

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический
университет»

На правах рукописи



Гребенщикова Марина Михайловна

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

2.6.17. Материаловедение

Диссертация

на соискание ученой степени доктора технических наук

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

Казань – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
ГЛАВА 1. БИМЕДИЦИНСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ С БИОАКТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ.....	24
1.1 Анализ существующих видов биоактивных материалов и их свойства.....	24
1.1.1 Постановка задач исследования.....	24
1.1.2 Материалы, применяемые для изготовления изделий для травматологии и ортопедии	26
1.1.3 Особенности остеосинтеза и протезирования.....	27
1.1.4 Металлы в материалах для ортопедии и травматологии.....	30
1.1.5 Покрытия в травматологии и ортопедии	35
1.1.6 Биоактивные и антимикробные свойства различных материалов..	37
1.1.7 Антимикробные агенты для волокнистых материалов.....	41
1.1.8 Методы модификации органических подложек.....	45
1.2 Современные методы исследования биологически активных материалов.....	49
1.3 Особенности наноструктурированных многослойных покрытий и создание на их основе нанокомпозитов.....	52
1.4 Плазменные технологии формирования и модификации биоактивных и биостойких материалов.....	63
1.5 Биомедицинские аспекты применения гафния и его нитридов.....	71
1.6 Задачи диссертации.....	76
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА ПЛАЗМЕННОГО ФОРМИРОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ С МНОГОСЛОЙНЫМИ БИОАКТИВНЫМИ И БИОСТОЙКИМИ ПОКРЫТИЯМИ.....	79
2.1 Объекты исследования, их свойства и характеристики.....	79

2.2	Плазменное оборудование для получения и модификации биомедицинских материалов с биоактивными и биостойкими свойствами.....	83
2.3	Методы и методики экспериментальных исследований характеристик биомедицинских материалов с многослойными биоактивными и биостойкими покрытиями на основе кожных и металлических материалов	87
2.4	Методы статистической обработки результатов экспериментальных исследований	104
	Выводы по 2 главе.....	107

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ	МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БИОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ.....	108
3.1	Расчет области конденсации и синтез многослойных наноструктурированных покрытий.....	108
3.1.1	Экспериментальные исследования по получению покрытий из нитрида гафния в условиях ионно-плазменной установки.....	109
3.1.2	Экспериментальные исследования покрытий из нитрида гафния на керамической подложке.....	111
3.1.3	Расчет области конденсации покрытия в камере ионно-плазменной установки ННВ6,6 И1.....	113
3.2	Формирование многослойных покрытий из нитридов гафния и титана и механизм конденсации.....	119
3.3	Экспериментальные исследования характеристик биомедицинских материалов на основе натуральной кожи с многослойными покрытиями.....	121
3.4	Экспериментальные исследования структуры и состава многослойного покрытия на подложках различной физической природы	138
3.5	Экспериментальные исследования характеристик биомедицинских материалов на основе металлов с многослойными покрытиями.....	157
3.5.1	Исследование физико-механических характеристик многослойных наноструктурированных покрытий.....	157

3.5.2 Экспериментальные исследования зависимости характеристик биомедицинских материалов на основе металлов с многослойными покрытиями от режимов нанесения.....	161
3.6 Экспериментальная оценка биологической стойкости материалов с многослойными покрытиями на основе нитридов гафния и титана	171
3.6.1 Экспериментальные исследования биосовместимости биомедицинских материалов на основе металлов с покрытиями	172
3.6.2 Экспериментальные исследования безопасности биомедицинского материала на основе натуральной кожи с покрытием	182
Выводы по 3 главе.....	184

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРИДНЫХ ГАФНИЕВО-ТИТАНОВЫХ КОНДЕНСАТОВ.....	187
4.1 Энергетические параметры неравновесной плазмы пониженного давления (НППД).....	187
4.1.1 Изменение усредненного по времени ВЧ потенциала плазмы ($\varphi_{пл}$).....	188
4.1.2 Разработка конструкции и изготовление анализатора энергии ионов	198
4.1.3 Аппаратура для исследования энергии ионов в струйном ВЧ разряде пониженного давления с несимметричным полем.....	200
4.2 Влияние энергии ионов и плотности ионного тока на модификацию тел различной физической природы.....	204
4.3 Исследование влияния потока низкоэнергетических ионов на биологическую активность многослойных нитридных гафниево-титановых покрытий.....	206
4.4 Исследование влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики натурального коллагенсодержащего полимера с наноструктурированным покрытием для ортопедии.....	216
4.5 Физическая модель формирования многослойного наноконпозиционного покрытия с нанокристаллитами на основе	228

нитридов гафния и титана из плазменной фазы электродугового разряда с обработкой низкоэнергетическими ионами ВЧ плазмы..

Выводы по 4 главе..... 232

ГЛАВА 5. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕХАНИЗМА ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НА МНОГОСЛОЙНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ БИОАКТИВНЫЕ И БИОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ..... 234

5.1 Механизм воздействия гафниево-титановых нитридных конденсатов на болезнетворную микрофлору..... 234

5.2 Физическая модель модификации гафниево-титановых нитридных конденсатов потоком низкоэнергетичных ионов, генерируемых ВЧЕ-разрядом пониженного давления..... 238

5.3 Теоретическая оценка условий модификации покрытий потоком низкоэнергетических ионов..... 242

5.3.1 Теоретическая оценка условий модификации блочных органических материалов 242

5.3.2 Теоретическая оценка условий модификации многослойных наноструктурированных покрытий на основе нитридов гафния и титана 245

5.4 Математическая модель модификации многослойного покрытия на полимерных и металлических материалах..... 246

Выводы по 5 главе..... 253

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ С МНОГОСЛОЙНЫМИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ БИОАКТИВНЫМИ И БИОСТОЙКИМИ ПОКРЫТИЯМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ 255

6.1 Научно-технологические основы по производству биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий..... 255

6.2	Технология конденсации многослойных наноструктурированных покрытий для биомедицинских материалов с биоактивными и биостойкими свойствами.....	259
6.2.1	Технология конденсации многослойных наноструктурированных покрытий нитридов гафния и титана из плазменной фазы с ионной бомбардировкой на биоматериал из натуральной кожи, модифицированный высокочастотной плазменной обработкой	259
6.2.2	Технология конденсации многослойных наноструктурированных нитридных гафниево-титановых покрытий из плазменной фазы с ионной бомбардировкой на металлическую основу.....	264
6.3	Технология обработки биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими нитридными гафниево-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления.....	270
6.3.1	Технология обработки высокочастотной плазмой изделий из кожаного биомедицинского материала	270
6.3.2	Технология обработки кожаного биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления.....	267
6.3.3	Технология обработки металлического биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемыми из высокочастотной плазмы пониженного давления.....	276
6.4	Единая технология по производству биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий.....	280
6.4.1	Технология обработки металлического биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления.....	280
6.4.2	Технология обработки кожаного модифицированного высокочастотной плазмой биомедицинского материала с	284

многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления.....	
6.5 Технико-экономическое обоснование внедрения в производство продукции из металлического и кожевенного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления.....	289
6.5.1 Анализ повышения технико-экономической эффективности производства материала повышенной биостойкости и биоактивности с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана.....	289
6.5.2 Технико-экономическое обоснование от внедрения в производство продукции из металлического и кожевенного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления.....	297
Выводы по 6 главе.....	310
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	313
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	317
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	319
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Характеристика объектов исследования.....	381
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Схемы плазменного оборудования.....	382
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Копии сборок чертежей технологической оснастки	386
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Оценка адгезии тонкопленочных покрытий по дефектам у лунки от прокола покрытия.....	387
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Параметры (режимы) нанесения покрытий и работы установки ННВ 6.....	389
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Графическое отображение результатов исследований ТГ-ДТГ, ДТА.....	393

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Копии заключений биологических исследований	400
ПРИЛОЖЕНИЕ И. Патенты, полученные по результатам исследования.....	405
ПРИЛОЖЕНИЕ К. Фотографии срезов тканей животных при гистологическом исследовании.....	410
ПРИЛОЖЕНИЕ Л. Результаты исследования антимикробных свойств материалов	415
ПРИЛОЖЕНИЕ М. Акты внедрения и расчет экономического эффекта.....	421

ВВЕДЕНИЕ

Протезно-ортопедическое производство, а также производители изделий медицинского назначения, в настоящее время испытывают повышенный интерес к отечественным материалам для производства изделий для ортопедии, травматологии, протезной продукции с новыми свойствами, расширяющими ассортимент и номенклатуру этих изделий и позволяющих преодолевать критическую ситуацию с нечувствительностью микроорганизмов и грибов к лекарственным формам, поскольку антибиотико- и антимикотикорезистентность к препаратам первой линии обнаружена у всех основных возбудителей микозов человека, и микроорганизмов, вызывающих септические инфекции. Распространенность этой устойчивости наблюдается во всех странах. Резистентность входит в число факторов, влияющих на эффективность противогрибковой и антимикробной терапии, наряду с наличием фоновых заболеваний, комплаенсом пациента, индивидуальными особенностями его иммунной системы.

Другой, не менее сложной проблемой являются аллергические реакции организма на выделяемые ионы металлов из имплантов в процессе взаимодействия материала импланта с агрессивными жидкостями живого организма. Эти процессы опасны как для организма, отравляя его, так и для материала имплантата, подвергая его биокоррозии и ослабляя механически, что вновь сказывается на организме.

Биомедицинские материалы для травматологии и ортопедии являются одним из видов продукции медицинского назначения, определяющих качество оказания медицинской помощи с точки зрения эффективности процесса заживления, количества 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 и разнообразие методов их модификации, 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 (композиционные) материалы, полученные с применением плазменных методов, а именно – методом ионно-плазменного нанесения покрытий и модификации поверхностей потоком низкоэнергетических ионов, позволяющие получать изделия для биомедицинского применения на основе традиционных для медицинской практики компонентов, но с измененной структурой и новыми поверхностными, особыми свойствами, которые должны отвечать требованиям современных медицинских технологий и регулироваться в процессе получения. К таким свойствам можно отнести биологическую активность и стойкость к биокоррозии, поскольку, несмотря на то, что биомедицинские материалы для травматологии и ортопедии из сверхпрочных и легких, коррозионностойких титановых сплавов имеют широкое применение при лечении травм после транспортных аварий, по статистике, около 7 % случаев показывают рецидивы и осложнения лечения. Требуются материалы замещающих конструкций с антимикробным эффектом и ограниченным временем активности на период лечения, цитосовместимостью и барьерными свойствами покрытий от миграции активных компонентов. Эти сложные задачи перспективны для решения за счет материалов с многослойными наноструктурированными нитридными гафний-титановыми покрытиями и активацией их поверхности потоком низкоэнергетических ионов.

Свойства новых материалов, их наноструктура, сформированная с применением плазменных технологий, позволяют в контакте с организмом

угнетать жизнедеятельность болезнетворной микрофлоры; регулировать продолжительность биоактивных свойств в медицинских изделиях травматологии и ортопедии; обеспечить защиту человеческого организма от миграции токсических химических элементов, применяемых в сплавах замещающих конструкций. Плазменные и ионные технологии имеют большой потенциал в регулировании времени сохранения свойств активности биомедицинских материалов, что в итоге сокращает реабилитацию и снижает затраты на лечение.

Диссертационная работа направлена на решение актуальной проблемы – создание биомедицинских материалов, обладающих как биостойкими, так и биоактивными 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 нахождения биомедицинских материалов в живом организме, что в итоге улучшит реабилитацию, сократит время пребывания в стационаре и при этом снизит затраты на дорогостоящие изделия для остеосинтеза и ортопедии.

Степень разработанности темы. 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», федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы», а так же в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

В диссертации изложены результаты работы автора по разработке и исследованию биомедицинских материалов с биоактивностью и биостойкостью для травматологии и ортопедии на основе полимерных и металлических материалов с применением плазменных методов модификации и нанесения покрытий за период с 2012 по 2025 гг.

Работа выполнена в Казанском национальном исследовательском технологическом университете с использованием приборов центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии».

Цель и задачи исследования. Целью работы является создание биомедицинских материалов с биостойкостью и имеющих многослойные покрытия из нитридов гафния и титана, позволяющих 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.

Соответствие исследования паспорту научной специальности.

Диссертация выполнена в соответствии с паспортом научной специальности 2.6.17. Материаловедение ВАК Минобрнауки РФ (технические специальности) и подпунктами 5, 12, 15.

Научная новизна:

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 модификации 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 многослойные 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 Ar^+ 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:

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 наноструктурированными 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 13 – 15 МПа, температурой сваривания, не менее 104 °С, гигроскопичностью не более 27 %.

2. Получить биомедицинские материалы для травматологии с гафниево-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 $J_i = 0,5-1,5$ А/м², время 20 минут, давление 30 Па, позволяющие активировать поверхность нитридного гафниевого слоя покрытия с целью повышения выхода нанокристаллитов нитрида гафния и их взаимодействия с болезнетворной микрофлорой.

4. Установлены и экспериментально подтверждены параметры конденсации нитридных гафниево – титановых многослойных покрытий на

полимерную и металлическую матрицы. Давление азота составляет 0,1 Па, опорное напряжение – 220 В, частоте вращения манипулятора 0,033 Гц и токи дуговых испарителей гафния 2х75 А, титана 60 А. Скорость конденсации нитрида титана при этом составляет 1,25 нм/с, нитрида гафния 0,44 нм/с от двух испарителей.

5. В результате математического моделирования установлено, что процесс модификации с применением струйного ВЧЕ-разряда пониженного давления многослойного наноструктурированного покрытия на основе нитридов гафния и титана происходит за счет потока низкоэнергетических ионов с $W_i = 50-100$ эВ и $J_i = 0,5 - 1,5$ 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 исследования. 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 кожевенного 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.

Положения, выносимые на защиту:

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

2. Данные исследований, подтверждающие барьерный эффект многослойных наноструктурированных покрытий на основе нитридов гафния и титана, 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 см². 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, проявляющуюся в снижении количества КОЕ исследуемых микроорганизмов при взаимодействии с материалами после ПНЭИ, а также то, что основными факторами проявления биологической активности гафниево-титановых нитридных конденсатов является наличие на поверхности конденсатов нанокристаллитов размером 6-20 нм и отсутствие токсичности покрытия до клеточного уровня и возможность их диффундирования 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.

