гафния и их взаимодействия с болезнетворной микрофлорой.

4. Установлены и экспериментально подтверждены параметры конденсации HfN+TiN многослойных покрытий на полимерную и металлическую матрицы. Давле-

ние азота составляет 0,2 Па, опорное напряжение – 230 В, частоте вращения манипулятора 0,033 Гц и токи дуговых испарителей гафния 2X75 А, титана 60 А. Скорость конденсации TiN при этом составляет 1,25 нм/с, HfN 0,44 нм/с.

5. В результате математического моделирования установлено, что процесс модификации многослойного наноструктурированного покрытия HfN+TiN происходит за счет потока низкоэнергетических ионов из ВЧЕ раяда с $W_i = 50-100$ эВ и $J_i = 1 - 1,5$ А/м².

6. Разработаны технологические рекомендации для технологии получения биомедицинских материалов для ортопедии и травматологии на основе гафниево-титановых нитридных многослойных покрытий с наноструктурой, активированные потоком низкоэнергетических ионов аргона и азота и с биоактивными и биостойкими свойствами.

7. Результаты диссертационной работы внедрены в ООО «ПТО Медтехника» г. Казань, ООО «Кожевник» г. Казань.

Экономический эффект от внедрения биомедицинского материала на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой низкоэнергетическими ионами в производстве ООО «ПТО «Медтехника» составляет 6,231351 млн.руб. в годовом исчислении, в производстве ООО «Кожевник» - 1,2 млн. рублей, суммарно – 7,45 млн. рублей.

Методология и методы исследований. При проведении исследований в рамках диссертации использованы современные методы, такие как: ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия; оптическая, электронная, атомно-силовая микроскопия. Для определения биоактивных свойств биомедицинских материалов использовали стандартные и общепринятые в данной области методы исследования, а также разработанные специально, в том числе, на культурах микроорганизмов, перевиваемых клетках животных и лабораторных животных – белых крысах. Исследования проводились в соответствии с международными стандартами по содержанию животных, на исследования получено заключение Локальной этической комиссии (протокол № 8 от 29.10.2024 года). Показатели свойств кожаного материала определялись с применением стандартных методик. Для нахождения оптимальных параметров для высокочастотной модификации материалов на основе натуральной кожи использован метод многофакторного планирования эксперимента и статистические методы обработки экспериментальных данных, с применением программ Excel, Statistica. При разработке молекулярно-динамической модели воздействия высокочастотной плазмы пониженного давления на поверхность металлического покрытия применялась программная среда молекулярно-динамических расчетов LAMMPS. Полученные результаты сравнивали и сопоставляли с опубликованными экспериментальными и теоретическими данными других авторов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Научные основы и технологические подходы к созданию биомедицинских материалов, имеющих наноструктурированное многослойное покрытие из нитридов гафния и титана, обладающих биоактивностью в отношении микрофлоры, биостойкостью, нулевой цитотоксичностью, нетоксичностью по отношению к теплокровным организмам, устойчивостью к средствам стерилизации и барьерным эффектом и за счет воздействия потока низкоэнергетических ионов аргона и азота, генерируемых из плазмы пониженного давления.

2. Результаты исследований, подтверждающие барьерный эффект многослойных наноструктурированных покрытий на основе $\text{HfN}+\text{TiN}$, выражающийся в замедлении миграции ванадия с титанового сплава для костных имплантатов в сто тысяч раз, миграции ионов хрома из кожи хромовой для протезов в 35 раз. Скорость миграции гафния с поверхности покрытия за 30 суток составляет $5,6 \times 10^{-15}$ моль/час см^2 , а титана 4×10^{-14} моль/час см^2 . Концентрация металлов в 30 дневной водной вытяжке оценивается от 4 до 24 нг/литр.

3. Результаты экспериментальных исследований, позволяющие установить динамику биологической активности многослойных наноструктурированных покрытий $\text{HfN}+\text{TiN}$, проявляющуюся в снижении количества КОЕ микроорганизмов при взаимодействии с материалами после ПНЭИ, а также то, что основными факторами проявления биологической активности $\text{HfN}+\text{TiN}$ конденсатов является наличие на поверхности покрытия нанокристаллитов размером 6-20 нм и их диффундирование за счет обработки потоком низкоэнергетических ионов в интервале $W_i = 50 - 100$ эВ и $j_i = 0,5 - 1,5$ А/м² в ткани живого организма и отсутствие токсичности покрытия до клеточного уровня.

4. Результаты исследований, устанавливающих механизмы конденсации $\text{HfN}+\text{TiN}$ с ионной бомбардировкой из электродугового разряда в атмосфере азота в многослойных покрытиях при параметрах конденсации I ток дуги $\text{Hf} = 75$ А, I ток дуги $\text{Ti} = 60$ А; U опорное = 230 В, $P_{N_2} = 0,2$ Па, L до катода = 360 мм, позволяющие создавать нанокристаллиты, играющие первостепенную роль в создании биоактивных свойств, а также результаты исследований, позволяющие установить механизмы образования нанокристаллитов HfN размером 6-20 нм из плазменной металлической фазы дугового разряда на поверхности многослойного покрытия при $P_{N_2} = 0,2$ Па.

5. Результаты исследований, устанавливающие механизм воздействия потока низкоэнергетических ионов аргона и азота из высокочастотного разряда пониженного давления с $W_i = 50 - 100$ эВ на многослойное гафниево-титановое нитридное покрытие с поверхностным слоем нитрида гафния толщиной в 40 нм и нанокристаллитами размером 6-20 нм на поверхности и в составе, позволяющие временно повысить биоактивность многослойных биоматериалов за счет обработки потоком низкоэнергетических ионов.

6. Результаты экспериментальных исследований установления скорости миграции гафния с поверхности покрытия $\text{HfN}+\text{TiN}$, которая составляет $5,6 \times 10^{-15}$ моль/час см^2 , а титана 4×10^{-14} моль/час см^2 .

7. Модели, обосновывающие механизм многофакторного влияния параметров на регулирование выхода нанокристаллитов нитрида гафния в жидкие среды за счет воздействия ионов аргона и азота с энергией 50-100 эВ на $\text{HfN}+\text{TiN}$ покрытие.

8. Механизмы модификации поверхности многослойных наноструктурированных $\text{HfN}+\text{TiN}$ покрытий потоком ионов из плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления с целью активации нанокристаллитов из поверхностного слоя покрытия и регулирования скорости выхода нанокристаллитов HfN во времени для создания на их основе безопасных биомедицинских материалов для травматологии.

9. Результаты разработки биомедицинских материалов для ортопедии на основе натуральной кожи с многослойными гафниево-титановыми нитридными покрытиями с

барьерными и антимикробными свойствами, обладающие улучшенными гигиеническими характеристиками за счет воздействия потока ионов из плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления.

10. Результаты разработки биомедицинских материалов для травматологии на основе титановых сплавов с многослойными гафниево-титановыми нитридными покрытиями с барьерными, антимикробными свойствами, с цитосовместимостью, обладающие коррозионной стойкостью и устойчивостью к средствам стерилизации.

11. Технологические рекомендации по производству биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями для ортопедии и травматологии с применением плазменных технологий.

Диссертационная работа представляет научно-обоснованные разработки, для решения ряда важнейших научных и прикладных задач производства материалов для травматологии и ортопедии и имеющих большое хозяйственное значение, которые заключаются в создании и внедрении новых технологических процессов в кожевенное производство при изготовлении протезно-ортопедической продукции, а также в производство изделий медицинского назначения, с применением метода получения многослойных наноструктурированных покрытий и модификации их в ПНЭИ с целью регулирования биоактивности.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается использованием современных измерительных средств и апробированных методик испытаний согласно ГОСТ, а также использованием в исследованиях экспериментальных методов доказательств достоверности результатов получения и исследования характеристик биомедицинских материалов для травматологии и ортопедии на основе натуральной кожи и металлического титанового сплава. Достоверность результатов подтверждается апробацией результатов исследований в практике и сопоставлением результатов исследований с результатами других авторов.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационного исследования доложены и обсуждались на:

Международной научной конференции «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы» (г. Казань, 2012 г.), Всероссийской (с международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы - ФНТП» (г. Казань, 2014, 2017 гг.), XII-ой Международной научно-практической конференции «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации» (г. Курск, 2015), Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (г. Казань, 2016 г.), Всероссийской научно-технической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы создания материалов и аспекты технологий текстильной и легкой промышленности» (г. Казань, 2019 г.), I, II и III Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (г. Казань, 2023, 2024 и 2025 г.), на XV Международной научно-технической конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий» (г. Казань, 2023 г.), на Всероссийской научной конференции с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (г. Казань, 2023 г.), VI Международной научно-практической конференции «Современные пожаробезопасные материалы и технологии» (г.

Иваново, 2023 г.), III Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (РЕДМЕТ — 2024, г. Москва), IV, V Международной конференции «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур» (г. Казань, 2023, 2024 г.), Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий на 51-й Международной конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (г. Звенигород, 2024 г.), XVI Международной конференции «Современные проблемы машиностроения» (г. Томск, 2023 г.), на X - XIX Всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности» (г. Казань, 2023 г.), на Международной научно-технической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии» (респ. Беларусь, 2024 г.), на 16-й Международной конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (респ. Беларусь, 2024 г.), XIX Международной научно-практической конференции «Кожа и мех в 21 веке: технология, качество, экология, образование» (г. Улан-уде, 2024 г.), на X Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии» (г. Иваново, 2024 г.), XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2024 г.), XVI Международной научно-технической конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий» (г. Казань, 2024 г.), на VII, XII Российской студенческой научно-технической конференции «Вакуумная техника и технология» (г. Казань, 2016 г, 2025 г.), на Региональной студенческой конференции «Физика и применение низкотемпературной плазмы» (г. Казань, 2025 г.), на XVII Международном Российско-Китайском Симпозиуме «Новые материалы и технологии» (г. Екатеринбург, 2025 г.), на 17-й Международной конференции «Gas Discharge Plasmas and Their Applications» (г. Екатеринбург, 2025 г.), на Международной конференции «Functional Materials. ICFM-2025» памяти профессора Владимира Наумовича Бержанского (г. Екатеринбург, 2025 г.), 2-й Международной конференции «Механика биомедицинских материалов и устройств» (г. Пермь, 2025 г.)

Публикации. Основные результаты и положения диссертации отражены в 94 научных публикациях, из них 38 – в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, 3 – входящих в международные базы Scopus и WoS, 7 – в журналах, входящих в ядро РИНЦ, 10 – в журналах, входящих в международную базу Chemical abstracts, 4 патентах, а также тезисах докладов на конференциях различного уровня.