4. Результаты исследований, устанавливающих механизмы конденсации нитридов гафния и нитридов титана с ионной бомбардировкой из электродугового разряда низкого давления в атмосфере азота в многослойных покрытиях при параметрах конденсации I ток дуги Hf = 75 А, I ток дуги Ti = 60 А; U опорное = 230 В, $P_{N_2} = 0,2$ Па, L до катода = 360 мм, позволяющие создавать в них наноструктуры, играющие первостепенную роль в создании биоактивных характеристик материала, а так же результаты исследований, позволяющие установить механизмы образования нанокристаллитов нитрида гафния из плазменной металлической фазы дугового разряда на поверхности многослойного покрытия размером 6-20 нм при $P_{N_2} = 0,1$ 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 20-40 нм и нанокристаллитами размером 6-20 нм на поверхности, позволяющие повысить биоактивность многослойных

наноструктурированных материалов за счет обработки потоком низкоэнергетических ионов.

6. Результаты экспериментальных исследований, устанавливающие, что ВЧЕ плазменная модификация в плазмообразующих средах аргона и азота приводит к регулированию скорости выхода наночастиц нитрида гафния в водные среды, к повышению прочностных характеристик биомедицинских материалов.

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

8. Физическую и математическую 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 гафниево-титановое нитридное покрытие.

9. Механизмы модификации поверхности многослойных наноструктурированных гафниево-титановых нитридных покрытий потоком ионов из плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления с целью активации нанокристаллитов нитрида гафния из поверхностного слоя покрытия и регулирования скорости выхода нанокристаллитов нитрида гафния во времени для создания на их основе биомедицинских материалов для ортопедии и травматологии.

10. Результаты разработки биомедицинских материалов для ортопедии на основе натуральных коллагенсодержащих полимеров природного происхождения 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.

11. 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.

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

Достоверность полученных результатов и выводов достигается и подтверждена анализом выполненных ранее исследований в области получения материалов для травматологии и ортопедии, а также использованием в исследованиях апробированного научно-методического аппарата, аналитическими и экспериментальными методами доказательств достоверности результатов получения и исследования характеристик биомедицинских материалов для травматологии и ортопедии на основе натуральной кожи металлов.

Кроме того, достоверность результатов подтверждается апробацией результатов исследований на практике.

Апробация работы. 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 гг.), 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), III, IV, V Международной конференции «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур» (г. Казань, 2022-2024 гг.), на 44-й и 51-й Международной конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (г. Звенигород, 2017, 2024 гг.), 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, 2012 - 2024 гг.), 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 7 и 12-й Российской студенческой научно-технической конференции «Вакуумная техника и технология» (г. Казань, 2016,

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: 17 – в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ по специальности 2.6.17 «Материаловедение», 3 – входящих в международные базы Scopus и WoS, 22 – в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 4 патентах, а также в 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. Диссертация изложена на 380 страницах машинописного текста, содержит 88 рисунков, 27 таблиц и 10 приложений.

ГЛАВА 1. БИМЕДИЦИНСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ С БИОАКТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

В главе представлен анализ существующих в настоящее время разновидностей биоактивных и биомедицинских материалов, области их применения и свойства, а также дана историческая справка их появления. Рассмотрены особенности наноструктурированных многослойных покрытий, их характеристики, методы получения и создания на их основе нанокомпозиционных материалов. Проведен обзор способов исследования характеристик биоактивных материалов. описаны плазменные технологии формирования и модификации биологически активных и биологически стойких материалов. Рассмотрены биомедицинские аспекты применения гафния. Приведено обоснование направления исследования, определены задачи диссертации. В главе использованы также собственные публикации [7, 8, 83, 85, 152, 155].

1.1 Анализ существующих видов биоактивных материалов и их свойства

1.1.1 Постановка задач исследования

Высокий и постоянный спрос на материалы ортопедотравматологического профиля объясняется невозможностью лечения травм костей исключительно медикаментозно, хирургическое вмешательство требуется при переломах, трещинах, для сращивания отломков костей.

При повреждениях костных тканей, которые наступают вследствие различного рода травм, при хирургических вмешательствах и других патологиях актуальным становится применение имплантов. В зависимости от вида травмы применяются различные способы лечения и воздействия на ткани и органы человека.

При этом имеется и запрос на более современные, функциональные материалы для ортопедии и травматологии. Такая необходимость связана, в

том числе, с существенным показателем негативных эффектов в послеоперационный период, и в первую очередь – с неприятием организмом пациента конструкций имплантов [1, 2], а также с общей ослабленностью организма пациентов, и антибиотикорезистентностью, не уменьшается, при традиционных методах лечения, а скорее, растёт. Поскольку имплантат для выполнения своего прямого назначения находится в организме, а значит и в контакте с жидкими средами, продолжительное время – от нескольких месяцев до пожизненного, то это налагает определенные ограничения и требования на материал изготовления винтов, пластин для остеосинтеза, спиц, что, в свою очередь, ведет к необходимости создания материалов, и покрытий, способных значимо снижать аллергическую нагрузку от взаимодействия с материалом имплантата, при этом не снижая прочностных и других функциональных характеристик [4-6]. При этом необходимо также иметь в виду, что продолжительность нахождения импланта внутри тела, без ревизий и замен не менее важны, и на них влияют перечисленные свойства имплантов в том числе.

При лечении переломов костей, требуется соединение и скрепление их отломков. Для этих целей применяются фиксаторы различного рода.

При разработке изделий для ортопедии, травматологии и протезов, выбор состава материала является основополагающим, и в основе его лежит сочетание функционального назначения, гигиенических, эксплуатационных характеристик, с биологической активностью, стойкостью, совместимостью этого материала [3, 4]. Биомедицинский материал – материал, применяемый для изготовления изделий медицинского назначения, контактирующий с тканями и органами человека, не должен вступать в химическое взаимодействие с этими тканями и жидкостями, не должен подвергаться биорезорбции и биокоррозии, при этом обладать достаточными механическими характеристиками, такими как стойкость к образованию трещин, износостойкость, прочность, и отсутствием биореакций организма, т.е. аллергическими и воспалительными эффектами [4-8].

Таким образом, ключевыми требованиями к биомедицинским материалам, как взаимодействующим с разными видами тканей, являются отсутствие биокоррозии, наличие биологической инертности и высокие прочностные характеристики. Поскольку взаимодействие материала импланта с костной тканью или жидкостями может приводить к неустойчивости и расшатыванию импланта, то срок его действия напрямую зависит от материала, из которого он изготовлен. [9-12]. На рисунке 1.1 представлена блок-схема, на которой изображены основные требования к биомедицинским материалам.

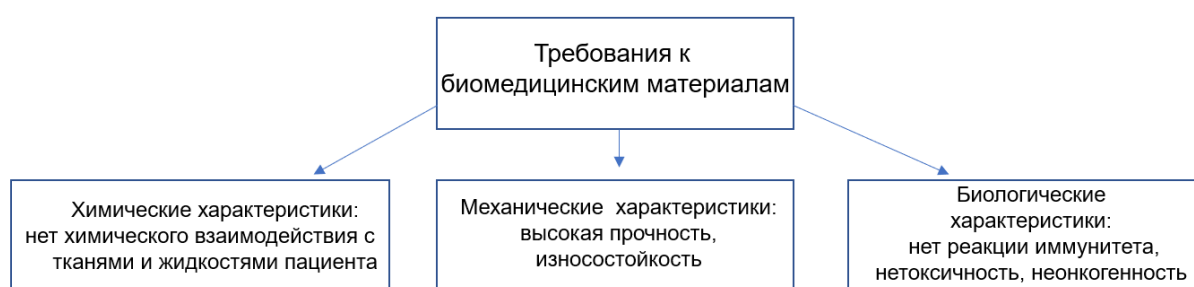


Рисунок 1.1 – Требования к биомедицинским материалам

1.1.2 Материалы, применяемые для изготовления изделий для травматологии и ортопедии

Выбор материала имплантата – задача, требующая многофакторного подхода. В настоящее время существует широкий спектр материалов, применяющихся для изготовления имплантатов – полимеры, природные материалы, биологические ткани, металлы.

Так, известно применение полимеров в производстве имплантов – такие импланты могут различаться методами получения, это могут быть методы с применением как химической, так и механической или текстильной технологии [13, 14], различаться по виду применяемого полимерного материала, а также его способности к биодеструкции, т.е. рассасыванию в живом организме, по конструкции и структуре нити, из которой они изготовлены [15, 16]. Однако полимерные материалы наиболее успешно

применяются для пластики опорных мягких тканей в герниологии, урогинекологии, в операциях на сосудах и т.п. [17, 18]. Таким образом, для целей костной репарации этот материал не является материалом выбора.

Разработка имплантатов, которые применяют с целью репарации или замены тканей, часто требует от материала стимуляции процессов регенерации и при этом – биосовместимости. Ряд исследований посвящен покрытиям из гидроксиапатита. Этот материал достаточно пористый для хорошего прорастания тканей, и относительно инертен. Основным его недостатком является низкая прочность, низкая устойчивость к ударным нагрузкам. В работах [19-22] предлагается упрочнять такой материал никелидом титана, оксидом графена, галлием, и некоторыми другими химическими веществами. Применение интерметаллидов ограничивается достаточно сложным процессом получения, и прочностными характеристиками.

Долгосрочность использования, функционирования изделия медицинского назначения лимитируется характеристиками материала, из которого он выполнен – его устойчивостью к износу, устойчивостью к истиранию. В том случае, если эти характеристики недостаточно высоки, имплантат начинает изнашиваться, выделяя продукты износа, конструкция слабеет. Таким образом имплантат разрушаясь, разрушает и вокруг лежащие ткани и организм в целом продуктами износа, и это является одной из весомых причин, по которым медицинское материаловедение активно рассматривает различные материалы, отличающиеся друг от друга как по природе, так и по способам получения, за счет которых повышается устойчивость к биорезорбции, биокоррозионным процессам, ставя в приоритет одно из главнейших свойств для имплантата – его стойкость [23-25].

1.1.3 Особенности остеосинтеза и протезирования

Наиболее часто при лечении травм костей используются металлические фиксаторы, которые изготавливают из металлов, и в первую очередь сталей и

различных сплавов титана, а для роста и лечения дефектов костей – скаффолды, которые могут изготавливаться из широкого спектра материалов [26-28]. Различают разнообразие фиксаторов, применяемых в остеосинтезе:

- внешние фиксаторы: применяются, в первую очередь, при репарации открытых переломов, показывают хорошие результаты при остеомиелите, что связано с установкой их в отдалении от области перелома [29-31].

- интрамедуллярные (т.е. внутренние) спицы, штифты: применяются при лечении последствий переломов костей после процессов закрепления и установки в правильном положении отломков костей, и в том случае, когда собранная конструкция не подвержена сжатию и повороту [32-34].

Остеосинтез – это хирургическая репозиция костных отломков при помощи различных фиксирующих конструкций, обеспечивающих длительное устранение их подвижности [35]. Такой метод лечения может быть использован в случае переломов, которые не срослись, или срослись неверно, или свежих переломов, при диагнозе ложный сустав. Как и любой метод, имеет свои преимущества и недостатки. И среди последних, авторы [36-38] отмечают основной недостаток, и первопричину осложнений интрамедуллярного синтеза – коррозия металла агрессивными средами организма, токсический эффект ионов металлов, и как результат – воспалительные процессы по месту крепления, сложности с извлечением и ревизией, а также обратные процессы расшатывания и нестабильности – выпадение винтов, скрепляющих шурупов, нарушение консолидации и травмы надкостницы.

Некоторая часть этих осложнений связана с недостаточно четким следованием принципам фиксации костей, а также недостаточной стерильности имплантатов, что в свою очередь связано с неустойчивостью к процедурам стерилизации материалов и изделий для остеосинтеза. Суммарно, эти причины являются решающими при необходимости изыскания и выбора иных подходов в лечении переломов костей, поскольку процесс репаративной регенерации костей, т.е. восстановление структуры и функций костной ткани

после травм – чрезвычайно чувствителен к различным факторам, и в первую очередь, патологическим [39, 40]; это и изменения режимов кровообращения, когда микроциркуляторное русло восстанавливается не физиологично, что приводит к нарушениям восстановительных процессов минерализации органической матрицы, и замедление процесса остеоинтеграции и воспаления [41, 42].

Существуют достаточно высокие риски, при применении имплантов, не связанные непосредственно с процессом приживаемости и общей ослабленностью организма в послеоперационном периоде. Важную роль здесь играет остеоинтеграция.

Процессы и механизм остеоинтеграции представляют интерес и изучаются достаточно давно, так, в научной статье 1969 года [43] описано сращение, или интеграция костной ткани и металлической конструкции, выполненной из титана, в костном ложе зуба. Этот процесс является одним из ключевых в успехе имплантации, поскольку при остеоинтеграции имплантат контактирует и функционально связан с окружающей его костной тканью, разделяя нагрузку и давление на него. При этом, процесс остеоинтеграции зависит от множества условий: механической стимуляции, особенностей его геометрии, химического состава поверхности и ее архитектоники, топологии, а также от способа формирования рельефа поверхности. Но одним из главных условий для успешной остеоинтеграции имплантата является его механическая стабильность в кости.

Так, вполне частым является повторная замена имплантов в результате их непрогнозируемого износа, который наступает в силу различных причин. В отсутствие возможности замены миллионы пациентов ежегодно теряют в качестве жизни из-за ограниченности движения, болевых ощущений, последующего инфицирования и малой мобильности. [44].

При выходе имплантов из строя, безусловно, необходимы повторные операции, подразумевающие ревизии и замену имплантов, что в свою очередь приводит к нагрузке на пациента и на систему здравоохранения.

Причин выхода из строя имплантов и осложнений после операции несколько. Наиболее распространенной причиной неудач является асептическое расшатывание, вызванное лизисом кости из-за частиц, выделяемых имплантом как при механических повреждениях, так и за счет биокоррозии. [45]. Таким образом, при использовании имплантов, подразумевающих их сложную конструкцию, или взаимный контакт компонентов, существует высокий риск асептического расшатывания, или асептической нестабильности. Асептическое расшатывание означает выход из строя протезов без наличия механических причин или инфекции. Такие процессы наблюдаются в результате защиты организма от стресса, инфекции и остеолита. [46, 47].

1.1.4 Металлы в материалах для ортопедии и травматологии

Вопросы металлоостеосинтеза имеют достаточно глубокие корни, среди первых врачей можно назвать Н. Hansman (1866), К.К. Рейера (1875), D. Lister (1875), Н.В. Склифосовского (1885), W. Lane (1892), братьев А.Е. Lambotte (1892), В.Н. Кузьмина (1893), В.А. Перимова (1895) [48-50]. Основным металлом в конце 19 века, используемым для хирургического лечения травм и переломов служили перекаленная сталь, покрытая сплавом, не вступающим в видимое взаимодействие с тканями и жидкостями организма, либо металлом, чаще всего никелем, золотом. В настоящее время известна канцерогенность никеля, а золото недостаточно устойчиво к механическим воздействиям.

К 30 годам прошлого столетия был накоплен достаточный опыт, который позволил практикующим врачам сделать определенные выводы по эффективности материалов для остеосинтеза, так, в СССР был создан сплав на основе хрома и никеля. Из нержавеющей стали марки ЭЯ-IT, которая в дальнейшем была названа в соответствии с ГОСТ 7350-77 наименованием 12Х18Н10Т в СССР с 1930-х годов изготавливались металлические фиксаторы, преимущественно стержни, для остеосинтеза [48]. Дальнейшие исследования установили, что элементы для травматологии,

изготовленные из стали этой марки, были подвержены разрушению под действием активных и агрессивных сред живого организма. В 1936 году Н.А. Минкевич – советский ученый – металлург, разработал сталь марки X18H9T, далее разработан сплав получивший название «виталлиум», сплав 65% кобальта, 30% хрома, 5% молибдена и других веществ [51], и во вторую половину XX века, после открытия и начала массового производства антибиотиков, для производства различных конструкций для ортопедии и травматологии, а также медицинских инструментов наибольшее распространение получила нержавеющая сталь марки X18H9T и X18H10T [52], которые применялись с поддержкой антибиотиков.

Этому способствовали относительно низкая цена и несложный процесс изготовления. Остеосинтез с применением металлических конструкций, с поддержкой антибиотиками, позволил в дальнейшем практикующим хирургам проводить оценку материалов, используемых для имплантации.

На схеме рисунка 1.2 представлено условное деление металлов, находящихся применение в медицинских приложениях.

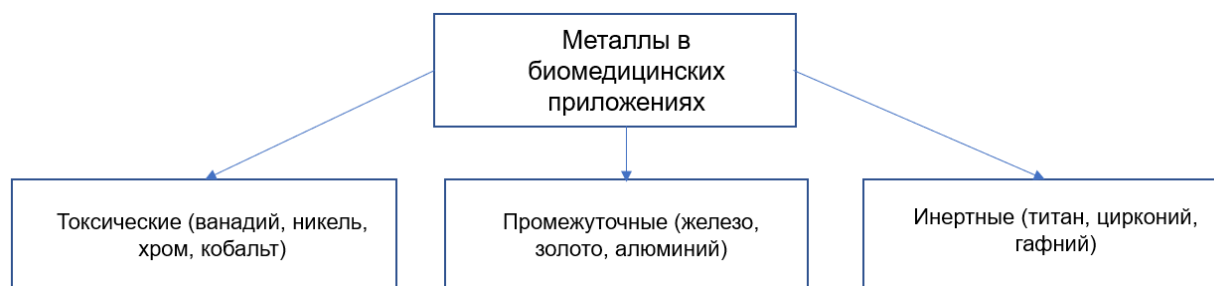


Рисунок 1.2 – Условное деление металлов, используемых в медицине

За последние 50 лет в медицине разработаны и опробованы три различных поколения материалов: биоинертные, биоактивные и материалы, обладающие стимулирующим эффектом на молекулярном уровне [53-55].

Фиксаторы, изготовленные из сталей имеют ряд недостатков, не обладают достаточной биосовместимостью и на длительных сроках использования вызывают воспалительные реакции, что напрямую связано с последующим отторжением изделия и окружающих его тканей [56].

Выбор металлов для изделий травматологии основывается на том, в какой области предполагается применять это изделие, так, область применения легированных сталей, это в первую очередь, эндопротезирование, хирургическая операция, при которой требуется замена большей части кости, или остеосинтез – когда необходима репарация переломов. В том случае, если имплантат служит для скрепления, фиксации ткани, и как следствие, время его нахождения внутри организма будет длительным, до нескольких лет, то целесообразно выбирать металл, который обеспечит надежность фиксажа в течение всего периода времени лечения. Немаловажным здесь будет выбор материала, обладающего устойчивостью к усталостному разрушению. [57] Для стентов, которые используют при операциях по сужению и расширению кровеносных сосудов, важнейшим показателем является их пластичность и при этом жесткость [58, 59]. Те материалы, которые применяют в ортопедии, должны обладать хорошей износостойкостью, упругостью и прочностью. В сердечно-сосудистой хирургии, а также в оториноларингологических манипуляциях широко применяется нержавеющая сталь типа 316L или ее отечественный аналог 03X17H14M3 при изготовлении имплантатов, но для суставозаместительных хирургических операциях, где важным является износостойкость, устойчивость к трению, материал выбора - кобальт-хром-молибденовые сплавы (CoCrMo). Требования к стоматологическим имплантатам – высокая жёсткость, память формы, упругость, поэтому при выборе материала имплантата необходимо принимать во внимание физические свойства, такие как теплопроводность, тепловое расширение, сопротивление процессам коррозии, плотность. Из этих свойств следуют и механические свойства материала, т.е. его поведение под действием внешней силы.

К сегодняшнему дню существует большое разнообразие имплантатов, причем материалы, применяемые в их изготовлении отличаются широким спектром свойств, поскольку это и металлы, и керамика, и полимеры. Коррозионная стойкость, стойкость к биокоррозии – это важное требование

для таких изделий и материалов. В связи с этим, требование к металлам – высокая коррозионная стойкость. Наиболее часто используемые металлические материалы имплантов это нержавеющая хромоникелевая сталь, в которую позже стали добавлять молибден для повышения коррозионной стойкости, кобальтохромовые сплавы (CoCr) и сплавы из титана.

Титан, в отличие от нержавеющей стали имеет меньшие вес и плотность, его плотность равна $4,5 \text{ г/см}^3$, плотность стали $7,9 \text{ г/см}^3$, плотность кобальтохромовой стали равна $8,3 \text{ г/см}^3$ [60].

Сплав титана (Ti6Al4V) обладает высокой разрывной прочностью и коррозионной стойкостью, титан при легировании никелем формирует нитинол – сплав с эффектом памяти формы. При этом, титановые сплавы показали хорошие результаты при испытаниях на долгосрочный контакт с биологическими средами. [61]. Однако нельзя исключать из вида, что ванадий, входящий в сплав титана, высокотоксичен, как в чистом виде, так и в виде оксида V_2O_5 [62]. Использование же чистого титана не вполне эффективно, поскольку он недостаточно устойчив к сколам.

Вышеизложенное делает титан в составе сплава отличным материалом для изготовления фиксаторов, имплантов и других изделий для травматологии и ортопедии с точки зрения материаловедения.

Поскольку титан, и титановые сплавы по модулю эластичности, или модулю Юнга довольно близки к этой характеристике для костных тканей кортикальной кости, то это является дополнительной причиной для использования титана. Так как модуль Юнга титановых сплавов β -типа существенно меньше, чем у сплавов α - и $(\alpha + \beta)$ типа, то разработаны нетоксичные титановые сплавы Ti-13Nb-13Zr, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo, Ti-35Nb-7Zr-5Ta и Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. Из главных недостатков этих сплавов – низкая жесткость, низкая усталостная прочность. Поэтому титановый сплав Ti-6Al-4V и технически чистый Ti в настоящее время широко используются в имплантации.

На рисунке 1.3 представлены основные составляющие эффективного применения имплантата.

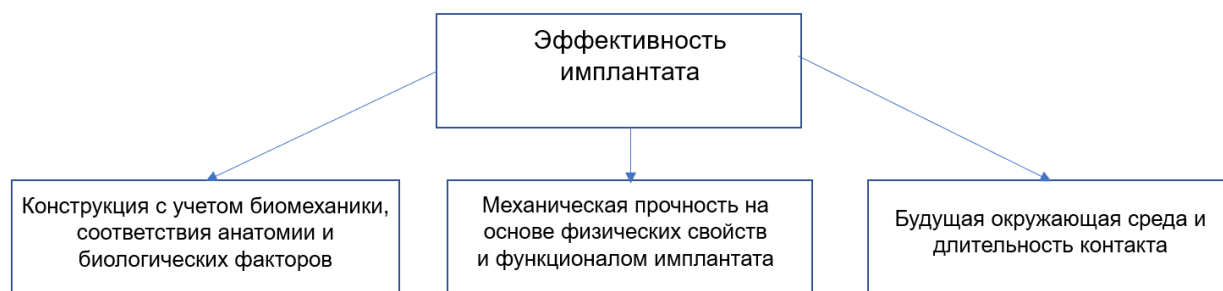


Рисунок 1.3 – Иллюстрация условий успешного функционирования имплантатов

Как было сказано выше, несмотря на очевидные преимущества имплантатов и других изделий для ортопедии и травматологии на основе титана, имеются и очевидные недостатки: миграция ионов металлов из титанового сплава под действием агрессивных жидких сред организма, его недостаточная прочность. Также, в ответ на интоксикацию и механическую неустойчивость, организм может отвечать фиброзом и воспалением, что безусловно будет лимитирующим фактором для долгосрочного применения. [63]. Фиброз ведет к образованию капсулы, которая играет роль барьера между организмом и имплантом, это естественная защитная реакция от инородных тел.

Известно, что для того, чтобы имплант длительного контакта качественно интегрировался в костную ткань, последняя должна, взаимодействуя с поверхностью имплантата, прорасти в нее или закрепиться на микронеровностях поверхности. И в этом случае, любые продукты деградации материала поверхности могут служить инициаторами воспаления, конечным результатом чего будет остеолиз [64] и асептическое расшатывание из-за нарушения связки имплантата с костью при попытке иммунных клеток поглотить токсины. Итогово, имплантат теряет стабильность и расшатывается, пациент испытывает дискомфорт, боль и вероятность повторной хирургической ревизии резко возрастает. Высокие затраты на реабилитацию,

как временные, так и экономические подталкивают к разработке биобезопасных материалов для травматологии и ортопедии и изделий на их основе.

Танталосодержащие сплавы, аморфные сплавы и биоразлагаемые металлы не всегда применимы, индивидуально могут не удовлетворять требованиям прочности и функционала [65].

Таким образом, поиск материала, обладающего прочностными характеристиками, биологической активностью и совместимостью с тканями и органами является актуальной задачей в настоящее время.

1.1.5 Покрытия в травматологии и ортопедии

Поверхность имплантата является ключевой в начале процесса взаимодействия на границе имплантат/ткань. При начальных этапах взаимодействия, когда имплантат и его поверхность оказываются в тесном контакте с достаточно агрессивной средой организма (кислый и щелочной pH, температура, электролиты и т.п.), поверхность имплантата является своеобразным медиатором, областью взаимодействия тканей и материала имплантата. В зависимости от характеристик поверхности во многом предопределяется успех или неуспех всего процесса имплантации, отклика тканей и органов или отсутствия такового, и, соответственно, скорость ранозаживления, регенерации костной ткани и проч. При успешном взаимодействии возможна длительная интеграция биомедицинского материала в ткань по месту имплантации. Поэтому миграция ионов, их адсорбция, формирование замещающих слоев, взаимодействие ткани и материала с продуктами деятельности макрофагов, остеобластов, будут во многом зависеть от топографии, химического состава и структуры поверхности имплантата [66].

Для того, чтобы обеспечить упомянутые выше условия, а так же для повышения биосовместимости представляется наиболее оптимальным разработка и нанесение на рабочую поверхность имплантата защитных

покрытий, обладающих особыми свойствами, тем самым обеспечивая качественную регенерацию костных и мышечных фрагментов в зоне повреждения. При устойчивости покрытий к коррозии, в том числе и биологического характера, отрицательный эффект от перехода ионов металлических конструкций в жидкости живого организма снижается, минимизируется металлоз, и следовательно, аллергические и токсические реакции.

Свойства и характеристики покрытий чрезвычайно разнообразны. В производстве изделий и материалов для травматологии и ортопедии чаще всего используют нитриды или оксиды некоторых сверхтвердых металлов, поскольку у них установлена биологическая совместимость с тканями живого организма.

Кроме сверхтвердых металлов, исследователи разрабатывают различные способы решения проблемы повышения биологической совместимости и активности, так, авторы [66] предлагают использование биоматериалов, таких как гидроксиапатит, биоактивное стекло и коллагеновые матрицы, для получения покрытий с целью улучшения биосовместимости титана и его сплавов, и повышения долговечности имплантатов. Гидроксиапатиты и их применение в качестве покрытий встречается во многих исследованиях, где предлагается метод газодинамического распыления для получения покрытий из гидроксиапатита [67], и метод детонации [68], проводятся исследования по повышению адгезии композиционных покрытий на основе гидроксиапатита, сформированных электроплазменным напылением на подложках из титанового сплава BT1 и стали 12X10 [69], описывается способ получения биоактивного покрытия на основе кремнийзамещенного гидроксиапатита [70], способы создания биоактивного композита на пористой титановой основе из коллоидного гидроксиапатита и водной суспензии порошка гидроксиапатита [71].

Широко исследуются биокерамические материалы покрытий, в работе [72] предлагается формирование оксидных покрытий на титановых

имплантатах, а так же термоокислирование [73], при этом наиболее эффективным представляется процесс плазменного напыления покрытий – в работах [74, 75] представлены микроплазменные методы получения биосовместимых покрытий.

Неорганические поверхности имплантатов исследуют в работах [76- 80], где проведен сравнительный анализ остеогенных свойств имплантатов с химико-термической обработкой поверхности, с кальцийфосфатным покрытием и кальцийфосфатными покрытиями, обогащенными германием (3% и 5%), нанесенными электрохимическим методом, а также устойчивость и биосовместимость кальцийфосфатных покрытий и методы их получения.

Покрyтия, возможность применения которых исследуется выше, наносят с целью формирования барьера для предотвращения перехода ионов металлов в жидкие среды живого организма, т.е. покрытия рассматриваются как биоинертные матрицы для взаимодействия с тканями.