Личный вклад автора

Все результаты исследований, изложенные в настоящей диссертации, получены самим автором, при его непосредственном участии или под его руководством. Автору принадлежит основная роль в обосновании в формулировании задач, выборе и подходов к их решению, анализе результатов и их обобщении. Основные эксперименты были проведены при непосредственном участии автора. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, библиографии из 442 наименований и 10 приложений. Диссертация изложена на 380 страницах машинописного текста, содержит 88 рисунков, 27 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, сформулирована цель и определены задачи для ее достижения, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту, приведена структура диссертационной работы.

В первой главе проведен анализ биомедицинских кожных и металлических материалов, сформулированы основные требования к ним, определены характеристики и свойства, позволяющие использовать материалы в изделиях медицинского назначения. Проведен анализ способов получения и модификации биомедицинских материалов для травматологии и ортопедии, в том числе, электрофизических. Проведено обобщение результатов теоретических исследований, сформулированы цель и задачи диссертации.

Во второй главе обоснован выбор и приведено описание объектов исследования. Описано модернизированное ионно-плазменное оборудование с тремя электродуговыми испарителями, высокочастотная плазменная установка, позволяющие получать наноструктурированные гафний-титановые нитридные покрытия с нанокристаллитами в составе как основу биомедицинских материалов с биоактивными и биостойкими свойствами. Представлены использованные в работе методы по определению морфологии, структуры биомедицинских материалов, в том числе, оптическая, электронная, атомно-силовая микроскопия, энергодисперсионный анализ (ЭД), ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия. Разработаны и описаны методики определения характеристик биоактивных и биостойких свойств новых материалов. Приведены методики нано- и микроскопических исследований и статистической обработки результатов. В качестве объектов исследования выбраны биомедицинские материалы различной природы с гафний-титановым нитридным многослойным покрытием.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований по конденсации нитридов гафния в среде азота при его электродуговом испарении в условиях ионной бомбардировки на подложках из поликорунда, натуральной кожи по ГОСТ 3674-74, титанового сплава ВТ6, и результаты формирования и исследований многослойных покрытий из $\text{HfN} + \text{TiN}$ с поверхностным слоем из HfN с нанокристаллитами и столбчатыми кристаллами. Приведена доказательная база результатов исследований.

Установлено, что горение дугового разряда на гафнии отличается от горения дуги на электроде титана из-за большой атомной массы гафния и высокой температуры его испарения. Выявлено, что скорость перемещения дуговых пятен по поверхности электрода из гафния меньше в 2-3 раза, а размеры дуговых пятен в 3-5 раз больше.

При оценке микротвердости покрытия из HfN , несмотря на схожесть структуры HfN с TiN , установлено, что микротвердость покрытия из HfN меньше. Это объясняется заниженным в 2-4 раза ионным током при конденсации и меньшей кинетической энергией ионов, что понижает температуру и уменьшает плотность упаковки столбчатых кристаллов.

Поскольку в соответствии с соотношением Холла-Петча формирование многослойных покрытий с элементами наноструктуры повышает прочность материалов, для получения в ионно-плазменной установке многослойных покрытий из HfN и TiN по

технологии КИБ, подложку покрытия перемещали циклически от гафниевого испарителя к титановому, устройством вращения с частотой 0,033 Гц. Установлено, что горение дугового разряда на гафнии происходит с большим током разряда и образованием нанокапельной фазы, причем стабильность разряда повышается ассистированием дуговым разрядом титана и подачей на катод напряжения смещения в 600 В. Проведен расчет скорости конденсации покрытия из HfN , она составляет 0,22 нм/с, что в 5 раз меньше, чем скорость формирования покрытия из TiN . Микротвердость покрытия из HfN находится в диапазоне 15-20 ГПа, что меньше, чем у покрытия из TiN , а шероховатость составляет 0,08-0,09 мкм. Для повышения скорости роста покрытия HfN используются два испарителя гафния.

Слои наноразмерной толщины составляют основу строения (архитектуру) многослойного покрытия, где адгезионный слой обеспечивает сцепление с подложкой, функциональный слой выполняет защитную функцию покрытия, а наружный слой, с нанокристаллитами является биоактивным. Формирование многослойного покрытия проводится с ионной очисткой поверхности подложки ионами титана для удаления загрязнений и оксидных пленок. На очищенную поверхность подложки наносят адгезионный слой титана толщиной около 1 нм и на его решеточной структуре выстраивается слой нитрида толщиной от 14 до 25 нм при напуске в камеру азота до давления 0,2 Па. Давление оптимизируют по микротвердости нитрида гафния. Далее, при вращении подложки, образуется структура замещения в кристалле нитрида титана с образованием соединения TiHfN_2 , что подтверждено рентгенодифракционным анализом, и далее формируется нанослой HfN , повторяя процесс циклически с образованием покрытия при средней скорости роста толщины многослойного покрытия 2,58-2,88 мкм/час. Толщина покрытия составляет от 2 до 5 мкм в зависимости от времени конденсации и содержит от 50 до 200 нанослоев нитридов, что установлено по срезам покрытий СЭМ.

Покрытия из HfN имеют столбчатую структуру, в них выявлена особенность – наличие в составе покрытия на границах нитридных слоев нанокристаллитов HfN размером 6-20 нм, которые образуются при конденсации пароплазменной фазы гафния и взаимодействии ее с азотом вакуумной камеры. Для увеличения количества нанокристаллитов HfN в наружном слое многослойного покрытия, его формируют толщиной в 20-40 нм, этот слой адсорбирует на себе нанокристаллиты. СЭМ визуализация подтверждает наличие и размеры нанокристаллитов на поверхности и в составе покрытия (рис.1) и срезах покрытия при увеличении до 250 тыс. крат, а состав подтверждается энергодисперсионным анализом. Архитектура и состав многослойного покрытия не зависят от материала подложки и определены режимами нанесения покрытия и исходными материалами для покрытия. Толщина нанослоев многослойного покрытия определена наноиндентированием, Оже-спектроскопией, СЭМ. Толщину нанослоев регулируют током испарителей и временем экспозиции подложки у дугового испарителя, а толщина многослойного покрытия регулируется временем конденсации всего покрытия (рис.2).

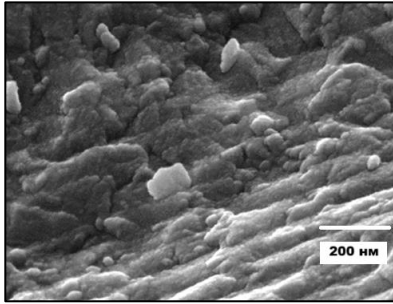


Рисунок 1 – Нанокристаллиты на сколе, подложка поликор, увеличение 100 тыс. крат

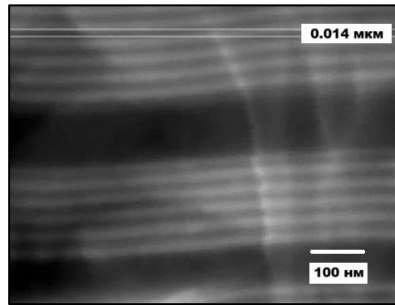


Рисунок 2 – Толщина нанослоев покрытия 14 нм, подложка поликор, увеличение 50 тыс. крат

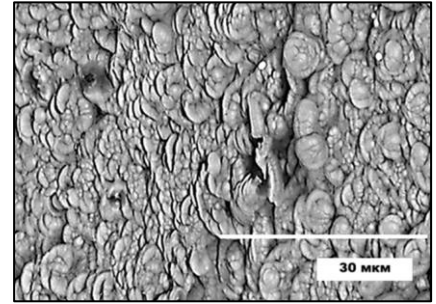


Рисунок 3 – Блочная структура покрытия, нат.кожа, увеличение 1300 крат

Для проведения исследований, многослойное покрытие из нанослоев HfN и TiN формировали на поверхности подложек различной физической природы. С целью получения биомедицинского материала для ортопедии, в качестве основы использована кожа хромового дубления, имеющая низкую термостойкость и значения температуры сваривания до 100-105 °С. В связи с этим опорное напряжение снижено до 60-80 В и установлено, что при этих условиях за 60 секунд на лицевой стороне кожи формируется адгезионный тонкий слой титана решеточной структуры, обеспечивающий сцепление нитридного слоя с коллагеновым материалом, а при увеличении опорного напряжения до 100 В прочностные характеристики натуральной кожи снижаются с 14 до 7-8 МПа. Увеличение времени формирования адгезионного слоя в два раза также приводит к потере прочности подложки. Для компенсации этих эффектов проводится предварительная модификация кожевенного полуфабриката в высокочастотной плазме аргона при давлении 26,6 Па в течение 5 минут. Это структурирует коллагеновый материал, повышает его температуру сваривания, и, как следствие, повышает термостойкость при нанесении покрытия.

Экспериментально установлен периодический температурно-щадящий режим нанесения покрытия из HfN и TiN с отключением дуговых испарителей, с периодами: 30 с конденсации, 30 с остывания при давлении азота в вакуумной камере 0,5-0,2 Па и на кожевенном материале сформировано покрытие блочной структуры (рис.3) с размером блоков в диапазоне от 0,7 до 0,9 мкм. Определено, что микроблоки многослойного покрытия из HfN и TiN образуют прочную связь с отрицательно заряженными карбоксильными группами аминокислот коллагена и не образуют сплошного непроницаемого покрытия. Это позволяет биомедицинскому кожевенному материалу с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана сохранять газо и влагопроницаемость. Блоки покрытия состоят из трех слоев, характерных для покрытия КИБ - адгезионного, функционального с нанослоями HfN и TiN и наружного слоя из HfN с нанонанокристаллитами. Формирование блочной структуры покрытия связано с микросоставом адгезионного слоя, содержащим хром, кислород, серу, хлор, выделившихся из дубленой кожи и препятствующих конденсации покрытия по механизму Ван-дер-Мерве.

Дифрактограммы кожевенного материала с многослойным гафний-титановым нитридным покрытием по характеру кривой и значениям основных констант незначительно отличаются от дифрактограмм исходного состояния материала. Исследования на устойчивость биомедицинского кожевенного материала с покрытием к сухому трению, по балльной оценке, показали износ в 1 балл в сравнении с износом в 3 балла для

образца без предварительной ВЧЕ-плазменной модификации. По результатам микроскопии срезов кожаного материала с покрытием, установлено, что покрытие равномерно распределяется по открытым порам и микронеровностям приповерхностного слоя кожи. Определена температура сваривания, оценены парообменные характеристики гигроскопичности и влагоотдачи кожаного биомедицинского материала, установлено, что кожаный материал превосходит кожу по ГОСТ 3674-74 по биоактивности в отношении болезнетворной микрофлоры. Установлено, что биомедицинский кожаный материал, модифицированный в ВЧЕ-разряде и с покрытием из HfN и TiN может быть использован для стелечных и протезных изделий и соответствует паспорту кожаного биомедицинского материала, а экспериментальная носка ортопедических стелек из биомедицинского материала показала поддержание на стельке слабокислого уровня $\text{pH}=5,5$.