Недостатком вышеизложенных вариантов представляется отсутствие систематических данных о прочностных механических характеристиках формируемых покрытий и их антимикробном эффекте.

1.1.6 Биоактивные и антимикробные свойства различных материалов

Понятие биологической активности и биологической совместимости трактуются различными источниками по-разному. Биосовместимость является одним из обязательных требований для клинического применения биоматериалов в ортопедии. Она подразумевает способность биоматериала выполнять свою функцию, не оказывая токсического или повреждающего воздействия на биологические системы, но обеспечивая адекватную реакцию организма в конкретном случае. Сегодня понятие биосовместимости включает в себя не только биоинертность, но также биофункциональность и биостабильность [81]. Биологическая активность – это специфическая способность или способность конкретного молекулярного объекта достигать

определённого биологического эффекта и активность – это количественная мера биологической активности [82].

В целом, можно говорить об активном воздействии на окружающую материал среду, будь то поверхность кожи человека, внутренние ткани и органы. Биоактивные материалы призваны обеспечивать антимикробную защиту контактирующей поверхности, взаимодействуя с болезнетворной микрофлорой, не позволять ей прогрессивно размножаться.

При разработке волокнистых материалов с антимикробным эффектом – текстиля, натуральной кожи, нетканых материалов, одно из перспективных и при этом широко изучаемых направлений – это использование наночастиц различных металлов и их оксидов. Это направление развивается уже около двух десятилетий, что связано с появлением технологий получения материалов с наноразмерными составляющими [83].

Наночастицы металлов (железа, меди, цинка, серебра, золота, титана) могут апплицироваться непосредственно и *per se*, и так же могут быть с оболочкой из органических соединений типа декстранов и фосфолипидов. В таком виде эти частицы ингибируют агрегацию и повышают стабильность коллоидных растворов [84].

Интересно, что для достижения антимикробного эффекта с использованием наночастиц, их количество может быть сравнительно небольшим, и наноситься на поверхность несколькими тонкими слоями, [85] т.е. – весьма экономично. Немаловажным представляется тот факт, что в наночастицах доля поверхностных атомов, т.е. тех, что составляют поверхность частицы, значительно, и чем меньше частица, тем их относительное количество больше, что увеличивает вклад поверхностных атомов в полную энергию системы.

Наиболее распространенными антимикробными агентами являются, безусловно, наночастицы серебра, методы получения и области применения которых обобщенно представлены в широком диапазоне литературных источников, причем антимикробный эффект наночастиц серебра различен в

диапазоне от бактериостатики до активной антимикробности относительно патогенной микрофлоры [86-92].

Можно выделить несколько основных методов получения наночастиц серебра: химическое восстановление из растворов, механохимическая обработка и термическое испарение в вакууме [93]. Широко распространён метод получения наночастиц серебра их химическим восстановлением из растворов. Устойчивые во времени наночастицы серебра образуются при восстановлении глюкозой, аскорбиновой кислотой, цитратом натрия, гидразином, боргидридом натрия [94]. Коллоидные растворы наночастиц серебра удобны для применения, хорошо сохраняются [95]. Однако положительный эффект от применения наночастиц серебра может быть снижен из-за до конца не решенной проблемы закрепления их в материале. Также чаще всего наночастицы серебра прививают волокнистым материалам.

Представляет интерес так называемый метод «зеленого синтеза». Авторы описывают получение наночастиц за счет взаимодействия живых организмов – а именно, растений, микроорганизмов, животных, с катионами благородных и тяжёлых металлов, в процессе которого идет восстановление катионов металлов до нейтральных атомов и их дальнейшее объединение в кластеры. При этом процесс восстановления идет за счет БАВ - биологически активных веществ – метаболитов, содержащихся в клетках и тканях растений, животных и микроорганизмов. Это аминокислоты, моносахара, белки, полисахариды, ферменты, ДНК и РНК [96-98].

При вакуумном испарении наночастицы синтезируют непосредственно из атомарного серебра, которое образуется при испарении металла. Пары металла получают путем испарения в вакууме или при пропускании высокочастотного разряда сквозь слой органического растворителя, содержащего порошок металла [99].

Также стоит упомянуть методы ионной имплантации [100], метод магнетронного распыления, радиоактивного и ультразвукового воздействия и другие.

Чуть менее популярны способы придания антимикробности с использованием наночастиц меди, которые обладают выраженной биологической активностью [101, 102]. Установлено, что реакционная способность наночастиц зависит от их размеров, а при исследовании биологического действия выявлено, что их токсичность возрастает с уменьшением размера (от 100 к 30 нм) [103].

В целом, резюмируя современные исследования возможности создания нового поколения низкотоксичных антимикробных агентов, можно отметить тенденцию к перспективности двойных и тройных наноккомпозитов на основе оксидов: CuO, ZnO, Fe₃O₄, Ag₂O, MnO₂ и ряда других, в том числе допированных различными металлами и неметаллами, например, Ag, Ce, Cr, Mn, Nd, Co, Sn, Fe, N, F и др.

Уровень биологического эффекта от наночастиц разный. Он зависит от непосредственно патогенности микроорганизмов, которая выражается силе адгезии колоний к субстрату, токсичность продуктов их жизнедеятельности, химический состав и строение клеточной стенки [104, 105]. Активность наночастиц также различается в зависимости от размеров, методов синтеза, соотношения «КОЕ/С_{нч}» и устойчивости коллоидной взвеси с наночастицами во времени. Эффект бактерицидности наночастиц различается по ряду причин: в первую очередь, безусловно, это факторы патогенности микроорганизмов (адгезия колоний микроорганизмов к поверхности, способы их инвазии, токсичность, состав клеточной стенки) [106], активность наночастиц зависит от метода синтеза наночастиц и их размеров [107, 108], соотношения концентрации микроорганизмов и наночастиц, устойчивости системы наночастицы/субстрат во времени.

Особенности свойств, связанных с размерами частиц ярко проявляются в нанодиапазонах, поскольку там именно обнаруживаются неочевидные взаимосвязи «характеристика/размер». Так, размер наночастицы может влиять на ее активность за счет изменения свойств наночастицы, которое возникает при контакте наночастицы с реагирующим веществом, размер, влияющий на

активность и способность к реакции, связаны температуры полиморфных превращений, увеличение растворимости, сдвиг химического равновесия [109].

Важнейшим требованием к получению и использованию наночастиц металлов в качестве антибактериальных агентов является их безопасность для человека и окружающей среды (это требование применимо к любым антимикробным агентам). При использовании растворов с наночастицами чаще всего нанесение проводится методом окунания, распыления или пропитки материалов. В этих случаях для снижения значимых концентраций остальных компонентов раствора проводится промывка, в результате чего образуются жидкие отходы, содержащие активные наночастицы металлов с бактерицидным эффектом. Такие же отходы образуются при стирке и уходе за изделиями, содержащими наночастицы. Как отдаленный результат - площадь вокруг очистных сооружений, а так же бассейны прилегающих к очистным сооружениям водоемов содержат значимое количество наночастиц, что не может не сказаться на экологии гидробионтов [110, 111].

1.1.7 Антимикробные агенты для волокнистых материалов

Волокнистые материалы, такие как текстиль, натуральная кожа – используются в производстве изделий для ортопедии. Граница контакта кожи человека и материала изделия всегда является благоприятной средой для размножения грибов и бактерий. Проблему фунгицидности и бактерицидности волокнистых материалов решают разными способами.

Органические соединения различной направленности обладают и успешно применяются для достижения целей бактерицидности.

Например, органические синтетические красители с биоактивностью, которая раскрывается как активность относительно микроорганизмов, грибов, – могут быть использованы и в процессах крашения, и непосредственно как антибактериальные агенты в изготовлении материалов с требуемыми характеристиками, где антимикробный эффект принципиально важен - в

изделиях медицинского назначения, и при получении окрашенных изделий и материалов для легкой и текстильной промышленности. При этом окрашивание красителями с биоактивными свойствами преследует не только цель придания цвета, но и защиту от биокоррозии и других повреждений, которые микроорганизмы, грибы наносят материалам. Таким образом, удастся получить материалы с двойным эффектом, колорирование и бактерицидность [112].

Полиметиновые красители могут обладать бактериостатическими и хемотерапевтическими свойствами, в частности проявлять фунгицидную и антигельминтную активность. Однако чаще всего они применяются в медицине и биологии, производстве фотографических товаров, лазеров и других областях техники, использующих сенсibiliзирующие и флуоресцирующие свойства этой группы красителей. Полиметиновые красители также могут широко использоваться в качестве полупроводниковых элементов в различных приборах и устройствах органической фотоники [113].

Азокрасители в большинстве своём проявляют токсичные свойства, вследствие чего – бактерицидны, фунгицидны [114]. Часть красителей сульфаниламидного ряда обладают целым спектром биологического действия, в частности проявляют противомаларийные и противотуберкулезные свойства, в ряде источников указан противораковый эффект [113]. Наибольший антисептический и фунгицидный эффект широкого применения имеют анилиды салициловой кислоты. Также, яркой антигрибковой компонентой отличаются хлор- и бромсалициланилиды. Их распространённо применяют в терапии человека и животных, и как антисептики [112 - 114].

Пропитывая перевязочные материалы растворами арилметановых красителей, таких как Кристаллический фиолетовый, Малахитовый зелёный, Бенгальский розовый, получают специфично бактерицидные материалы, применяемые для дезинфекции открытых ран. Так, Малахитовый зелёный обладает способностью вытеснять водород из метаболитов клеток и образовывать труднорастворимые комплексы с кислотными радикалами.

В целом антимикробный эффект красителей достигается за счет накопления красителя на границе раздела двух фаз - мембрана бактерии/жидкость, тем самым внося изменения в поверхностное натяжение и проницаемость мембран бактерий. Так нарушается осмос микроорганизма, и ведет к его разрушению [115].

Азометиновые красители имеют антимикробную активность относительно обеих групп микроорганизмов, и грамположительных, и грамотрицательных. Катионные красители - синтетические вещества, обладающие высокой поверхностной активностью, антибактериальными, моющими, эмульгирующими свойствами. Механизм действия детергентов связан со способностью накапливаться на поверхности раздела фаз, в результате чего изменяется поверхностное натяжение, проницаемость мембран оболочки, нарушается осмотическое равновесие, что приводит к гибели клетки [116].

Другая группа органических биоцидов – полифенолы растительного происхождения, - танины, - широко применяются в процессах дубления натуральной кожи [117] из-за способности образовывать прочные связи с белками и алкалоидами. Дубильные вещества – производные пирогаллола, пирокатехина, флороглюцина, обладают фунгицидными и бактерицидными свойствами. При образовании водородных связей между фенольными гидроксильными группами и атомами водорода и азота коллагена образуется прочно сшитая структура - кожа, устойчивая к воздействию влаги, микроорганизмов и ферментов [118].

Достаточно обширная часть исследований посвящена природным растительным компонентам, которые используются для получения материалов легкой и текстильной промышленности с бактерицидными характеристиками.

Среди таких разработок можно отметить лечебно-профилактическое ранозаживляющее и антимикробное средство на основе экстракта листьев грецкого ореха [119], биоцидный состав с противовоспалительными

свойствами на основе экстрактов ромашки и очитка большого [120], композиции с фунгицидным, антимикробным и вирулецидным действием, материалы для ортопедии с лечебно-профилактическими составами на основе растительных компонентов. [121].

Хитозан, производное полисахарида, содержит много свободных аминогрупп, это позволяет ему связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд, в результате чего хитозан обладает рядом важных свойств, в том числе, «молекулярного сита», т. е. способности связывать и прочно удерживать ионы различных металлов (радиоактивные изотопы, а также токсичные элементы, среди них – бактериальные токсины) [122]. В связи с этими свойствами, его применяют в качестве антимикробного биodeградируемого агента [123], в составе биосовместимого медицинского покрытия [124], придания антимикробных свойств путем пропитки прочеса из котонизированного льна раствором хитозана для обувной промышленности [125], в составе гидрогелевых покрытий на основе природных биodeградируемых полимеров для обработки синтетических текстильных имплантируемых медицинских изделий [126] и другие [127-129].

Хлоргексидин – антисептическое средство с преимущественно бактерицидным действием, в зависимости от используемой концентрации проявляет в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий бактериостатическое или бактерицидное действие [130], используется для изготовления перевязочного материала на текстильной основе [121, 131].

Катамин АБ – алкилдиметилбензиламмония хлорид, представляющий собой катионное поверхностно-активное вещество с комплексом всех биоцидных свойств, является высокоэффективным антимикробным дезинфектантом в отношении бактерий группы кишечной палочки, грамотрицательных и грамположительных бактерий (кроме туберкулеза), стафилококков, сальмонеллы, плесневых грибов и дрожжей, относится к 3 классу опасности умеренно опасных веществ, в связи, с чем применение Катамина АБ для модификации текстильных материалов непосредственно и

длительно контактирующих с кожей человека имеет ограниченный характер [132]. Однако, существует ряд разработок с использованием данного препарата, с целью получения антимикробных текстильных материалов [133, 134].

Все эти вещества за счет своей растворимости в воде при тесном контакте с кожей человека легко переходят из материала на поверхность кожи, а в случае трещин, потёртостей, других повреждений эпителия попадают в кровь. Это вызывает аллергические реакции, токсичное действие, ослабляя организм и влияя на иммунную систему, в результате постоянного местного воспаления возникают нагноения, и появляются устойчивые к действию химических реагентов штаммы.

1.1.8 Методы модификации органических подложек

При получении материалов медицинского назначения из натуральных волокнистых материалов – таких, как детали протезов, гильзы и ортопедические вкладки, стельки, немаловажно, что при тесном контакте с кожей человека, материал выделяет химические вещества, приводящие к возникновению аллергических реакций, токсических эффектов.

Наличие защитного покрытия на натуральной коже, при этом обладающего антимикробным биоактивным эффектом, может понизить риски возможных негативных реакций.

Перспективным представляется модификация натурального коллагенсодержащего материала с применением современных технологий.

Методы модификации этих материалов зависят в первую очередь от их области применения, поскольку именно этим определяются ключевые параметры, требующие направленного изменения.

Классифицировать методы модификации можно как по изменяемым свойствам (физическим, химическим, механическим) и показателям качества (эстетическим, эргономическим, показателям надежности и назначения), так и

по принципам методов, лежащих в основе модификации (химические, физические, плазменные методы).

Плазмохимические технологии широко применяются и для кожевенных и текстильных материалов.

Основной причиной введения плазмохимии в текстильное и кожевенно-меховое материаловедение видится экологичность процесса, и снижение нагрузки на окружающую среду, поскольку доказано [135-137], что внедрение плазмохимических технологий на предприятиях легкой промышленности ведет к уменьшению потребления чистой воды на технологические нужды, сокращению потребления химических реактивов, и, как следствие, существенному уменьшению количества сточных вод.

Затруднения с использованием плазмохимических и плазменных технологий в промышленности могут быть связаны в первую очередь со стоимостью плазменного оборудования, также сложность может представлять проведение традиционно жидкостных процессов при низком давлении.

Однако преимущества, которые дают методы плазменной модификации материалов текстильной и легкой промышленности, а именно экономический, социальный и экологический эффекты, ставят эту группу современных методов улучшения свойств материалов на ступень выше традиционных способов и материалов. Отдельным вопросом является устойчивость, или долговременность приобретенного свойства.

Установлено, что обработка тканей плательного ассортимента из полиэфирных волокон низкотемпературной плазмой в среде инертного и кислородосодержащего газов позволяет повышать гигроскопические свойства этих материалов, а именно, капиллярность, гигроскопичность и смачиваемость [138].

Аналогичные исследования проведены на тканях из природных полимеров (полульняные и хлопковые). Также установлено повышение гигроскопичности обработанных материалов. Авторы объясняют полученные эффекты по увеличению гигроскопических свойств после плазменного

воздействия образованием микрокапиллярной системы, а также конформационными изменениями на всех уровнях капиллярно-пористых объектов [139].

Синтетические волокна сверхвысокомолекулярного полиэтилена, подвергнутые плазменной модификации в среде аргона показывают усиление гидрофильных свойств поверхности по показателям капиллярности и смачиваемости [140].

Повышение гидрофильных свойств поверхности натуральной кожи также может быть достигнуто с помощью высокочастотной плазменной обработки [141, 142].

Очевидно, что эффект плазменной обработки материалов зависит от параметров модификации. Так, изменяя параметры, можно добиться полярных свойств, т.е. не только гидрофилизировать, но и гидрофобизировать материал [143, 144].

Установлено, что плазменная модификация кож специального назначения приводит к усилению гидрофобности поверхности кож, что повышает качество этого материала без использования излишних химических реагентов [145].

Целый ряд работ посвящен исследованию влияния высокочастотной плазменной обработки на структуру натуральных коллаген- и кератинсодержащих полимеров, применяемых в легкой промышленности [146-149].

Проведены исследования влияния плазменной модификации материалов легкой и текстильной промышленности на бактерицидный эффект антимикробных агентов.

Установлено, что последовательное воздействие ВЧ плазмы и бактерицидных препаратов оказывает влияние на антибактериальные свойства меховых полуфабрикатов, а комплексное воздействие высокочастотной плазмы и бактерицидных препаратов вызывает

значительное повышение антимикробной активности меховых полуфабрикатов [150-152].

Исследовано изменение антимикробного эффекта различных химических реагентов, в том числе, растительного происхождения, в сторону повышения, после нанесения на модифицированную в плазме поверхность натуральной кожи [153-156].

Резюмируя, стоит отметить роль высокочастотной плазменной обработки материалов легкой и текстильной промышленности в достижении продолжительного антимикробного эффекта, в целом, такая обработка активирует поверхность материала, способствуя его разволокнению, позволяя антимикробному агенту более прочно удерживаться на поверхности материала, тем самым повышая его относительную концентрацию.

Отдельно необходимо указать на ряд исследований, посвященных плазменным методам модификации поверхностей текстильных и кожевенно-меховых материалов нанесением антимикробных металлических покрытий. Такой подход применяется, если нет необходимости объемной модификации – изменения свойств материала в целом, а задача заключается в придании заданного свойства поверхности и приповерхностному слою.

Нанесение наноразмерных слоев металлов, придающих определенные свойства материалу, может проводиться различными методами, в том числе, электрохимическими, механическими, физическими и химическими [157].

Чаще всего речь может идти о защитных свойствах, как биологических, так и физических. Под защитными свойствами можно понимать барьерные, экранирующие, изоляционные (термоизоляционные, гидрофобные), антимикробные (или бактериостатические) свойства материалов. Также металлизация проводится для придания эстетических свойств материалу-подложке.

Химическая металлизация – меднение лавсановых нитей осаждением меди в щелочном растворе, с целью придания электропроводящих свойств [158], способ химической газофазной металлизации прокачкой карбонила

металла в неглубоком вакууме через тканый или нетканый материал для изготовления защитной одежды от магнитного излучения и статического электричества, для изготовления декоративных и отделочных материалов [159], способ безэлектролизного нанесения металлического покрытия осаждением металлической пленки, которое происходит взаимодействием металлической соли и химического восстановителя на арамидные нити для получения электропроводящего материала или с иными свойствами, в зависимости от металла [160].

В качестве примера применения механической, или механохимической металлизации можно привести ткань для верха теплозащитного и теплоотражающего костюма специальных служб, изготовленную из ароматических полиамидов с прикрепленными методом клеевого дублирования металлизированной пленки [161].

Гальванический метод металлизации может использоваться для придания углеродному волокну электро- и теплопроводности, износостойкости и т.д. [162].

Таким образом, достаточно обширные исследования проводятся в сфере придания природным органическим материалам различных свойств, однако, отсутствуют сведения о модификации натуральной кожи и исследование свойств полученного материала с целью получения биомедицинских материалов для ортопедии. Плазменные методы модификации применимы для натурального коллаген- и кератинсодержащего полимера, следовательно, перспективно исследование процесса осаждения металлов на материалы ограниченной термостойкости плазменными методами, а именно, осаждением слоев из пароплазменной фазы [163].

1.2 Современные методы исследования биологически активных материалов

Развитие перспективных способов обработки и модификации

поверхностей твердых тел, включая наноструктурированные, определило появление и развитие методов исследования структуры, элементного и фазового состава, основанных на воздействии пучков заряженных частиц и концентрированных потоков энергии на поверхностный слой материала. Эти методы исследования основаны на измерении и анализе спектра и характеристик излучений, испускаемых твердым телом, облучаемым фотонами, электронами и ионами.

Диагностика состава и структуры нанопокровов требует, как минимум, рентгеновской аппаратуры и систем высокого разрешения ответного сигнала. Для послойного анализа элементов поверхностного слоя используют ОЖ-диагностику. Дифрактометры используются в определении фаз структурных элементов покрытия. Спектроскопы, масс-спектрометры с системами высокого разрешения позволяют использовать спектры химических элементов в диагностике структуры наноразмерных элементов. Рентгеновская микроскопия дает сведения о структуре составных частей нанопокровов, а с использованием криогенной микроскопии и анализа больших массивов данных можно определять строение белковых молекул. Имеются и другие диагностические направления.

Так, в [164] описано комплексное исследование структурно-фазового состояния, механических и трибологических свойств покрытий из молибдена и вольфрама с углеродом, полученных реактивным магнетронным распылением в смеси ацетилен–аргон. Проведены рентгеновские исследования структуры материала покрытия на рентгеновском дифрактометре «Empyrean» (Malvern Panalytical) при $\text{CuK}\alpha$ -излучении, что позволило дополнительно исследовать образцы в асимметричной геометрии под углами 1° – 2° с использованием гибридного монохроматора. Это необходимо, чтобы исключить на дифрактограммах дифракционный вклад от подложки. Аллотропное состояние углерода изучалось методом спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием спектрометра на базе конфокального оптического микроскопа «Bruker Senterra II», а

определение нанотвердости и модуля упругости провели методом измерительного наноиндентирования на приборе «Nano-hardness Tester» (CSM Instruments).

В [165] рассмотрены вопросы методики рентгendifракционного исследования особенностей атомной структуры многофазных наноструктурированных покрытий конечной толщины, нанесенных на подложки различной природы вакуумным ионно-плазменным напылением. Предложенный метод позволяет в ходе рентгendifракционных исследований получать достоверную информацию о структуре материала покрытий и может быть использован для изучения особенностей структурно-фазового состояния и тонкой атомной структуры многофазных нанокompозитных покрытий и объяснения поведения их функциональных свойств.

Так же и в работе [166] исследован сплав на основе циркония, который относится к низкомодульным β -сплавам медицинского назначения, с добавлением гафния, который выступает в качестве дополнительного легирующего элемента, повышающего контрастность изображений, получаемых методами рентгенодиагностики. Методами рентгеноструктурного фазового анализа и микроиндентирования установлено влияние гафния на фазовый состав, модуль упругости и микротвердость деформированных сплавов системы.

В [167] предложены результаты исследований взаимодействия молекул группы флавоноидов и клеточного фосфатидилхолина, обладающих биологической активностью. Исследования проводились методами квантовой химии и ЯМР спектроскопии. Определены структурные параметры комплекса, исследованы электронное строение и конформационное состояние взаимодействующих молекул.

В попытках усилить биологическую активность хитозана проведены исследования его производных. Для этого использованы ^1H -ЯМР, FTIR-спектроскопия и XPRD. Термический анализ проведен с помощью ТГА/ДТГ-ДТА. Электронные спектры поглощения и морфологию поверхности

анализировали с помощью SEM-EDAX. [168]

Биологическая активность материала, трактуемая как антимикробный и фунгицидный эффекты, чаще всего оценивают с использованием микроорганизмов. Проведено исследование антимикробности и фунгицидности биоактивного соединения на грам-положительные и грам-отрицательные микроорганизмы патогенов, а также в отношении дрожжеподобных грибов рода Кандида. Исследования проводились методом серийных разведений (диффузионно-контактный метод). В качестве питательной среды использовали среду Сабуро. [169]

В исследовании [170] проведено компьютерное прогнозирование биологической активности замещенных и конденсированных производных метилксантина и установление зависимости «структура-активность».

1.3 Особенности наноструктурированных многослойных покрытий и создание на их основе нанокомпозитов

Классификацию покрытий можно рассматривать с различных точек зрения, в зависимости от материалов, из которых их изготавливают, от областей их применения, от методов получения, от различных физико-химических и механических свойств и т.д. например существует классификация покрытий, отражающая требования в эксплуатации. Здесь отдельно выделены защитные покрытия, для формирования защитного коррозионностойкого слоя, - и используются в материалах, работающих в агрессивных условиях – при экстремальных температурах, pH; защитно-декоративные – с теми же свойствами, и при этом придающие эстетичный вид конечному изделию; специальные покрытия, которые наносят с целью восстановления изделий, придания им специальных свойств по требованию, таких как повышенной твердости, износостойкости. При классификации покрытий по природе материала, из которого они изготовлены, основные три

группы это органические, неорганические и металлические покрытия. [171, 172].

В соответствии с положениями стандартов ТК 441 «НАНОТЕХНОЛОГИЯ» к категории «нанопокровтий» могут быть отнесены покрытия с толщиной 100 нм и менее [173]. Материалы при любых размерах относятся к наноструктурированным при наличии в их составе наноструктур или наполнителей наноразмерного ряда, таких как нановолокна, нанодисперсии, нанопластины, нанотрубки независимо от их агрегатного состояния.

Формально материал или покрытие с наноразмерными порами является нанокомпозитом. Изменение структуры, например, кристаллической, базового материала посредством механического воздействия, также может привести к появлению наноструктурированного материала. Такие преобразования характерны для металлов при получении наноструктурированных сплавов деформацией – ротационной ковкой, обжатием, прокаткой, протяжкой, термообработкой. Не исключены они и для полимерных органических материалов [174, 175].

Термообработка газотермических покрытий за счет сверхбыстрого контактного охлаждения напыленного покрытия также приводит к образованию наноразмерных зерен сплавов и улучшению механических характеристик покрытия. Газотермические покрытия состоят из крупных зерен исходных порошковых сплавов, объединенных за счет сварочных эффектов. Структура покрытий пористая, внутренний адгезионный слой имеет пятнистую мелко-нанозернистую структуру и играет важную роль в служебных свойствах всего покрытия [176, 177].

Конденсационные методы получения нанопокровтий реализуются при производстве микроэлектроники и оптики в диодных, магнетронных, имплантационных сверхчистых технологиях. Ионноплазменные упрочняющие и защитные покрытия характерны при получении наноструктурированных тонкопленочных покрытий микрометровой толщины

со структурой столбчатых кристаллов. Особое место в линейке упрочняющих покрытий занимают многослойные покрытия с толщиной слоев от 10 до 50 нм и обладающие улучшенными в целом свойствами в сравнении с монокристаллическими слоями покрытий.

К композиционным покрытиям можно отнести так называемые внутренние покрытия, представляющие поверхностные диффузионные слои азота, углерода, алюминия, бора, полученные лучевой ионной имплантацией, химико-термической обработкой и газонасыщением в высокочастотном или тлеющем газовом электроразряде и твердых средах. Покрытия не имеют границы раздела фаз с основой. Ее заменяет диффузионная зона имплантированного химического элемента. Ширина зоны не превышает 100 нм и структура поверхностного материала отличается от структуры основы наличием искажений кристаллической решетки, что придает поверхности повышенную прочность и твердость, достигающую 10-30 ГПа. Поверх такого диффузионного слоя целесообразно наносить сверхтвердые покрытия из карбидов и нитридов, а также тонкие пленки углерода алмазоподобной структуры толщиной 100-1000 нм и твердостью до 100 ГПа. При этом тонкая сверхтвердая пленка не будет продавлена нагрузкой в более мягкую подложку.[178-180] .