Для расширения номенклатуры и ассортимента биомедицинских материалов, исследовали металлический биомедицинский материал для имплантируемых изделий на основе титанового сплава марки ВТ6 с многослойным гафний-титановым нитридным покрытием. Вначале провели очистку поверхности подложки ионами титана с энергией 0,7 кэВ, поскольку установлено, что это необходимо для получения устойчивой регулярной решеточной кубической структуры титана на подложке с характерным размером решетки в 0,45-0,47 нм. На такой структуре осаждается многослойное покрытие, состоящее из чередующихся нанослоев HfN и TiN толщиной 14-25 нм и скрепляющего промежуточного слоя замещения HfTiN_2 . Завершающий наружный слой покрытия толщиной до 40 нм состоит из HfN с нанокристаллитами размером 6-20 нм. По результатам ЭД спектроскопии, состав комплексного многослойного покрытия содержит: Hf – 80 %, Ti – 10-12 %, N – остальное. Варьированием времени конденсации регулировали общую толщину и количество слоев. Микротвердость сформированного покрытия находится в диапазоне 30-50 ГПа, что характерно для наноструктур и структур, содержащих наноразмерные фрагменты размером 5-20 нм. Адгезию покрытия к подложке определили склерометрией, вдавливанием алмазного конуса на уровне 0,4 ГПа. Такая значительная прочность сцепления характерна для тонкопленочных покрытий при островковом формировании и ионном травлении подложки. Устойчивость к циклам стерилизации полученного биомедицинского материала с покрытием достигла 30 обработок в перекиси водорода.

Оценку биологических характеристик полученных биомедицинских материалов проводили по батарее тестов от *in vitro* до *in vivo*. Так, биологическую стойкость определяли совместно с барьерными свойствами покрытий, для чего исследовали количественно миграцию ионов металлов из покрытия и материала подложки. Установлено, что миграция ванадия из сплава ВТ6 в составе биомедицинского материала, уменьшается на четыре-пять порядков, что свидетельствует о значительном барьерном эффекте покрытия от продуктов деградации и выходу ванадия, при этом скорость миграции гафния и титана в жидкую среду за 720 часов составила по гафнию 2×10^{-17} , а по титану 4×10^{-14} моль/см² час.

Ключевые преимущества биомедицинских биоактивных и биостойких материалов с HfN и TiN покрытиями перед материалами с покрытием, например, из гидроксиапатита или нитридов титана и ниобия, заключаются в их способности к угнетению жизнедеятельности болезнетворной микрофлоры на период реабилитации пациента на сро-

ках в 15-30 суток. Антимикробная активность исследовалась на больничных и музейных штаммах микроорганизмов *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* и других по разработанным методикам. Разработанные биомедицинские материалы с многослойными покрытиями обладают широким спектром антимикробного действия с активностью по *Staphylococcus aureus* всего в 40 крат меньше, чем у бензилпенициллина. Установлено, что биоактивность биомедицинского материала с многослойными покрытиями на основе HfN и TiN, проявляется за счет воздействия нанокристаллитов HfN на микрофлору, а не за счет токсического эффекта материала. Токсичность и цитотоксичность материала покрытия устанавливали по индексу пролиферации перевиваемых культур животных и фибробластов человека. Установлено значение индекса пролиферации от 1,2 до 2,0, что показывает нейтральную реакцию роста клеток. Для кожаного материала выявили также фунгицидный эффект. В эксперименте на теплокровных установили отсутствие отрицательного воздействия внутрикостных, надкостных имплантатов с покрытием HfN и TiN при исследовании поведенческих реакций, гистологических и гематологических исследований. На основании проведенных исследований и подтверждая биологическую совместимость с живым организмом ФГУ «ВНИИИМТ» Росздравнадзора выдал заключение № 143-11 от 15.08.2011 о возможности использования имплантатов с покрытием из нитридов гафния и титана в долговременном контакте с живым организмом, а «Центр гигиены и эпидемиологии в РТ» (№ 48605 от 11.08.2011) установил, что ортопедическая стелька из натуральной кожи хромовой для протезов по ГОСТ 3674-74 с покрытием из нитридов гафния и титана нетоксична.

В четвертой главе представлены энергетические параметры неравновесной плазмы пониженного давления, основные приемы измерения параметров плазмы, проведено исследование процесса обработки материалов различной физической природы потоком низкоэнергетических ионов, а также исследование влияния потока низкоэнергетических ионов на биологическую активность многослойных нитридных гафниево-титановых покрытий. Представлена модель взаимодействия ПНЭИ с поверхностью материала с многослойными HfN и TiN покрытиями и влияние потока ионов на выход нанокристаллитов из покрытия. Показано влияние энергии ионов и плотности ионного тока на объекты. Повышение энергии кристаллической решетки покрытия за счет ионной бомбардировки ионами с энергией W_i вызывает усиление подвижности кристаллической решетки столбчатых кристаллов и миграцию атомов и нанокристаллитов, с поверхности и из столбчатых пустот. Показано, что основными факторами, отвечающими за модификацию верхнего слоя многослойного наноструктурированного покрытия независимо от физической и химической природы подложки, является низкоэнергетическая ионная бомбардировка. При этом ионы плазмы проникают в поверхностный слой на глубину 1,4 – 2,8 нм, а также дополнительно поверхностный слой получает энергию при нейтрализации ионов плазмы с электронами, находящимися в образце.

Оптимальная мощность ВЧ разряда по воздействию на объекты установлена на уровне 1500 Вт. Дальнейшая обработка ионами азота ВЧЕ разряда с мощностью в разряде 1,5 кВт, энергии ионов $W_i = 70$ эВ $j_i = 0,83$ А/м² и давлении 20 Па в течение 30 мин многослойного нитридного покрытия с наружным слоем HfN с нанокристаллитами показало ускорение выхода нанокристаллитов в изотонический раствор хлорида натрия на сроках экстракции от 24 до 72 часов и температуре 37 °С. С использованием анали-

затора Nano Brook 90 Plus Zeta Particle Size Analyzer, установлен размерный ряд нанокристаллитов, вышедших в водную среду по эффективному (гидродинамическому) диаметру. Он включает размеры нанокристаллитов от 6,3 до 13,8 нм. Количественная оценка влияния времени экстракции покрытий на выход нанокристаллитов в водную среду на сроках 24; 72; 240; 720 часов проведена на масс-спектрометре IPC Nexion 300D +NWR213 с чувствительностью по гафнию 0,1 ppt по массовой концентрации гафния в экстракте. Скорости миграции гафния в жидкость составили от 10^{-16} до 10^{-14} моль/см²час (рис. 4).

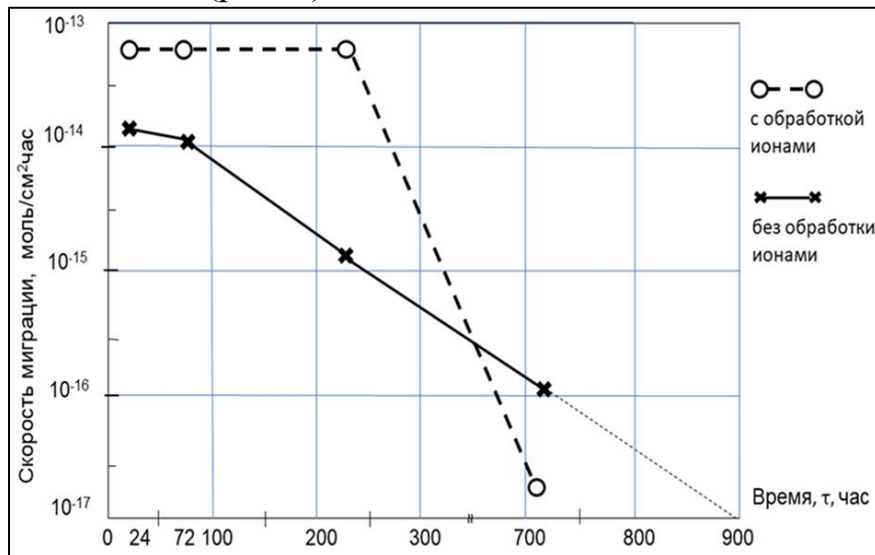


Рисунок 4 - Динамика изменения концентрации гафния из активированного ПНЭИ покрытия во времени

Дальнейшее пребывание в растворе до сроков в 900 часов понижает скорость миграции до 10^{-17} моль/см²час, что выше длительности реабилитации больных с костными переломами в 2 раза. В первые 72 часа скорости выхода нанокристаллитов

увеличиваются на порядок до 10^{-13} моль/см²час, что подтверждается 3D визуализацией поверхности покрытия. Достижение эффекта биоактивности на заданный срок позволяет создать условия для угнетения болезнетворной микрофлоры и исключает создание эффекта биоактивности на постоянный срок его эксплуатации. Постоянная биологическая активность является нежелательной, поскольку за счет этого будет провоцироваться иммунная система, будет замедляться или станет невозможным заживление ран в области импланта, и в конечном итоге приведет к отторжению биоматериала из организма.

Эффект биосовместимости и биостойкости после модификации потоком низкоэнергетических ионов остаётся неизменным в течение всей службы биомедицинского материала, а при этом эффект биологической активности и сохраняется во времени в течение не менее 60 суток, что является высоким конкурентным преимуществом по сравнению с другими методами обработки при внедрении в производство.

В пятой главе изложен механизм формирования столбчатых кристаллов гафниевого нитридного покрытия методом КИБ с последующей обработкой потоком низкоэнергетических ионов аргона, генерируемых в ВЧЕ-разряде пониженного давления и модель низкоэнергетичной ионной бомбардировки покрытия с применением метода молекулярной динамики.

Установлено, что в начале формирования покрытия HfN строится столбчатый кубический кристалл Hf. Он образует в плоскости решеточную конфигурацию. Кристалл растёт в направлении нормали к подложке от плоскости 110, что характерно для тонких пленок, толщиной менее 1 мкм, за счет молекулярных кластеров Hf₂ и Hf₃, а также низкоэнергетических ионов гафния. В присутствии азота происходит образование нитрида

гафния с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой типа NaCl. Как показано в главе 3, покрытие TiN+ HfN имеет столбчатую слоистую структуру с чередованием слоев TiN и HfN и переходного слоя между ними смешанного состава из кристаллов замещения (TiHf)N₂. Могут образовываться нитриды нестехиометрического состава. Поперечные размеры столбчатых элементов составляют 20-50 нм, толщина нанослоя HfN в них составляет от 14 до 25 нм, а переходного слоя около 1 нм. На поверхностном слое HfN толщиной до 40 нм и в объеме покрытия HfN присутствуют включения нанокристаллитов из HfN размером 6-20 нм. Биоактивное действие многослойного покрытия связано с нанокристаллитами, которые интенсивно переходят из покрытия в жидкие среды после обработки низкоэнергетическими ионами аргона с энергией 50-100 эВ, генерируемыми в ВЧЕ-разряде пониженного давления.