Изучение теории и практики получения покрытий, привело к формулированию схем формирования структурных конденсированных покрытий (рис. 1.4):

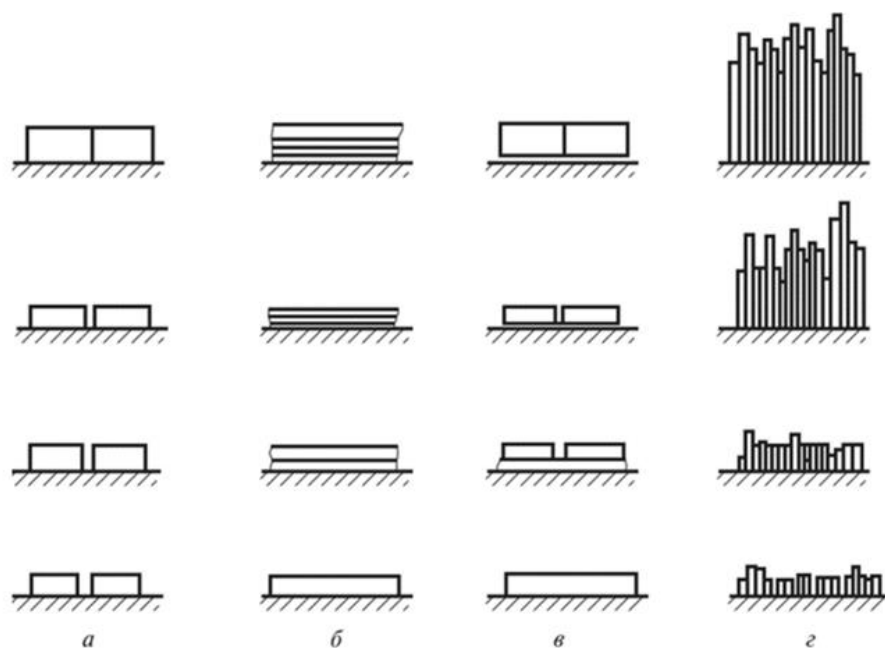


Рисунок 1.4 – Схема формирования конденсированных покрытий, где а) островковый рост (механизм Фольмера – Вебера); б) послойный рост (механизм Франка и Ван-дер-Мерве); в) послойный с последующим островковым ростом (механизм Крстанова – Странского); г) столбчатый рост.

Структура полученного конденсированного покрытия будет отражать схему инициирования роста.

Для схемы (а) все особенности структуры покрытия просматриваются у границы подложки – начала роста покрытия. Граница раздела фаз имеет поры и неплотности прилегания. Структура материала основного покрытия получается упорядоченной, малодефектной, она образуется обособленно, изолированно и типична для тонких металлических покрытий и пленок, осажденных на поверхность диэлектриков и полупроводников [181].

Для схемы (б) граница раздела подложка-покрытие очень тонкая и не содержит включения и поры. Различить эту границу можно по разнице материала структур покрытия и подложки.

Схема (в) характерна для многослойных покрытий со слоями толщиной 10-50 нм. В структуре этих покрытий обычно присутствует и наблюдается подслой, связывающий многослойное покрытие с подложкой. Структуру тонких нанослоев покрытия порой затруднительно выявить даже

рентгеновской диагностикой и ее можно характеризовать как аморфную. Оценочно структура выявляется рентгенодифракционными исследованиями через определение фазового состава материала нанослоев покрытия и фаз на линии их прикосновения.

Схема (г) обуславливает вертикальный (столбчатый) рост кристаллов благодаря последовательной кладке двумерных слоев, в результате ограниченной диффузии адсорбированных атомов. Эта схема принципиально отличается от предыдущих послойных структурных конфигураций наличием перпендикулярных подложке кристаллов в виде столбчатых элементов с границами раздела фаз между соседними кристаллами. На поверхности роста покрытия наблюдаются границы поперечных размеров столбчатых кристаллов и границы их разделов. Покрытия со столбчатой структурой преимущественно содержат промежуточный нанокристаллический подслой, «прикрепляющий» столбчатые кристаллы к подложке. [182].

В производстве медицинских имплантов широко применяются титан и его сплавы. Титан обладает высокой биосовместимостью, высоким соотношением прочности и массы, низким модулем упругости. За счет оксидной пленки, образующейся на его поверхности, титан достаточно коррозионностоек [183, 184]. Однако, при механическом повреждении таких пленок, например, при микродвижениях, при сдвигающих усилиях, титан и титановые сплавы обладают недостаточно высокой устойчивостью к трению – это затрудняет их использование как материалы выбора при изготовлении изделий, вступающих в контакт с другими поверхностями и агрессивными средами.

Жидкости человека, такие как кровь, лимфа, могут быть отнесены к агрессивным жидкостям, в том числе, поскольку представляют собой электролиты, при диапазоне pH от 5,5 (при местном воспалении) до 8 единиц (при иных заболеваниях), причем кислород в составе крови, ферменты, делают жидкие среды чрезвычайно активными. Они вступают в реакции окисления с металлическими, полимерными, органическими материалами,

взаимодействуют с ними, в результате чего происходит переход ионов изделий как с поверхности, так и из внутренних участков в живой организм. В случае, если материал подвержен биокоррозии, эти процессы идут по всей корродировавшей поверхности взаимодействия. Ионы металлов, микрочастицы металлов и полимеров высвобождаются и переходят в окружающие ткани, вызывая каскад воспалительных реакций [185].

Причем такие микроповреждения могут возникать не только в месте имплантации при взаимодействии с твердой костной тканью, или в сложных конструкциях при взаимном трении деталей импланта, но и в процессе очистки и стерилизации поверхности имплантата механическими, физическими или химическими методами, во время установки имплантата в кость, при наличии фрагментов кости в месте операции [186].

Во избежание подобных последствий представляется целесообразным применять упрочняющие тонкие покрытия на поверхности металлических имплантов.

Многослойные покрытия с наноструктурой обладают высоким потенциалом при использовании их в различных областях, в т.ч. металлообработке, медицине, машиностроении и электронике.

Многослойные покрытия на основе переходных металлов, в том числе, их нитридов, являются многообещающими, за счет высокой износостойкости и устойчивости к коррозии, в т.ч., биокоррозии и химической стабильности [187, 188]. Разработка мультислойных покрытий с наноструктурой может быть наиболее удачным подходом к повышению производительности, устойчивости покрытий, поскольку отдельные слои в многослойных покрытиях служат барьером для электролитов живого организма, не пропуская их в подложку, и как следствие, не вызывая биологическую коррозию. При этом, несмотря на столбчатую структуру растущих слоев, они перекрываются последующими чередующимися слоями, что тоже является защитой от проникновения электролитов вглубь покрытия, а высокая адгезия за счет распределения напряжения делает такие многослойные покрытия

более стабильными как при механических нагрузках, так и в условиях агрессивных сред [189].

Разработаны и исследованы многослойные покрытия на основе CrN/MoN, CrN/ZrN, CrN/TiN, TiN/TaN [190], нанесенные на различные подложки – стальные, титановые и другие различными методами, авторами [191, 192] исследованы покрытия на основе купридов титана (Ti_3Cu_4 , TiCu_2 , TiCu_4) и эвтектика $\text{TiCu}_2+\text{TiCu}_4$, с поверхностным слоем из фаз $\text{TiAl}_3 + \text{CuTi}_2\text{Al}_5$ и двухфазной прослойки $\text{CuTi}_2\text{Al}_5 + \text{Al}_4\text{Cu}_9$. Установлена свобода структуры покрытия от дефектов кристаллизационного характера и высокая износостойкость.

В работе [193] получено и проведено исследование наноразмерного многослойного покрытия из титана/нитрида титана (Ti/TiN), нанесенного на нержавеющую сталь 316L методом физического осаждения из паровой фазы (PVD) для использования в биполярных пластинах (BPP) топливных элементов с протонообменной мембраной (PEMFC).

В работе [194] исследовалось изменение трибологических и коррозионных характеристик свежесоздаваемых и отожженных многослойных покрытий CrN/CrAlN на подложках из нержавеющей стали, нанесенных методом катодного дугового испарения (CAE PVD).

Исследования, приведенные в [195] рассматривают многослойные покрытия TiN/ZrN/TiN/ZrN, которые были получены методом плазменно-физического осаждения из паровой фазы (PA-PVD) методом импульсной дуги (pulsed arc technique) на подложку из нержавеющей стали.

Авторы отмечают, что среди различных технологий осаждения тонких пленок методами физического осаждения из паровой фазы, таких как магнетронное распыление и электронно-лучевое испарение, где осаждаемые частицы, образующие покрытие, в основном представляют собой нейтральные атомы, катодно-дуговое осаждение имеет преимущества для целей получения высокоионизированной металлической плазмы. Во многих случаях ионы, генерируемые катодной дугой, являются многозарядными и имеют близкую к

оптимальной кинетическую энергию для формирования плотных и адгезионных покрытий на сложных формах [196]. Кроме того, этот метод дает ряд преимуществ, таких как хорошая адгезия между пленкой и подложкой, высокая скорость осаждения, простая предварительная обработка и работа при комнатной температуре. Характерными особенностями этой технологии являются комбинированные эффекты, которые могут иметь место при бомбардировке поверхности подложки импульсной плазмой: осаждение, имплантация, ударное давление и термические явления. Эти эффекты играют доминирующую роль в обработке поверхности, зависят от параметров плазмы и свойств подложки.

В работе [197] наноструктурированные многослойные тонкие пленки CrN/TiN и CrN/ZrN были нанесены на подложку Ti6Al4V с помощью метода катодного дугового PVD (CAE PVD). Измерялись топография их поверхности и смачиваемость, а также твердость и прочность сцепления с подложкой. Согласно полученным результатам, многослойные покрытия обладают более высокой твердостью и стойкостью к царапинам, чем одинарные слои.

В исследовании [197] оценивались трибологические и коррозионные свойства наноструктурированных покрытий CrN/CrAlN и CrCN/CrAlCN, нанесенных на нержавеющей сталь 430 методом физического осаждения из паровой фазы с помощью катодной дуги (CAE PVD). Для характеристики покрытий использовались рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия с полевой эмиссией и методы наноиндентирования, проведена оценка адгезия покрытий к подложке, исследовано коррозионное поведение покрытий с помощью потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии, установлена стойкость покрытия CrCN/CrAlCN к коррозии, что может быть обусловлено плотной структурой, меньшей шероховатостью и низкой смачиваемостью этого покрытия.

В работе [198] оценено трибологическое поведение (по отношению к кости) и коррозионное поведение в растворе имитаторе жидких сред человека

(Раствор Хэнка) систем $(\text{Ti}/\text{TiN})_9$ и $(\text{Ti}/\text{TiN})_9/\text{TiO}_2$. Многослойные покрытия, используемые в этом исследовании, последовательно чередующиеся твердая фаза/пластичная фаза, были получены методом постоянного магнетронного распыления и оценены на предмет их пригодности в качестве защитных покрытий для биомедицинских имплантатов. Установлена перспективность таких материалов.

Многослойные пленки Ti/TiN получены на хирургической нержавеющей стали AISI316L методом дугового ионного осаждения [199]. Было обнаружено, что многослойный образец с покрытием Ti/TiN имел более слабую тенденцию к коррозии и более высокую коррозионную стойкость в имитированной жидкости организма, чем чистая подложка и образец с покрытием TiN .

Проанализированы [200] двухслойные покрытия Ti (титан), TiN (нитрид титана) и Ti/TiN , полученные несбалансированным магнетронным распылением на нержавеющей стали (AISI 316L). Многослойные покрытия различались количеством двойных слоев Ti/TiN (1, 2, 4, 8 и 16). Исследованы структурные, механические и коррозионно-стойкие свойства многослойных покрытий TiN и Ti/TiN . Коррозионно-стойкие свойства этих покрытий были оценены с помощью потенциодинамических поляризационных испытаний. Установлено, что свойства стойкости к точечной коррозии улучшились с увеличением общей толщины покрытия, многослойные покрытия Ti/TiN стали более гладкими и плотными с увеличением количества двухслойных покрытий по сравнению с покрытием, имеющим только TiN . Твердость, измеренная методом наноиндентирования, показала почти одинаковую твердость, т. е. 9–10 ГПа для многослойных покрытий.

Аналогичные исследования описаны в [200], синтезирована серия многослойных композитных покрытий Ti/TiN с различными композитными периодами методом ионного осаждения с плазменным усилением, и было изучено влияние многослойной структуры на механические свойства покрытия. Результат показывает, что механические свойства покрытия

усиливаются с увеличением периодов композитного слоя Ti/TiN. Микротвердость (HV_{0,25}) может достигать примерно 27 500 МПа, и достигаются лучшая прочность и большая толщина (≥ 50 мкм). Прочность покрытия почти прямо пропорциональна твердости. Между тем, трибологические характеристики покрытия улучшаются за счет более низкого коэффициента сухого трения (около 0,35) и более высокой износостойкости за счет чередования 48 периодов слоя Ti/TiN. Однако установлено ослабевание прочности сцепления покрытия при дальнейшем увеличении количества слоев.

В работе [201] предпринята попытка улучшить коррозионную стойкость однослойных покрытий из сплава Zn–Ni, с этой целью было разработано наноструктурное многослойное покрытие (NMC) с использованием импульсного тока. Последовательные слои сплавов с попеременно меняющимся составом были нанесены на мягкую сталь путем создания цикла катодного тока между двумя значениями во время осаждения. Проанализирована улучшенная коррозионная стойкость NMC по сравнению с однослойными покрытиями из сплава, нанесенными из той же ванны. Новый тип системы получения покрытия назван композиционно-модулированным многослойным сплавом (СММА), или иначе, наноструктурным многослойным покрытием (NMC).

Авторы [202] представили результаты теоретических и экспериментальных исследований триботехнических характеристик (износ инструмента по задней поверхности, период стойкости инструмента, критическая длина пути резания до затупления) инновационных наноструктурированных многослойных композиционных покрытий на инструменте для фрезерования жаропрочных сплавов деталей авиакосмической техники. Установлено, что при высоких температурно-силовых нагрузках на режущий клин при механической обработке жаропрочных сталей и сплавов для повышения износостойкости наиболее

эффективными являются наноструктурированные покрытия, получаемые методами физического осаждения из паровой фазы (PVD).

В работе [203] также рассмотрена проблема упрочнения и борьбы с коррозией металлорежущего инструмента. Исследованы многослойные композиционные наноструктурированные покрытия Ti-TiN-(Ti, Al, Cr, Si)N для металлорежущего инструмента, в результате чего установлено, что покрытие с меньшей толщиной нанослоев демонстрирует лучшие эксплуатационные свойства, особенно на более высоких скоростях резания.

В работах [204, 205] авторами исследована возможность получения композиционных материалов на основе стали с повышенной износостойкостью, предложены способы получения, методики исследования, математические расчеты и результаты, подтверждающие повышение прочностных характеристик композитов.