Как показано в главе 4, механизм воздействия на покрытие низкоэнергетических ионов, генерируемых в ВЧЕ-разряде пониженного давления, заключается в следующем. В высокочастотной плазме пониженного давления тело становится дополнительным электродом, а у поверхности тела образуется слой положительного заряда толщиной 2-5 мм. Положительно заряженные ионы плазмообразующего газа приобретают в этом слое энергию от 50 до 100 эВ и бомбардируют поверхность покрытия, приводя к изменениям в структурных элементах материала поверхности. Изменения касаются межатомных связей, энергия которых меньше или сравнима с энергией низкоэнергетических ионов. Ковалентные связи в кристалле HfN прочные и больше энергии ионов в ВЧЕ-разряде пониженного давления. Связи нанокристаллитов с поверхностью покрытия много слабее, так как они удерживаются силами адсорбции. Эти связи нанокристаллитов ослабляются низкоэнергетическими ионами. Кроме того, низкоэнергетические ионы аргона проникают в поверхностный слой гафниевого нитридного покрытия в его глубину, что деформирует кристаллическую структуру покрытия и создает дополнительные условия диффузии захороненных между слоями нанокристаллитов. Типичные времена релаксации атомных состояний составляют порядка 10^{-13} с. Время между попаданиями одного иона аргона в одну точку на поверхности составляет 0,06 – 0,2 с. Поэтому для подтверждения механизма высвобождения нанокристаллитов с покрытия HfN проведено моделирование ионной бомбардировки покрытия HfN методом молекулярной динамики. На рисунке 5 представлена моделируемая часть расчетной ячейки после взаимодействия с ионом аргона с энергией $W_i=100$ эВ.

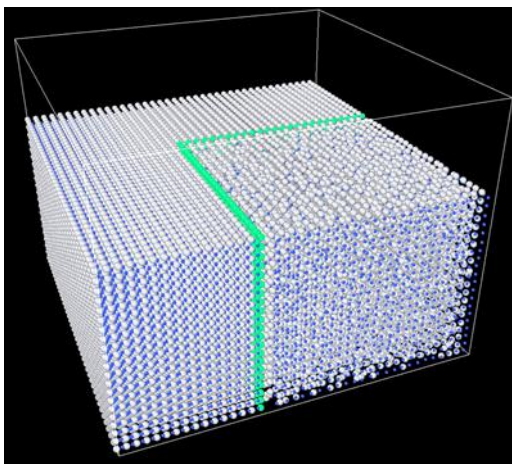


Рисунок 5 - Вид моделируемой части расчетной ячейки после взаимодействия с ионом аргона с энергией $W_i=100$ эВ

При построении математической модели приняты следующие предположения. Атомы Hf и N располагаются в узлах решетки в соответствии с решеточной структурой HfN. Размер кристаллита предполагается равным $6 \times 6 \times 6$ атомов, кристаллит «встроен» в столбчатую структуру кристалла нитрида гафния. В силу симметрии для уменьшения объема вычислений выбрана $\frac{1}{4}$ часть из середины столбчатой структуры. Общий объем модельной структуры составляет $\approx 40\,000$ атомов.

Математическая модель описывается системой уравнений движения каждой из взаимодействующих частиц,

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = -\frac{\sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}}{m_i}, \quad \mathbf{v}_i(0) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad \mathbf{r}_i(0) = \mathbf{r}_{i0}, \quad i = 1, \dots, N \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i$ - вектор скорости и радиус-вектор i -й частицы (атома или иона), $\mathbf{r}_{i0}$ - координаты начального положения частиц, $\mathbf{F}_{ij}$ - сила, действующая на i -ую частицу со стороны j -й частицы, m_i - масса i -й частицы, t - время, N - количество частиц в системе. Силы взаимодействия атомов $\mathbf{F}_{ij}$ рассчитываются с помощью потенциала (COMB3).

Результаты расчетов показали, что в результате ионной бомбардировки сила связи между нанокристаллитами и основной структурой покрытия уменьшается в 3-10 раз. Воздействие низкоэнергетическими ионами, генерируемыми в ВЧЕ-разряде пониженного давления и локально передаваемыми энергию нанокристаллитам и столбчатым кристаллам, деформирует их и в процессе обработки происходит ослабление связи нанокристаллитов с поверхностью покрытия. Обработка повышает скорость выхода нанокристаллитов в жидкие среды в 10 раз, за первые трое суток с дальнейшим уменьшением скорости выхода нанокристаллитов на три порядка, что позволяет сократить период реабилитации пациента с имплантатом из биоактивного материала.

Шестая глава посвящена разработке технологических рекомендаций по производству биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий. Сформулированы научно-технологические основы разработки биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными покрытиями, позволяющие придать им биостойкие и биоактивные характеристики на заданное время независимо от природы подложки, которые базируются на положениях физической и математической моделей воздействия ПНЭИ на многослойные наноструктурированные покрытия с нанокристаллитами. Разработаны технологии конденсации многослойных наноструктурированных покрытий для биомедицинских материалов с биоактивными и биостойкими свойствами для изделий из кожаного биомедицинского материала и металлического биомедицинского материала. Материалы на начальном этапе производства и финишном этапе подвергаются обработке низкоэнергетическими ионами, которые генерируются из плазмы аргоново-азотной смеси газов в высокочастотном емкостном разряде пониженного давления. Последовательность технологических процессов и режимов обработки кожаного и металлического материалов отличаются в связи с разной природой подложек у материалов, различием их свойств и итоговыми требованиями к биомедицинским материалам по направлению их применения. Технологическое плазменное оборудование, применяемое для обработки кожаного и металлического материалов, совпадает.

Основными положениями научно-технологических основ создания с биомедицинских многослойных материалов с наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями являются:

1. Воздействие ПНЭИ и выделение энергии нейтрализации ионов плазмы на поверхности, позволяющих увеличить свободную энергию нанокристаллитов и как результат, получить биоактивные характеристики покрытия на заданный, определенный срок.

2. Количественные оценки энергетических характеристик ПНЭИ и энергии нейтрализации, поступающей в поверхностный слой многослойного наноструктурированного покрытия, представлены в математической модели воздействия ПНЭИ на биомедицинские материалы и позволяющие описать процессы, происходящие в них за счет такой модификации, а также прогнозировать результаты обработки в зависимости от W_i и j_i .

3. Показано, что основными факторами, отвечающими за модификацию верхнего слоя многослойного наноструктурированного покрытия независимо от физической и химической природы подложки, является низкоэнергетическая ионная бомбардировка, проникающая в поверхностный слой глубиной до 40 нм, а также нейтрализация ионов плазмы с электронами, находящимися в образце. При этом величины энергии достаточно для диффундирования нанокристаллитов из верхнего слоя нитридного гафниевого покрытия и дальнейшего поступления в прилежащие ткани и жидкости, что позволяет достичь биоактивности данного биомедицинского материала на определенный, заданный срок.

4. Достижение эффекта биоактивности на заданный срок позволило создать условия для угнетения болезнетворной микрофлоры (стафилококка золотистого, синегнойной палочки, кишечной палочки, клебсиеллы), а антимикробная активность гафниево-титанового нитридного покрытия оценивается в 40 меньшей, чем у бензилпенициллина. Такая модификация исключает создание эффекта биоактивности у биомедицинского материала на постоянный срок его эксплуатации.

5. Эффект биосовместимости и биостойкости после модификации потоком низкоэнергетических ионов остаётся неизменным в течение всей службы биомедицинского материала, однако при этом проявляется эффект биологической активности и сохраняется во времени в течение менее 60 суток, что является высоким конкурентным преимуществом по сравнению с другими методами обработки при внедрении в производство.

Технология получения кожаного биомедицинского материала включает операцию обработки натуральной кожи ВЧЕ плазмой пониженного давления ионами аргона для повышения термостойкости кожи за счет структурирования коллагена. Нитридные покрытия наносят по прерывистой технологии в форме блочных элементов толщиной 0,7-0,9 мкм, что позволяет биоматериалу сохранить положительные и преимущественные свойства кожи по паро-газопроницаемости, влагоемкости, прочности. Заключительная обработка кожаного материала с $TiN+HfN$ покрытием потоком низкоэнергетических ионов аргона и азота повышает биоактивные свойства покрытия в первые 72 часа контакта с жидкостью.

Технологические схемы производственных процессов по получению биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями плазменными технологиями приведены на рисунках 6 и 7. Из приведенных данных таблиц 1 и 2 видно, что получены биомедицинские материалы с улучшенными свойствами на основе отечественных сырьевых материалов с использованием оборудования отечественного производства. По разработанным технологиче-

ским рекомендациям изготовлены опытно-промышленные партии кожаного модифицированного ПНЭИ биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными нитридными гафний-титановыми покрытиями в количестве 2000 дм² как стелечного материала и опытно-промышленная партия металлического биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными нитридными гафний-титановыми покрытиями модифицированными ПНЭИ, в виде винтов и пластин для остеосинтеза в количестве 247 штук. Характеристики биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями полученными с применением плазменных технологий на металлической и кожаной основах на производстве ООО «Кожевник» и ООО «ПТО Медтехника» приведены в таблицах 1 и 2.

Суммарный экономический эффект от внедрения плазменной технологии на действующих предприятиях составил 7,45 млн. руб.

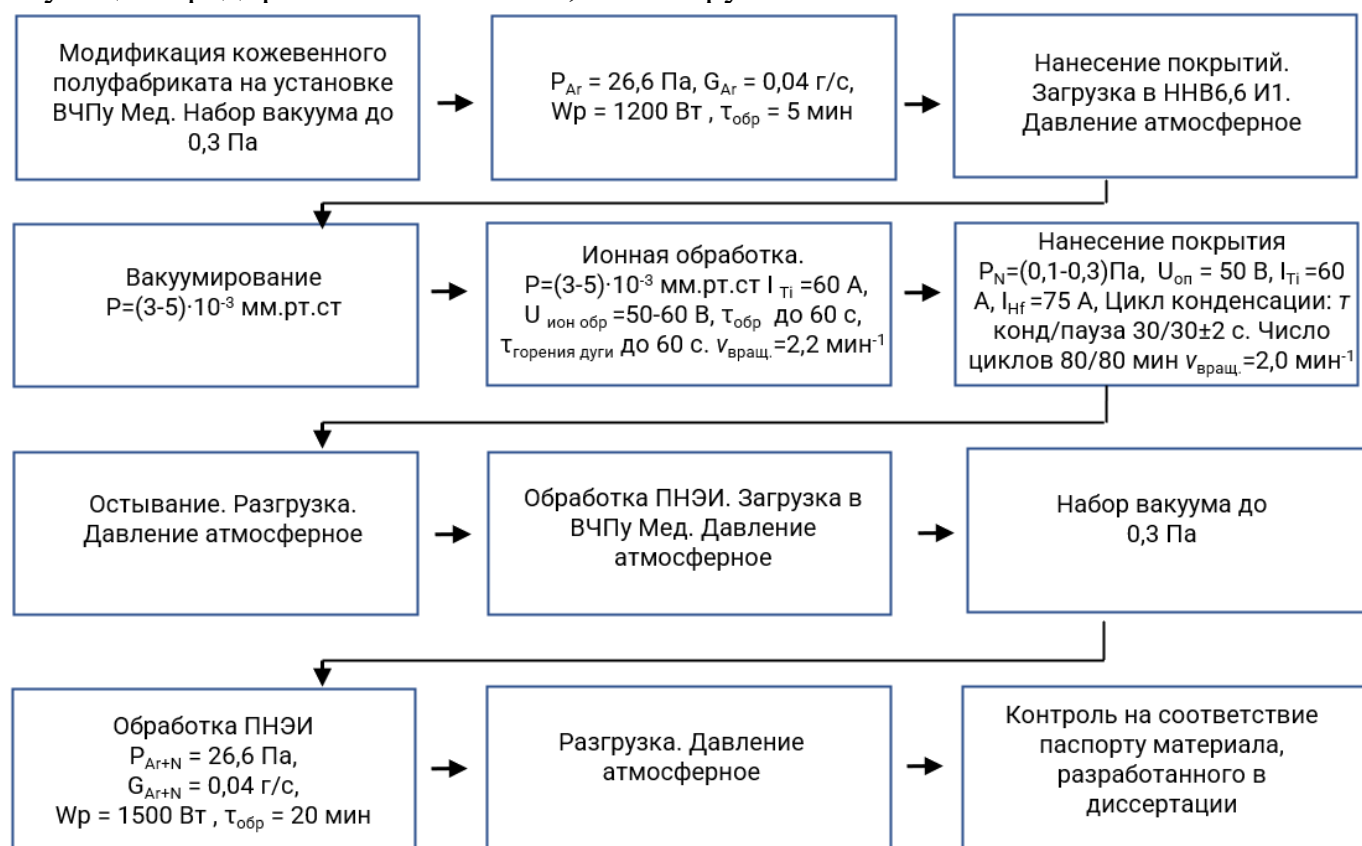


Рисунок 6 - Технологическая схема получения кожаного биомедицинского материала



Рисунок 7 – Технологическая схема получения металлического биомедицинского материала

Таблица 1 – Основные характеристики кожаного биомедицинского материала

Назначение материала	Производство ортопедических изделий
Химический состав основы,	Кожа натуральная, коллаген
Химический состав покрытия, %	Ti – 10-12, Hf – 80-81, N – 7-10.
Толщина материала, мм	0,8 – 1,2
Массовая доля влаги, %	13,5 – 14,5
Массовая доля окиси хрома, %	3,2 – 3,9
Массовая доля золы, %	6,2 – 6,4
Предел прочности, x10 МПа	1,3 – 1,5
Относительное удлинение, %	61,0 – 64,1
Температура сваривания, °C	105 – 107
Влагоотдача, %	15,1 – 16,1
Гигроскопичность, %	14,2 – 15,0
Толщина слоя покрытия, мкм	0,7 – 0,9
Микротвердость блоков покрытия, ГПа	30 – 50
Форма структурных элементов покрытия	Блочная, проницаемая, с подвижными друг относительно друга блоками
Биостойкость по миграции металлов за 720 часов в воду	По гафнию менее 2×10^{-17} моль/см ² час, по титану не более 4×10^{-14} моль/см ² час
Биологическая совместимость с кожей стопы по pH у кожи стельки	Через 90 суток, 5,4 – 5,6

Антимикробный и фунгицидный эффект в отношении:	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Morganella morganii</i> , <i>Klebsiella spp</i> и дрожжевых грибов
Цитотоксичность к клеточным перевиваемым культурам	Отсутствует к культурам животных и к фибробластам человека
Барьерные свойства покрытия	Замедляет выход токсических ионов хрома от дубления из кож в 35 раз
Биологическая безопасность материала	Подтверждена Заключением ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии»

Таблица 2 - Основные характеристики металлического биомедицинского материала

Назначение материала	Производство имплантатов
Химический состав основы (подложки)	Высокопрочные титановые сплавы легированные алюминием, ванадием
Химический состав покрытия	Нитриды гафния и титана
Предел прочности на разрыв	0,8-1,0 ГПа
Относительная деформация	6-10 %
Температура стабильности	не менее 630 °С
Твердость основы	2,9-3,6 ГПа
Технология нанесения покрытия	Конденсация из плазменной фазы. КИБ
Состав материала, % , Состав покрытия, %	Ti-89,91; Al-5,91; V-3,91; Hf-0,06; N-0,01 Ti – 10-12%, Hf – 80-81%, N – 7-10.
Цвет покрытия	Соломенно-желтый
Толщина покрытия	2-5 мкм
Толщина наносля в покрытии	14-25 нм
Микротвердость покрытия	30- 50 ГПа
Адгезия покрытия к подложке	более 0,4 ГПа
Структура покрытия	Многослойное, наноструктурированное
Устойчивость к средствам стерилизации	Паровой, сухожаровой, химической, газовой стерилизации
Биостойкость в организме по миграции металлов за 720 часов	По гафнию менее 2×10^{-17} моль/см ² час, по титану не более 4×10^{-14} моль/см ² час
Антимикробный эффект покрытия в отношении болезнетворной микрофлоры	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Morganella morganii</i> , <i>Klebsiella spp</i>
Цитотоксичность к клеточным перевиваемым культурам	Отсутствует к культурам животных и к фибробластам человека
Барьерные свойства покрытия по выходу ванадия из основы ВТ6	Замедляет выход токсических ионов ванадия в десять тысяч раз.
Биологическая безопасность для человека подтверждена	Токсикологическое заключение ФГУ «ВНИИИМТ» Росздравнадзора № 143-11 Хирургические исследования

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработаны научно – технологические основы создания биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями плазменными технологиями.

2. Представлена модель механизма воздействия потока низкоэнергетических ионов на многослойные наноструктурированные биоактивные и биостойкие покрытия, описана модификация гафниево-титановых нитридных конденсатов потоком низкоэнергетических ионов. Как показали экспериментальные исследования, покрытие имеет столбчатую структуру с чередованием слоев нитридов гафния и титана. Эффект модификации материалов в высокочастотной плазме пониженного давления обусловлен бомбардировкой поверхности положительными ионами плазмообразующего газа, обладающими кинетической энергией от 50 до 100 эВ. При плотности ионного тока на поверхности изделия $0,5\text{--}1,5\text{ А/м}^2$ на площадку 1 нм^2 попадает от 5 до 12 ион/с, то есть ионы попадают на поверхность с промежутком от 0,08 до 0,2 с. При попадании иона на поверхность до 90 % его кинетической энергии передается атомам поверхности, что приводит к увеличению их энергии. Эта энергия диссипирует по кристаллической решетке и за время $\sim 10^{-13}$ и восстанавливается равновесное состояние решетки, эффект кумуляции энергии ионной бомбардировки отсутствует.

3. Для подтверждения и оптимизации режимов модификации гафниево-титанового нитридного покрытия ПНЭИ разработана математическая модель взаимодействия с ним ионов Ar^+ на основе уравнений классической молекулярной динамики с потенциалом Леннард-Джонса для бомбардирующего иона и многочастичного оптимизированного по заряду потенциала (COMB) для совместно конденсированной системы TiN и HfN. Результаты расчетов показали, что ион Ar^+ , бомбардирующий поверхность, образует по своей траектории трек, в окрестности которого структура кристаллической решетки нарушается, связи между атомами разрываются, с поверхности удаляются от 6 до 10 атомов и нитридных молекул. Кристаллическая структура нарушается до глубины 40 нм, в толщине которого находятся нанокристаллиты, состоящие из 10–15 атомов Ti, Hf и N. Таким образом, в результате ионной бомбардировки у нитридного гафниево-титанового покрытия увеличивается рельефность, возникает поверхностный слой с нарушенной кристаллической структурой, и кластерами TiN или HfN, в зависимости от состава поверхностного слоя. После окончания плазменного воздействия неравновесное состояние поверхностного слоя релаксирует в результате диффузии дефектов структуры и кластеров к поверхности. При помещении имплантата с нитридным гафниево-титановым покрытием в организм человека, кластеры HfN взаимодействуют с тканями, подавляя жизнедеятельность инфекционных агентов.

4. На основе исследований устойчивости многослойных покрытий из нитридов гафния и титана к предстерилизационной и стерилизационной обработке, а также требуемой твердости, разработаны и экспериментально подтверждены оптимальные режимы конденсации данных покрытий. Давление азота составляет 0,2 Па, опорное напряжение - 230 В, при частоте вращения манипулятора $2,0\text{ мин}^{-1}$ и токе дуговых испарителей гафния 2X75 А, титана 60 А.

5. Рассчитана область конденсации многослойного покрытия в пределах вакуумной камеры ионно-плазменной установки ННВ6,6 И1, которая составляет по высоте

изделия не более 550 мм, расстояния изделия от катода 360 мм. На основании проведенных исследований биологической активности биомедицинского материала предложены параметры формирования на его поверхности нанокристаллитов нитрида гафния размером 6-20 нм в процессе осаждения многослойного покрытия со скоростью конденсации слоев нитрида титана 1,25 нм/с, нитрида гафния 0,44 нм/с от двух испарителей и параметры обработки потоком низкоэнергетических ионов.

6. Сформирована столбчатая структура покрытия и ее архитектура, состоящая из трех основных групп слоев: адгезионного, функционального прочностного и наружного, малопроницаемого, биологически активного с нанокристаллитами на поверхности и захороненными в покрытии, с толщиной слоев в диапазоне 14-25 нм, как отвечающей наиболее эффективному формированию столбчатых структур.

7. Установлены биологические свойства биомедицинских материалов с покрытием, замедляющим миграцию элементов из металлической подложки в жидкие среды в 10^5 раз за счет барьерного эффекта многослойных сверхтвердых покрытий, выявлен антимикробный эффект, при этом многослойное покрытие не проявляет токсического эффекта на жизнедеятельность теплокровных организмов.