Таким образом, как видно из обзора современных источников информации, большой практический и теоретический интерес вызывает новая тенденция к объединению важнейших свойств металлов, таких как вязкость разрушения, твердость, и биологическая совместимость. Проводится большое количество исследований по разработке методов получения покрытий, методах осаждения биоактивных материалов на металлических подложках для улучшения механических, трибологических и биомедицинских свойств имплантатов. Эти методы усовершенствования все еще находятся в стадии изучения эффективности и свойств, существует необходимость в дальнейших исследованиях для получения качественных, с длительным сроком службы имплантатов. Вместе с тем, актуальность и действенность применения многослойных наноструктурированных покрытий не вызывает сомнений. При этом ни отечественные ни зарубежные источники не акцентируются на создании биологически активных с контролируемым сроком активности покрытий, исследований свойств многослойных покрытий с применением нитрида гафния не было проведено.

Наибольшие объемы покрытий в мире в прошлом веке формировались электрохимическими способами. Такие покрытия, как защита от коррозии, т.е. от средств стерилизации, применялись и для изделий медицинской техники. Это никелирование, серебрение, хромирование, золочение и т.п. токсичность никелевых и хромовых осадков за счет пор в покрытии и сохранении там электролита, а также экологическая опасность процесса, привели к всеобщему запрету гальванических покрытий для медицинского инструмента, несмотря на явные преимущества с точки зрения отработанности технологий и стоимости.

Газотермические покрытия из порошковых компонентов обладают рядом положительных характеристик, востребованных в конструкции внутрикостных имплантатов. К ним относят наличие ощутимой пористости, которая способствует врастанию костной ткани. Отрицательные свойства покрытий возглавляет недостаточная адгезия к закаленным сталям и твердым сплавам и необходимость финишной обработки поверхности после нанесения покрытий.

Анализ данных показал, что наиболее эффективным, с точки зрения толщины и количества слоев, их адгезии и твердости при получении многослойных наноструктурированных покрытий, является метод физического осаждения из паровой фазы с катодным испарением.

1.4 Плазменные технологии формирования и модификации биоактивных и биостойких материалов

Поиск перспективных материалов и развитие техники и технологий, продолжающиеся непрерывно в течение последних десятков лет, привели к постоянному совершенствованию методов обработки и модификации материалов, и соответственно, оборудования для этих процессов. Вакуумные и плазменные технологии используют широкий спектр методов и процессов в своем составе, так, например, в порошковых технологиях, используются

методы газофазного осаждения и компактирования, прессование, электроразрядное спекание и многие другие. Материалы, применяемые в этих методах – металлы, сплавы, соединения. Такие материалы применяются в медицине, машиностроении.

Для получения различных наноструктур на поверхности биомедицинских материалов разработано множество методов модификации поверхности. Типичные методы включают литографические методы [206], фемтосекундное лазерное текстурирование [207], дробеструйную обработку [208], лазерное осаждение, плазменное напыление, газоплазменную обработку, ионную бомбардировку, химическое травление, электрохимический процесс, физическое осаждение из паровой фазы, самосборку и так далее [209 - 212].

Гальванический метод осаждения коррозионностойких, защитных покрытий относится к электрохимическим методам. Процесс происходит осаждением из растворов солей и чаще всего используется для получения покрытий из хрома, никеля, меди толщиной 0,12 – 0,60 мм и специальных восстанавливающих покрытий толщиной до 3 мм. [213].

Наплавка осуществляется сплавлением осаждаемого материала с поверхностным слоем основы. Наплавка широко применяется для ремонта отдельных деталей, поврежденных или износившихся в процессе эксплуатации. Для нанесения покрытий методом наплавки могут использоваться все основные сварочные процессы: газопламенный, электродуговой, плазменный, электроннолучевой и др. [214].

Физическое осаждение из паровой фазы (physical vapour deposition, PVD) протекает в несколько стадий:

- 1) испарение материала покрытия в вакууме;
- 2) перенос паров или пароплазмы от источника к подложке;
- 3) конденсация паров на основе – подложке.

В зависимости от физических принципов генерации потока частиц и переноса самого потока, а также от способа реализации всех процессов, физическое осаждение можно разделить на следующие методы (таблица 1.1):

1. метод нанесения покрытий с использованием процессов испарения;
2. метод нанесения покрытий с использованием процессов распыления;
3. метод ионного осаждения;
4. метод ионно-ассистированного осаждения;
5. метод ионизированного кластерно-лучевого нанесения покрытий.

Особенностями метода физического испарения являются достаточно хорошая контролируемость и вариабельность параметров процессов. Таким способом возможно получение покрытий из металлов, а также сплавов металлов, их оксидов нитридов и карбидов. Среди достоинств этого метода можно отметить незначительное снижение шероховатости и высокую адгезию.

CVD (chemical vapour deposition), иначе – химическое паровое осаждение. Во время химического парового осаждения формирование покрытий происходит в виде зарождения устойчивых продуктов химической реакции на подложке за счет протекания химической реакции, например, так может происходить синтез и разложение новых соединений. За счет повышенных температур, формируются тонкопленочные структуры. Они могут быть, например, из нитрида или карбида тугоплавкого металла. В частности, это применяется при получении металлокерамических сплавов и теплостойких сталей на металлорежущих инструментах.

Таблица 1.1 – Методы физического испарения из паровой фазы для получения вакуумных покрытий

Наименование метода	Технические характеристики	Виды покрытий	Преимущества	Недостатки
Резистивное испарение	Вакуум $10^{-2} - 10^{-3}$ Па Испарение металлов резистивным нагреванием	Металлические покрытия: Al, Ag, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Co, Si	Высокая скорость осаждения Возможность получения покрытий большой толщины	Недостаточно плотная структура покрытий Невысокие механические свойства
Электронно-лучевое испарение	Вакуум $10^{-3} - 10^{-4}$ Па Реагирующие газы: N_2 , O_2 , CH_4 Испарение металлов сфокусированным электронным пучком с дополнительной ионизацией	Металлические покрытия: Al, Ag, Cu, Ti, Cr, Ni, Co, Si Керамические покрытия: TiN, ZrN, TiC, ZrC, TiCN, ZrCN, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2	Высокая скорость осаждения Получение покрытий до 200 мкм толщиной Высокая чистота покрытий - с минимальным содержанием примесей	На изделиях сложной конфигурации - трудно обеспечить равномерность покрытия Малая загрузка рабочей камеры
Лазерное испарение (абляция)	Вакуум $10^{-5} - 10^{-3}$ Па Испарение материалов различного состава лазерным импульсом длительностью с ⁻⁶ до с ⁻¹⁵	Покрытия для микроэлектроники: Sb_2S_3 , As_2S_3 , $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, GaAs Покрытия DLC с высокими характеристиками	Получение покрытий сложных соединений Высокая чистота покрытий - с минимальным содержанием примесей	Сложность технической реализации
Вакуумно-дуговое испарение	Вакуум $10^{-3} - 10^{-2}$ Па Реагирующие газы N_2 , O_2 , CH_4 Температура: 300 – 600 °C Испарение металлов в катодном пятне дугового разряда.	Металлические покрытия: Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, Ni, Co, Si Керамические покрытия: TiN, ZrN, CrN, TiC, TiCN, ZrCN, AlCrN, TiO_2 , ZrO_2	Высокая скорость осаждения Простота технической реализации Ионная очистка Высокие свойства керамических покрытий	Наличие микрокапельной фазы в структуре покрытий Высокие температуры процесса

Метод ионной имплантации заключается в ионизации атомов с последующим ускорением ионов в электрическом поле в вакууме, когда заряженные частицы замедляются от удара об подложку и проникают (имплантируются) в приповерхностный слой материала, глубиной около 0,1 – 0,2 мкм, что существенно изменяет свойства поверхностного слоя.

На схеме рисунка 1.5 представлена классификация процессов нанесения металлических покрытий.

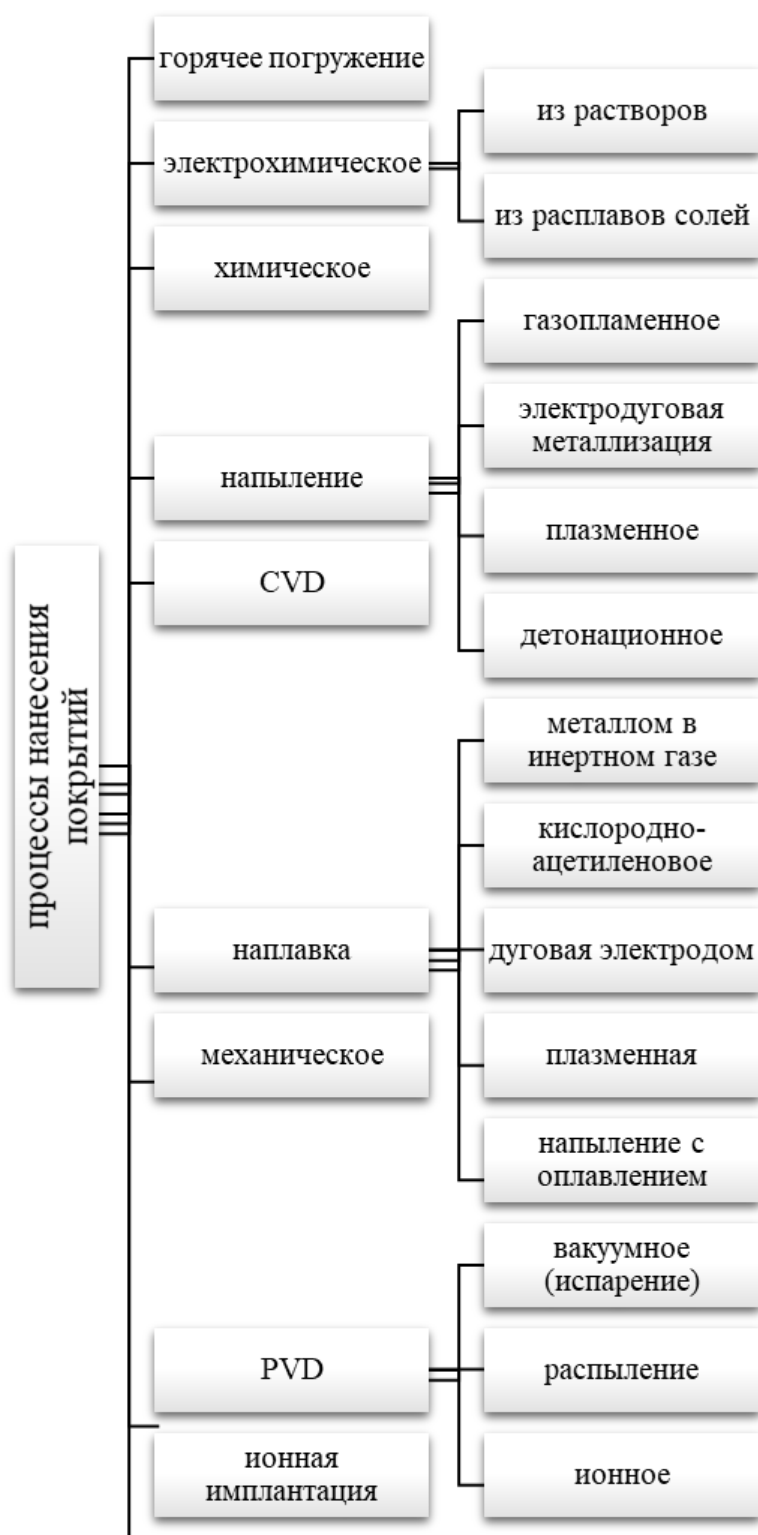


Рисунок 1.5 – Виды процессов нанесения покрытий

Газотермическое напыление, или Thermal Spraying, заключается в нагреве, образовании дисперсии, конденсации распыляемого материала и переноса этих частиц газовым или плазменным потоком. В результате этого

на подложке формируется слой требуемого материала. Сюда входят: газопламенное напыление, высокоскоростное газопламенное напыление, детонационное напыление, плазменное напыление, напыление с оплавлением, электродуговая металлизация и активированная электродуговая металлизация.

Чаще всего, этот метод используется для формирования на поверхностях функциональных покрытий, которые будут обладать перспективными свойствами. Среди них можно отметить возможность получения износостойких, коррозионно-стойких, антифрикционных, антизадирных, теплостойких, термобарьерных, электроизоляционных, электропроводных покрытий. Ряд газотермических методов с успехом заменяют гальванические методы нанесения покрытий, а также химико-термическую обработку металлов, плакирование, покраску и т.д.

Важными особенностями газотермических методов являются возможность варьирования материалов покрытий, с условием их плавкости, четкое разделение подложки и покрытия без перемешивания, небольшой разогрев поверхности, формирование многослойных покрытий с разным функционалом, экологичность методов.

Так, высокоскоростное газопламенное напыление основано на взаимодействии частиц расплава с поверхностью обрабатываемого изделия. Растекаясь, они деформируются и заполняют все поры и неровности заготовки, что позволяет сформировать защитный слой [215]. В работе [216] описано высокоскоростное газопламенное и детонационное напыление порошков алюминидов железа, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а в [217] – результаты исследования свойств жаропрочных никелевых покрытий для защиты от питтинговой сульфидно-окислительной коррозии при высокоскоростном газопламенном напылении. Предложены [218] перспективы использования сверхзвукового газопламенного напыления при восстановлении изношенных деталей машин различной номенклатуры.

В работах [219 - 223] описаны области применения метода детонационного напыления для получения покрытий: на основе диоксида титана с заданными смачивающими свойствами; предложен способ формирования высокоэмиссионного покрытия; проведены исследования, связанные с повышением эксплуатационных характеристик компонентов энергетической установки. Установлено, что при улучшении эксплуатационных характеристик детонационное напыление обеспечивает превосходные результаты благодаря низкой пористости, высокой прочности и крепкому сцеплению получаемых покрытий.

Плазменным напылением называют процесс нанесения покрытия на поверхность изделия с помощью плазмы. Методы эти разнообразны. Так, методом вакуумно-дугового осаждения при совмещении плазменных потоков титана и хрома переменной плотности авторы [224] получили градиентные системы Ti-Cr-N. В исследовании установлено, что варьирование плотности плазменных потоков титана и хрома позволяет управлять механическими свойствами покрытий в широком диапазоне для получения покрытий с высокой твердостью или пластичностью. В работе [225] изучено влияние ионно-плазменного ассистирования на состав и свойства оксидных покрытий на основе оксида титана, показано, что увеличение ионизации газовой смеси приводит к увеличению содержания оксида титана в получаемом покрытии.