8. Установлено, что высокочастотная емкостная плазменная обработка в среде аргоново-азотной смеси многослойного покрытия с поверхностным слоем из нитрида гафния при мощности в разряде 1,75 кВт и давлении 30 Па в течение 20 мин способствует отделению нанокристаллитов с поверхности покрытия. Размер нанокристаллитов находится в диапазоне от 6 до 20 нм, что позволяет на заданное время создать биоактивность материала.

9. Установлено, что применение активации поверхности многослойных наноструктурированных покрытий на основе нитридов гафния и титана потоком низкоэнергетических ионов аргона и азота позволяет получать изделия для травматологии и ортопедии, с повышенными характеристиками биологической активности, устойчивостью к биокоррозии, к средствам стерилизации, а также антимикробным эффектом в жидких средах, действующим в течение 10 суток, причем продолжительность биоактивности регулируется мощностью разряда при плазменной модификации.

10. Разработанные технологические рекомендации позволяют получить биомедицинские материалы для травматологии и ортопедии на основе гафниево-титановых нитридных многослойных покрытий с наноструктурой на полимерной и металлической матрице с устойчивостью к биокоррозии, с биологической активностью в отношении болезнетворной микрофлоры, с нулевой цитотоксичностью и отсутствием токсичности по отношению к теплокровным, и тем самым создать конкурентоспособную продукцию для биоматериаловедения и получить суммарный экономический эффект 7,45 млн. рублей.

Результаты исследований, приведенные в диссертации, могут быть применены при создании биомедицинских изделий для травматологии, хирургии, а также для изготовления ортопедических изделий на основе отечественных материалов и оборудования. Теоретические выводы, полученные в исследовании, помогут в понимании процессов осаждения наноструктурированных наноразмерных слоев, в изучении процессов биологической активности, что в свою очередь, может применяться при расширении ассортимента и номенклатуры изделий для медицины, повышающих качество и уровень реабилитации пациентов с травмами.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах из международной базы Scopus и WoS:

1. Timoshina, Yu. A. Use of Plasma Technologies for the Production of Antibacterial Materials based on Nanoscale Structures / Yu. A. Timoshina, **M. M. Grebenshchikova**, Y. O. Zhelonkin // Physics of Atomic Nuclei. – 2023. – Vol. 86, No. 10. – P. 2335-2338.

2. **Grebenshchikova, M. M.** Synthesis of Multilayer Nanostructures Hf–Ti–N from the Plasma Phase / M. M. Grebenshchikova, M. M. Mironov // Physics of Atomic Nuclei. – 2023. – Vol. 86, No. 10. – P. 2339-2343.

3. **Grebenshchikova, M. M.** Multilayer Hf-Ti-N Nanocomposites for Medical Purposes / M. M. Grebenshchikova, M. M. Mironov, V. S. Zheltukhin // High Energy Chemistry. – 2024. – Vol. 58, No. S3. – P. S327-S331.

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации:

4. Разработка методики нанесения титановых покрытий на малогабаритные изделия и дисперсные материалы / К. Н. Каримов, Э. Ф. Вознесенский, Ю. А. Тимошина, **М.М. Гребенщикова** [и др.] // Титан. – 2022. – № 2(75). – С. 33-36.

5. **Гребенщикова, М. М.** Экспериментальное установление изменения структуры натуральных коллагенсодержащих материалов в зависимости от плазменной модификации / **М. М. Гребенщикова**, Л. Р. Зиннатуллина, А. А. Лиганов // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 21. – С. 96-99.

6. Миронов, М. М. Расчет области конденсации нитридных покрытий и их морфология / М. М. Миронов, **М. М. Гребенщикова**, Е. В. Стародумова // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 24. – С. 85-87.

7. Методы металлизации фурнитуры изделий легкой промышленности и порошковых материалов / К. Н. Каримов, Э. Ф. Вознесенский, Ю. А. Тимошина, **М.М. Гребенщикова** [и др.] // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2022. – Т. 57, № 3. – С. 51-55.

8. Миронов, М. М. Исследование влияния материалов и режимов осаждения ионноплазменных конденсатов на свойства натуральной кожи / М. М. Миронов, Е. Н. Храмов, **М. М. Гребенщикова** // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 12. – С. 108-109.

9. Исследование влияния металлосодержащих PVD-покрытий на антистатические свойства полимерных волокнистых материалов / Д. А. Хайруллов, К. Н. Каримов, Э. Ф. Вознесенский, **М.М. Гребенщикова** [и др.] // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2023. – Т. 60, № 2. – С. 76-82.

10. Миронов, М. М. Исследование миграции ионов металлов с защитных наноструктурированных покрытий для имплантатов / М. М. Миронов, **М. М. Гребенщикова**, Е. В. Стародумова // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 20. – С. 23-26.

11. **Гребенщикова, М. М.** Получение наноструктурированных биологически активных покрытий на основе нитрида гафния для медицинских имплантатов и медицинских инструментов за счет активации поверхности потоком низкоэнергетических ионов / М. М. Гребенщикова // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2024. – № 2(285). – С. 36-41.

12. Миронов, М. М. Оценка скорости коррозии защитных наноструктурированных покрытий для имплантатов / М. М. Миронов, **М. М. Гребенщикова** // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 21. – С. 42-44.

13. Плазменная очистка титановых подложек имплантируемых материалов / **М. М. Гребенщикова**, М. М. Миронов, Е. В. Кондратьев, В. С. Желтухин // Дизайн. Материалы. Технология. – 2024. – № 4(76). – С. 183-193.

14. Рентгендифракционный анализ покрытий совместной конденсации нитридов титана и гафния из плазменной фазы / М. М. Миронов, Е. В. Стародумова, **М. М. Гребенщикова** [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 12. – С. 58-60.

15. **Гребенщикова, М. М.** Получение биомедицинских материалов с биосовместимыми и биостойкими свойствами на основе многослойных покрытий / М. М. Гребенщикова // Титан. – 2024. – № 2(82). – С. 37-40.

16. Антимикробные свойства наноструктурированных плазменных конденсатов для медицинских имплантатов / М. М. Миронов, **М. М. Гребенщикова**, И. И. Шамсутдинов, Л. Т. Баязитова // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 16. – С. 149-151.

17. **Гребенщикова, М. М.** Количественная оценка барьерных свойств биомедицинских материалов для ортопедии и травматологии / М. М. Гребенщикова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2024. – Т. 26, № 2. – С. 17-23.

18. **Гребенщикова, М. М.** Особенности нитрида гафния в покрытиях для медицинских материалов / М. М. Гребенщикова, М. М. Миронов // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2024. – № 35. – С. 55-67.

19. **Гребенщикова, М. М.** Получение наноструктурированных биологически активных покрытий на основе нитрида гафния для медицинских имплантатов и медицинских инструментов за счет активации поверхности потоком низкоэнергетических ионов / М. М. Гребенщикова // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2025. – № 3(285). – С. 33-37.

20. Обоснование применения многослойных наноструктурированных покрытий на основе нитридов гафния в имплантах / **М. М. Гребенщикова**, Ф.В. Шакирова, А.А. Бережная, Е.Д. Кутьина // Дизайн. Материалы. Технология. – 2025. – № 3(79). – С. 183-191.

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в ядро РИНЦ:

21. Antimicrobial properties of nanostructured plasma condensates from medical implants / I. I. Shamsutdinov, L. T. Bayazitova, **M. M. Grebenshchikova**, M. M. Mironov // Journal of Physics: Conference Series, Kazan, 05–09 июня 2017 года. Vol. 927. – Kazan: Institute of Physics Publishing, 2017. – P. 012053.

22. Mironov, M. M. Structure and properties of nitrides on the surface of collagen / M. M. Mironov, M. M. Grebenshchikova // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 789, No. 1. – P. 012035.

23. Mironov, M. M. PVD barrier coatings with antimicrobial function for medical implants / M. M. Mironov, **M. M. Grebenshchikova**, L. T. Bayazitova // Journal of Physics: Conference Series : XI Scientific Technical Conference on Low Temperature Plasma during the Deposition of Functional Coatings, Kazan, 05–08 ноября 2019 года. – Bristol: Institute of Physics Publishing, 2020. – P. 012032.

24. Mironov, M. M. Characteristics and properties of nanolayer hafnium based PVD coatings / M. M. Mironov, **M. M. Grebenshchikova**, E. A. Mironova // Journal of Physics: Conference Series : 12, Kazan, 10–12 ноября 2020 года. – Kazan, 2021. – P. 012005.

25. Mironov, M. M. Confidence of nano-measurements of Hf-Ti-N multilayer PVD condensates from the plasma phase / M. M. Mironov, **M. M. Grebenshchikova** // Journal of Physics: Conference Series : 2. Vol. 2270. – Virtual, Online, 2022. – P. 012057.

26. Тимошина, Ю. А. Применение плазменных технологий для создания антибактериальных материалов на основе наноразмерных структур / Ю. А. Тимошина, **М. М. Гребенщикова**, О. Я. Желонкин // Ядерная физика и инжиниринг. – 2024. – Т. 15, № 3. – С. 300-304.

27. **Гребенщикова, М. М.** Синтез многослойных наноструктур Hf-Ti-N из плазменной фазы / М. М. Гребенщикова, М. М. Миронов // Ядерная физика и инжиниринг. – 2024. – Т. 15, № 3. – С. 305-310.

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в международную базу Chemical abstracts:

28. Исследование устойчивости биоактивных покрытий из нитрида титана на натуральной коже, нанесенных плазмохимическим методом к вымыванию / **М. М. Гребенщикова**, Е. А. Ванюкова, И. И. Васильев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 17. – С. 169-171.

29. Гребенщикова, М. М. Количественное определение продуктов вымывания из натуральной кожи, модифицированной методом конденсации из плазменной фазы / **М. М. Гребенщикова**, Е. А. Ванюкова, И. Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 17. – С. 71-73.

30. Гребенщикова, М. М. Изменение гигиенических свойств кожаного материала, связанное с его модификацией плазменным методом / **М. М. Гребенщикова**, И. Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 21. – С. 83-85.

31. Исследование кожаных материалов на основе натуральной кожи и наноструктурированных слоев металлов / **М. М. Гребенщикова**, Е. А. Ванюкова, И. Ш. Абдуллин, Э. Б. Гатина // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 8. – С. 65-66.

32. Кузьмина, О. Н. Исследование изменения прочностных свойств кожевенного материала, модифицированного плазменными методами / О. Н. Кузьмина, Л. М. Хайдарова, **М. М. Гребенщикова** // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 11. – С. 100-102.

33. Гребенщикова, М. М. Исследование токсичности материалов для ортопедии с покрытиями, полученными ионно-плазменным способом / **М. М. Гребенщикова**, Р. А. Нигматуллина, Л. М. Хайдарова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 12. – С. 49-53.

34. Гребенщикова, М. М. О возможности использования материалов различной природы в изделиях медицинского назначения / **М. М. Гребенщикова**, Е. А. Миронова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 17. – С. 35-40.

35. Воздействие наноструктурированных слоев конденсированных из плазменной фазы на бактериостатические свойства ортопедической кожи / **М. М. Гребенщикова**, Л. М. Хайдарова, Е. А. Ванюкова, И. Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 17. – С. 78-80.

36. **Гребенщикова, М. М.** О возможности исследования устойчивости биоактивных покрытий, нанесенных на природные наноструктурированные полимеры ионно-плазменным методом / М. М. Гребенщикова, Е. А. Ванюкова, М. М. Миронов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 20. – С. 153-155.

37. **Гребенщикова, М. М.** Рентгенофлуоресцентный анализ веществ, мигрирующих из кожевенных образцов, обработанных плазмоконденсатами металлов / М. М. Гребенщикова, Е. А. Ванюкова, М. М. Миронов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 20. – С. 72-73.

38. Об исследовании бактериостатических свойств кожевенного материала, применяемого в ортопедии / **М. М. Гребенщикова**, Е. А. Ванюкова, Д. Н. Гиззатуллина, Э. Б. Гатина // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 9. – С. 52-55.

39. Ванюкова, Е. А. Изменение гидрофильности натуральных полимерных материалов, модифицированных ионно-плазменным методом / Е. А. Ванюкова, О. Н. Кузьмина, **М. М. Гребенщикова** // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 215-217.

40. Ванюкова, Е. А. Разработка рекомендаций для технологии получения антимикробного кожевенного материала / Е. А. Ванюкова, **М. М. Гребенщикова** // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 14. – С. 177-178.

41. Оптимизация параметров работы установки по нанесению покрытий из плазменной фазы на белоксодержащие материалы / **М. М. Гребенщикова**, Е. А. Ванюкова, А. П. Кирпичников, Д. М. Семенов // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 18. – С. 166-169.

42. Миронов, М. М. Особенности получения слоистой структуры PVD покрытий на основе гафния / М. М. Миронов, **М. М. Гребенщикова**, Е. А. Миронова // Вестник Технологического университета. – 2020. – Т. 23, № 12. – С. 60-64.

Объекты интеллектуальной собственности:

43. Патент № 2494172 С1 Российская Федерация, МПК С23С 14/24, С23С 14/06. Способ получения износостойкого покрытия : № 2012133945/02 : заявл. 07.08.2012 : опубл. 27.09.2013 / И. Ш. Абдуллин, М. М. Миронов, **М. М. Гребенщикова** [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»).

44. Патент № 2554773 С1 Российская Федерация, МПК А61L 27/06, А61L 27/30, С23С 14/30. Материал бактерицидного покрытия : № 2014108433/15 : заявл. 25.02.2014 : опубл. 27.06.2015 / М. М. Миронов, И. Ф. Файзрахманов, И. И. Васильев, **М. М. Гребенщикова** [и др.]

45. Патент на полезную модель № 170932 U1 Российская Федерация, МПК А61F 2/60. Культеприемник шинно-кожаного немодульного протеза : № 2016145729 : заявл. 23.11.2016 : опубл. 15.05.2017 / **М. М. Гребенщикова**, М. М. Миронов, А. Р. Гарифуллина, Е. В. Стародумова ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»).

46. Патент № 2801170 С1 Российская Федерация, МПК С23С 14/14, С23С 14/24, А61L 27/28. Бактерицидное покрытие : № 2023110144 : заявл. 20.04.2023: опубл. 02.08.2023 / **М. М. Гребенщи-**

кова, М. М. Миронов ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

47. Патент на полезную модель № 118861 U1 Российская Федерация, МПК А61F 5/14. вкладная ортопедическая стелька : № 2011150979/14 : заявл. 14.12.2011 : опубл. 10.08.2012 / И. Ш. Абдуллин, М. М. Миронов, М. М. Гребенщикова [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»).

Материалы конференций:

48. Повышение биологической безопасности кожных материалов для ортопедии модификацией с применением плазменных методов / **М.М. Гребенщикова**, И.Ш. Абдуллин // Международная научная конференция «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы» и Международная школа молодых ученых и специалистов «Плазменные технологии в исследовании и получении новых материалов» : Сборник материалов конференции, Казань, 16–18 октября 2012 года. – Казань: казанский национальный исследовательский технологический университет, 2012. – С. 267-270.

49. Зависимость свойств натуральной кожи от плазменной обработки / Е.С. Бакшаева, **М.М. Гребенщикова** // Международная научная конференция «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы» и Международная школа молодых ученых и специалистов «Плазменные технологии в исследовании и получении новых материалов» : Сборник материалов конференции, Казань, 16–18 октября 2012 года. – Казань: казанский национальный исследовательский технологический университет, 2012. – С. 258-261.

50. **Гребенщикова, М. М.** Анализ миграции ионов при экстрагировании кожаного материала с наноструктурированным биоцидным покрытием / М. М. Гребенщикова, Е. А. Ванюкова, И. Ш. Абдуллин // Перспективное развитие науки, техники и технологий : Материалы 3-й Международной научно-практической конференции: в 3 томах, Курск, 18 октября 2013 года / Ответственный редактор Горохов А.А.. Том 1. – Курск: Закрытое акционерное общество «Университетская книга», 2013. – С. 333-337.

51. **Гребенщикова, М. М.** Влияние наноструктурированных покрытий на натуральную кожу / М. М. Гребенщикова, Е. А. Ванюкова, И. Ш. Абдуллин // Современные материалы, техника и технология : Материалы 3-й Международной научно-практической конференции, Курск, 27 декабря 2013 года / Ответственный редактор Горохов А.А.. Том 1. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2013. – С. 82-86.

52. Ванюкова, Е.А. Исследование возможности получения биоактивных материалов плазменными методами / Е.А.Ванюкова, **М.М. Гребенщикова**, И.Ш. Абдуллин // Всероссийская с международным участием конференция «Физика низкотемпературной плазмы» ФНТП-2014 и Международная научная школа молодых ученых и специалистов «Плазменные технологии в исследовании и получении новых материалов» : сборник материалов, Казань, 19–23 мая 2014 года. – Изд-во КНИТУ, 2014. – С. 198-201.

53. Ванюкова, Е. А. Исследование бактериостатических свойств натуральных полимеров с наноструктурированными покрытиями / Е. А. Ванюкова, **М. М. Гребенщикова** // Современные материалы, техника и технология : материалы 4-й Международной научно-практической конференции, Курск, 25–26 декабря 2014 года / Ответственный редактор: Горохов А.А.. – Курск: Закрытое акционерное общество «Университетская книга», 2014. – С. 107-110.

54. **Гребенщикова, М. М.** Разработка технологии получения антимикробного кожаного материала с пониженным содержанием хрома / М. М. Гребенщикова, Е. А. Ванюкова // Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование : материалы XI международной научно-практической конференции, Улан-Удэ, 09–13 ноября 2015 года. – Улан-Удэ: Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 2015. – С. 159-164.

55. Стародумова, Е. В. Структура и свойства нитридов на поверхности коллагена / Е. В. Стародумова, М. М. Миронов, **М. М. Гребенщикова** // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи : Сборник материалов, Москва, 22–25 ноября 2016 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 2016. – С. 253-255.

56. Die bakterizide Bedeckung für die medizinischen Implantate und die chirurgischen Instrumente / Mironow M.M., **Grebenschtschikowa M.M.** // Modern Science. – 2016. – No. 10. – P. 20-22.
57. Султангалиева, Г. И. Обработка ксеноперикарда хирургических имплантатов высокочастотной плазмой / Г. И. Султангалиева, М. М. Миронов, М. М. Гребенщикова // Физика низкотемпературной плазмы - ФНТП-2017 : Сборник тезисов Всероссийской (с международным участием) конференции, Казань, 05–09 июня 2017 года. – Казань: «Отечество», 2017. – С. 98
58. Антимикробные свойства наноструктурированных плазменных конденсатов медицинских имплантатов / И. И. Шамсутдинов, Л. Т. Баязитова, **М. М. Гребенщикова**, М. М. Миронов // Физика низкотемпературной плазмы - ФНТП-2017 : Сборник тезисов Всероссийской (с международным участием) конференции, Казань, 05–09 июня 2017 года. – Казань: «Отечество», 2017. – С. 227.
59. **Гребенщикова, М. М.** Получение биологически безопасных натуральных объемно-пористых материалов плазменными методами / М. М. Гребенщикова // Фундаментальные и прикладные проблемы создания материалов и аспекты технологий текстильной и легкой промышленности : Сборник статей Всероссийская научно-техническая конференция, Казань, 14–15 ноября 2019 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2019. – С. 192-195.
60. Самигуллина, К. Р. О влиянии атмосферы вакуумной камеры установки по нанесению покрытий методом КИБ на свойства наноструктурированных белоксодержащих материалов / К. Р. Самигуллина, А. Р. Кашапова, **М. М. Гребенщикова** // Вакуумная техника и технология : Материалы Девятой Российской студенческой научно-технической конференции, Казань, 08–11 апреля 2019 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2019. – С. 51-52.
61. Самигуллина, К. Р. Плазменная модификация натуральной кожи как способ получения новых материалов легкой промышленности и медицины / К. Р. Самигуллина, **М. М. Гребенщикова** // Новые технологии и материалы легкой промышленности : Сборник статей XV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых. В 2-х частях, Казань, 15–19 мая 2019 года. Том Часть 2. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2019. – С. 120-124.
62. Нургалеева, Л. А. Получение биоактивного покрытия на основе гафния плазменным методом / Л. А. Нургалеева, **М. М. Гребенщикова** // Новые технологии и материалы легкой промышленности : XVII Всероссийская научно-практическая конференция с элементами научной школы для студентов и молодых ученых. Материалы конференции, Казань, 17–21 мая 2021 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2021. – С. 342-345.
63. Хайруллов, Д. А. Оценка напряженности электрического поля в кожевенных и текстильных материалах / Д. А. Хайруллов, **М. М. Гребенщикова**, Э. Ф. Вознесенский // Новые технологии и материалы легкой промышленности : Материалы XVIII Всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых, Казань, 16–20 мая 2022 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2022. – С. 319-321.
64. **Гребенщикова, М. М.** Исследование гидрофильных свойств материалов с наноструктурированными покрытиями, применяемых в легкой и текстильной промышленности / М. М. Гребенщикова, Р. Ш. Камалетдинова, М. С. Самойлов // Новые технологии и материалы легкой промышленности : Материалы XVIII Всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых, Казань, 16–20 мая 2022 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2022. – С. 309-312.
65. **Гребенщикова, М. М.** Изучение адгезионных свойств наноструктурированных материалов / М. М. Гребенщикова, К. Р. Нурхаметов, О. А. Казаков // Новые технологии и материалы легкой промышленности : Материалы XVIII Всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых, Казань, 16–20 мая 2022 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2022. – С. 313-316.
66. Синтез многослойных наноструктур Hf-Ti-N из плазменной фазы / **М. М. Гребенщикова**, М. М. Миронов // III Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур», Казань, 01–04 декабря 2022 года / Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева-КАИ, Казанский приволжский федеральный университет, Казанский физико-

технический институт имени Е. К. Завойского РАН, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН», Государственное научное бюджетное учреждение академия Наук Республики Татарстан. – Казань: Бук, 2022. – С. 160-163.

67. Исследование антистатических свойств волокнистых материалов с вакуумно-плазменными покрытиями/ Д. А. Хайруллов, Э. Ф. Вознесенский, **М. М. Гребенщикова** [и др.] // III Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур», Казань, 01–04 декабря 2022 года / Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева-КАИ, Казанский приволжский федеральный университет, Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского РАН, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН», Государственное научное бюджетное учреждение академия Наук Республики Татарстан. – Казань: Бук, 2022. – С. 238-243.

68. О перспективах получения композиционного материала для ортопедии плазменным методом / К. И. Альмеев, А. Р. Сабиров, А. В. Шафиков, **М. М. Гребенщикова** // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение-2023) : Материалы I Всероссийской конференции с международным участием, Казань, 30 марта – 01 2023 года / Под редакцией В.А. Сысоева [и др.]. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2023. – С. 51-52.

69. Применение вакуумной металлизации для антистатической обработки полимерных волокнистых материалов / Д. А. Хайруллов, **М.М. Гребенщикова**, Э. Ф. Вознесенский [и др.] // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение-2023) : Материалы I Всероссийской конференции с международным участием, Казань, 30 марта – 01 2023 года / Под редакцией В.А. Сысоева [и др.]. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2023. – С. 227-230.

70. Получение core-shell порошка альфа оксида алюминия с Ti покрытием в вакуумной установке с барабанным типом перемешивания / К. Н. Каримов, Э. Ф. Вознесенский, **М. М. Гребенщикова** [и др.] // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение-2023) : Материалы I Всероссийской конференции с международным участием, Казань, 30 марта – 01 2023 года / Под редакцией В.А. Сысоева [и др.]. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2023. – С. 131-134.

71. Хоммадов, М. Получение новых материалов нанесением функциональных металлосодержащих покрытий / М. Хоммадов, **М. М. Гребенщикова** // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение-2023) : Материалы I Всероссийской конференции с международным участием, Казань, 30 марта – 01 2023 года / Под редакцией В.А. Сысоева [и др.]. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2023. – С. 253-255.

72. **Гребенщикова, М. М.** Конденсация наночастиц гафния в вакууме из пароплазменной фазы электродугового разряда / М. М. Гребенщикова, О. Р. Гребенщиков, М. М. Миронов // Современные пожаробезопасные материалы и технологии : сборник материалов VI Международной научно-практической конференции, Иваново, 19 октября 2023 года. – Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2023. – С. 99-102.

73. Миронов, М. М. Свойства композиционных нитридных наноструктурированных покрытий и упрочнение металлообрабатывающего инструмента / М. М. Миронов, **М. М. Гребенщикова** // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение-2023) : Материалы I Всероссийской конференции с международным участием, Казань, 30 марта – 01 2023 года / Под редакцией В.А. Сысоева [и др.]. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2023. – С. 231-233.

74. Перспективы применения катодно-дуговых испарителей различных конструкций для нанесения функциональных покрытий на дисперсные материалы и крупногабаритные изделия/ К.Н. Каримов, **М.М. Гребенщикова**, М.М. Миронов, Э.Ф. Вознесенский, Я.О. Желонкин// Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий : XV Международная научно-техническая конференция, Казань, 22-24 ноября 2023 года. – Казань: Казанский университет, 2024. – С. 38-41.

75. Модель антимикробной активности нитридных титано-гафниевых PVD конденсатов/ М.М. Гребенщикова, М.М. Миронов // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий : XV Международная научно-техническая конференция, Казань, 22-24 ноября 2023 года. – Казань: Казанский университет, 2024. – С. 63-67.

76. Исследование влияния вакуумно-плазменных металлсодержащих покрытий на антистатические свойства волокнистых материалов / Д.А. Хайруллов, К.Н. Каримов, Э.Ф. Вознесенский, А.Е. Карноухов, Ю.А. Тимошина, М.М. Гребенщикова [и др.] // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий : XV Международная научно-техническая конференция, Казань, 22-24 ноября 2023 года. – Казань: Казанский университет, 2024. – С. 98-102.

77. Гребенщикова, М.М. Воздействие низкоэнергетичной ионной бомбардировки на наноструктуры титаногафниевых нитридов/ М. М. Гребенщикова, В. С. Желтухин, М. М. Миронов// Газоразрядная плазма и синтез наноструктур : Сборник трудов IV Международной конференции, Казань, 06–09 декабря 2023 года. – Казань: ООО «Бук», 2024. – С. 171-174.

78. Формирование наноструктурированных бактерицидных покрытий двухразрядной плазменной технологией / М. М. Гребенщикова // Газоразрядная плазма и синтез наноструктур : Сборник трудов IV Международной конференции, Казань, 06–09 декабря 2023 года. – Казань: ООО «Бук», 2024. – С. 171-174.

79. Гребенщикова, М. М. Получение биомедицинских материалов на основе нитридов титана и гафния плазменными технологиями / М. М. Гребенщикова, М. М. Миронов, В. В. Костылев // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : Материалы Международной научно-технической конференции, Могилев, 25–26 апреля 2024 года. – Могилев: Межгосударственное образовательное учреждение высшего образования «Белорусско-Российский университет», 2024. – С. 110-111.

80. Гребенщикова, М. М. Титаногафниевые нитридные защитные покрытия для медицинских материалов / М. М. Гребенщикова, М. М. Миронов, В. В. Костылев // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение (РЕДМЕТ-2024) : Сборник тезисов 3-ей Международной научно-практической конференции, посвященной памяти академика Н.П. Сажина, Москва, 03–05 апреля 2024 года. – Москва: ООО Научные технологии, 2024. – С. 139-140.

81. Obtaining a fungus-resistant material based on leather / М. М. Grebenshchikova, V. V. Kostylev, K. I. Almeev, M. M. Mironov // // Новые технологии и материалы легкой промышленности : Материалы юбилейной XX Всероссийской с международным участием научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых, Казань, 13–15 мая 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – Р. 226-228.

82. Мазитов, Д. Р. Повышение износостойкости режущих элементов оборудования легкой промышленности плазменными методами / Д. Р. Мазитов, М. М. Гребенщикова, М. М. Миронов // Новые технологии и материалы легкой промышленности : Материалы юбилейной XX Всероссийской с международным участием научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых, Казань, 13–15 мая 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 278-281.

83. Гребенщикова, М. М. Формирование защитных покрытий на биомедицинских материалах с применением низкотемпературной плазмы / М. М. Гребенщикова, В. С. Желтухин // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2024) : материалы II Всероссийской конференции с международным участием, Казань, 22–29 марта 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 286-288.

84. Миронов, М. М. Конденсация нитридных нанокмпозиционных покрытий из плазмы дугового разряда гафния / М. М. Миронов, М. М. Гребенщикова // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2024) : материалы II Всероссийской конференции с международным участием, Казань, 22–29 марта 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 293-294.

85. Костылев, В. В. Получение биомедицинских материалов для травматологии на основе титановых сплавов с наноструктурированным покрытием / В. В. Костылев, М. М. Гребенщикова // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий

(МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2024) : материалы II Всероссийской конференции с международным участием, Казань, 22–29 марта 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 310-313.

86. **Гребенщикова, М. М.** Осаждение нанокomпозиционных покрытий с гафнием / М. М. Гребенщикова, М. М. Миронов // Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии : Материалы I Всероссийской научной конференции с международным участием, Казань, 20–23 ноября 2023 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 37-38.

87. Хоммадов, М. Биомедицинские материалы с металлсодержащими покрытиями / М. Хоммадов, **М. М. Гребенщикова** // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2024) : материалы II Всероссийской конференции с международным участием, Казань, 22–29 марта 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 319-320.

88. **Гребенщикова, М. М.** Математическое моделирование ВЧ-плазменной модификации титано-гафниевых нитридных покрытий / М. М. Гребенщикова, В. С. Желтухин // X Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии : Сборник трудов, Иваново, 09–13 сентября 2024 года. – Иваново, 2024. – С. 61.

89. **Гребенщикова, М. М.** Плазмохимические аспекты при формировании нанокomпозиционных покрытий нитридов гафния и титана в ионно-плазменном процессе / М. М. Гребенщикова, М. М. Миронов, В. С. Желтухин // X Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии : Сборник трудов, Иваново, 09–13 сентября 2024 года. – Иваново, 2024. – С. 62.

90. **Гребенщикова, М. М.** Особенности осаждения нитрида гафния в покрытиях на полимерные материалы / М. М. Гребенщикова, М. М. Миронов // Новые полимерные композиционные материалы : Материалы XX международной научно-практической конференции, Нальчик, 04–10 июля 2024 года. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2024. – С. 97.

91. Миронов, М. М. Многослойные нанокomпозиты из нитридов гафния и титана / М. М. Миронов, **М. М. Гребенщикова** // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2024) : материалы II Всероссийской конференции с международным участием, Казань, 22–29 марта 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 38-42.

92. Альмеев, К. И. Получение многослойных покрытий при пониженном давлении / К. И. Альмеев, Е. В. Кондратьев, **М. М. Гребенщикова** // Вакуумная техника и технология: Материалы XII Российской студенческой научно-технической конференции, Казань, 22–24 апреля 2025 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2025. – С. 188-189.

93. **Grebenshchikova, M. M.** Biomedical Materials Based on Multilayer Nitride Coatings/ М. М. Grebenshchikova, E. V. Kondratev, M. M. Mironov// XVII Международный Российско-Китайский Симпозиум «Новые материалы и технологии», Екатеринбург, 18-22 августа 2025 года. – Екатеринбург, 2025. – С. 188-189.

94. **Grebenshchikova, M. M.** Physical mechanism of a TiHfN coating activation by intermediate pressure RF plasma/ М.М. Grebenshchikova, O.R. Grebenshchikov, V.S. Zheltukhin//17 th International Conference «Gas Discharge Plasmas and Their Applications» GDP 2025 (Ekaterinburg, September 8–12, 2025): Abstracts. – Ekaterinburg: IEP UB RAS, 2025. – P. 139