В исследовании [226] описаны полученные многослойные металлокерамические покрытия на основе высокоэнтропийного сплава элементного состава TiNbZrTaHf. Покрытия получены путем осаждения на твердотельную подложку в вакууме из многокомпонентной газометаллической плазмы, созданной вакуумно-дуговым испарением многоэлементного катода в режиме с плазменным ассистированием в среде смеси газов азот-аргон. Показано, что покрытия являются нанокристаллическим (2,5-4 нм) материалом.

В работе [227] вакуумно-дуговым испарением при низком давлении при наличии / без ассистирования получены нитриды циркония, установлено

практическое отсутствие эффекта от ассистирования и влияние его на свойства покрытий.

Таким образом, плазменным напылением наносятся преимущественно специальные покрытия: износостойкие, антифрикционные, жаростойкие, коррозионностойкие. На рисунке 1.6 представлены основные преимущества таких покрытий.

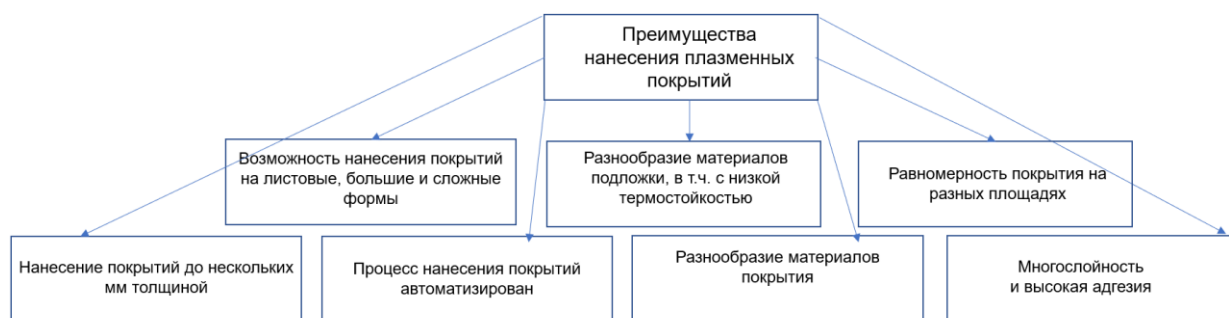


Рисунок 1.6 – Преимущества плазменных покрытий

Для получения покрытий, применяются разнообразные плазмообразующие газы и их смеси – Ar, N₂, Ar+N₂, Ar+H, He, Ar+He и т.д. [228-230]. Аргоновая плазма (ионизированный газ) имеет высокую температуру 10000 - 15000 К. Температура азотной плазмы ниже (10000 - 15000° К), но имеет более высокое теплосодержание за счет поглощенной энергии диссоциации и ионизации, выделяемой при рекомбинации (при охлаждении газа в свободной плазменной струе).

Аргон и азот наиболее широко применяемые газы за счет того, что при нанесении покрытия в инертном аргоне образуется покрытие из чистого металла, в азоте – нитриды.

В соответствии с вышеизложенным, метод конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ) обладает рядом преимуществ перед достаточным количеством физических методов нанесения тонкопленочных покрытий, таких как: термовакuumное напыление, магнетронное распыление, и главное – наличие вакуумного оборудования промышленного производства. Важную роль в тонкопленочных покрытиях играет выбор материала покрытия,

технология подготовки подложки, архитектура и многослойность в составе покрытия. В последние годы интенсифицировались процессы углубленного изучения структуры покрытия и придания ей наноразмерных параметров, что в итоге в значительной степени влияет на служебные характеристики покрытия и изделия в целом.

1.5. Биомедицинские аспекты применения гафния и его нитридов

Гафний – 72 элемент периодической таблицы Менделеева, элемент подгруппы титана, в которую входят титан, цирконий, гафний и резерфордий. Наиболее широко распространены и применяются титан и цирконий, открыты они были на 130 лет раньше гафния.

За счет своей способности поглощать тепловые нейтроны, гафний изначально активно применялся (как и в настоящее время) в атомной промышленности, как долгоживущий поглотитель нейтронов [231, 232].

По промышленной классификации в металлургии гафний относится к редкоземельным металлам, его добывают из шламов производства циркония. Природный элемент состоит из шести основных изотопов с атомной средней массой 178,49 у.е. и выпускается отечественной промышленностью по йодидной технологии под маркой ГФИ и электролитической технологии марки ГФЭ [233]. По основным физическим константам металлического гафния, таким как температура кипения, которая важна для электродугового испарения металла, в информационных источниках имеются значительные расхождения и просматривается диапазон от 4450 °С (для зарубежных источников) до 5400 °С (для отечественных источников атомной чистоты металла электролитического производства ЧМЗ) [234, 231].

По химическим свойствам гафний является тугоплавким коррозионностойким металлом и аналогом циркония, однако имеет меньший атомный радиус, с чем связана меньшая энтальпия образования химических соединений типа оксидов, нитридов, карбидов и их большая коррозионная

стойкость. Так, скорость коррозии металла в воде составляет не более 0,01 г/год при температуре 100 °С и 7-8 мг/месяц с квадратного дециметра при температуре 285 °С [231].

Закономерности горения электродугового разряда в вакууме на электродах из гафния и закономерности образования нитридов гафния из металлической плазмы в среде азота в имеющихся информационных источниках отсутствуют.

Титан и цирконий хорошо изучены, и имеют применение в областях медицины достаточно давно, так, цирконий, в частности, циркониевые керамики применяются при изготовлении искусственных суставов [235, 236], в дентальной имплантологии [237, 238], в то же время вопрос биосовместимости этого элемента и его соединений исследуется и обсуждается достаточно продолжительное время [239].

Роль титана в медицинских приложениях еще более хорошо изучена, он используется как при изготовлении медицинского инструмента различного применения [240], так и в качестве материала покрытий, авторы отмечают его высокую прочность и биологическую совместимость [241-243]. При этом, существуют различные подходы для повышения бактерицидных и прочностных свойств титановых покрытий и материалов, в том числе, добавление наночастиц серебра [244], нанесение керамических покрытий [245], добавление меди, цинка, ферментов и пептидов, полимеров и других антибактериальных агентов в сплав или в виде покрытия [246-249].

Титан и цирконий, а также соединения кобальта-хрома, никеля-титана, применяются в стоматологии, ортодонтии, травматологии, ортопедии благодаря своим физико-механическим свойствам, функциональным характеристикам. Тем не менее, поиск новых материалов, придающих биологическую активность, упрочняющих поверхность изделий медицинского назначения, по-прежнему актуален, альтернативные химические элементы, которые могут иметь потенциал для обеспечения эквивалентной или лучшей остеоинтеграции, исследуются учеными.

Одним из таких элементов, представляющих интерес, является гафний.

Гафний обладает высокой температурой плавления, стойкостью к коррозии, инертный в биосредах.

Ряд исследований описывает его биомедицинское применение.

Так, в 1984 году Марсель Пурбо (Marcel Pourbaix) исследовал электрохимическую коррозию различных металлов, которые он включил в группу «биоматериалов» [250, 251], в том числе, среди металлов, был гафний. В экспериментах, связанных с методами электрохимической термодинамики, автор пытался добиться понимания и предсказать коррозионную активность материалов в присутствии жидкостей живого организма. Однако, в связи с отсутствием информации о потенциальной токсичности, гафний был исключен из рекомендаций.

В дальнейшем, к вопросу о возможности применения гафния в биомедицинских целях вернулись в 2000-х годах, когда авторы [252, 253] исследовали тканевый ответ на гафний, как на металл, близкий к цирконию и титану. Авторы в своем исследовании подчеркивали, что ранее гафний не рассматривался как материал для имплантов в живом организме. Эксперимент состоял в сравнении отклика окружающих тканей на гафниевый имплант в сравнении с титановыми имплантами, которые были помещены в большеберцовую кость и брюшину кроликов и крыс. Результат эксперимента показал отсутствие качественных и количественных различий в структуре и составе близлежащих тканей, что говорит о хорошей биосовместимости и остеиндуктивности гафния.

Авторы [254] проанализировали различия в остеointеграции имплантов челюстей крыс, изготовленных из титана, и имплантов, изготовленных из титана и покрытых гафнием, и пришли к выводу, что оба металла обладают равноценной биосовместимостью и способностью к интеграции в кость.

В работе [255] проанализирована способность к остеointеграции сплавов Ti-Hf, установлено, что формирование связей между костью и поверхностью сильно зависит от содержания в них гафния (Hf), а

представленные результаты показывают, что материалы на основе гафния имеют хороший потенциал для образования костных связей.

Мировой опыт биомедицинского применения гафния не ограничивается остеосинтезом.

Представляет интерес работа [256], в которой были синтезированы два типа нанопленок на основе оксида гафния с помощью самоорганизованного электрохимического анодирования, одну из которых наноструктурировали. Изучали взаимодействие пленок с грамотрицательными бактериями *E. coli* и остеобластоподобными клетками MG-63, установлено, что пленки демонстрируют хорошую цитосовместимость и сродство к белкам, представленным фибронектином и альбумином, а морфология и специфическая химия поверхности наноструктурированной пленки вызывают двукратное усиление антибактериального эффекта, лучшее прикрепление клеток и значительное улучшение их пролиферации.

Большой блок работ посвящен исследованию наноразмерных частиц гафния и их биомедицинскому применению. Так, исследование оптических свойств наночастиц оксида гафния (HfO_2), полученных золь-гель методом [257] выявило высокое поглощение в УФ-диапазоне и наличие большой ширины запрещенной зоны, что обуславливает прозрачность в видимом диапазоне длин волн, и делает их перспективными для использования в биомедицинских целях, в т.ч., в оптоэлектронике, фотокатализе, сцинтилляторах и УФ-фотосенсорах.

Исследована тераностическая способность наночастиц оксида гафния диаметром 60 – 90 нм, установлено [258], что наночастицы HfO_2 продемонстрировали коллоидную стабильность, цитосовместимость и клеточное поглощение для потенциального использования в качестве доставляемого тераностика в наномедицине.

Проведено [259] исследование возможности применения гафния (Hf^{4+}) в радиоиммунотерапии опухолей, установлено что четырехвалентный гафний усиливает энергию сигнала компьютерной томографии, а также что Hf^{4+}

может эффективно активировать путь фермента-стимулятора генов интерферона для повышения активности иммунных реакций, вызванных радиотерапией. Также наночастицы на основе гафния использованы при противоопухолевой терапии, как показано в [260, 261]. В работе [262] установлено отсутствие цитотоксичности гафния и его оксида. Нанолисты на основе дисульфида гафния, использованные в работе [263], перспективны в качестве высокоэффективных противовоспалительных наноагентов для целевой терапии воспалительных заболеваний кишечника.

В целом, исследования возможностей применения наночастиц гафния, а также гафния в виде тонкопленочных покрытий, каркасных конструкций, проводится учеными разных стран [264-267].

Таким образом, основная область применения гафния в медицине в настоящее время – в терапии онкозаболеваний, как таргетной, так и химиолучевой, исследование остеогенных возможностей гафния, влияния на иммунную систему. Исследованы пролиферативные эффекты, влияние на формирование остеобластов и усиление радио- и иммунотерапии. Основные формы гафния – наночастицы оксидов, тонкие пленки, каркасные формы. При этом систематизированных исследований по биологической активности, механизму биоактивности, а также разработанных предложений по применению нитридов гафния для материалов травматологии и ортопедии нет.

Свойства гафния – биосовместимость, нулевая цитотоксичность в отношении мягких тканей и костей млекопитающих, биоактивность в отношении микроорганизмов, и накопленный исследовательский опыт – делает гафний и его нитриды соединением, перспективным для применения в биомедицинской сфере.

1.6 Задачи диссертации

Биомедицинские материалы, обладающие биологической стойкостью к коррозии, биоинертностью, а также биоактивностью в отношении микроорганизмов востребованы в настоящее время в различных областях медицины. Современные методы борьбы с микробными агентами включают в себя разработку фармацевтических субстанций – антибиотиков, фунгицидов. Эти вещества зачастую агрессивны к иммунной системе, вызывая аллергические реакции, местное ослабление иммунитета, и наиболее опасный эффект, глобальную проблему мирового здравоохранения – антибиотикорезистентность. По данным Всемирной организации здравоохранения, ежегодно около 1 миллиона человек умирает от инфекций, вызванных устойчивыми к антибиотикам микроорганизмами. Антибиотикорезистентность возникает на фоне толерантности микроорганизмов к антимикробным препаратам, применяемым для лечения инфекций. На глобальном уровне это ускоряет появление и распространение супербактерий, что в свою очередь препятствует эффективному лечению инфекций.

Альтернативой применению антибиотиков является использование наночастиц, активность которых относительно микроорганизмов основывается на свойствах наночастиц, удельной площади их поверхности, поверхностном заряде. В этой области достигнуты определенные успехи, в частности, исследованы антимикробные свойства наночастиц серебра и их практическое применение, однако по-прежнему проблемой остается закрепление наночастиц на поверхности материалов и регулирование активности таких материалов. Также серебро малоприменимо на поверхности твердых металлоподобных материалов, подверженных механическим нагрузкам, в т.ч. трению и воздействию агрессивных сред.

Для проблемы устойчивости поверхности медицинских металлических материалов к внешнему воздействию предложены решения на основе

многослойных покрытий. Доказано, что слоистые покрытия при той же общей толщине слоев что и монослойные покрытия, обладают значимо более высокой твердостью, устойчивостью к коррозии, адгезией к подложке. При правильном подборе материалов для получения покрытий, и метода их получения они могут обладать биологической инертностью или биосовместимостью к тканям и органам живого организма, а также снижать агрессивное действие электролитов на подложку, в результате чего переход ионов к подложке и дальнейшая биокоррозия существенно замедляются. Однако, для успешной имплантации биологической совместимости может оказаться недостаточно и существует запрос на материалы, обладающие бактериостатическим или антимикробным эффектом без применения антибиотиков. При этом важным является вопрос срока бактерицидного эффекта и формирование бактерицидного отклика материала покрытия.

Выбор метода нанесения покрытий на металлическую или полимерную основу может оказаться решающим при получении изделий для травматологии и ортопедии длительного применения. Обзор источников показал, что тонкие чередующиеся слои покрытия на основе металлов наиболее эффективно получают методами физического испарения из плазменной фазы, в частности электродуговым методом. Модификацию же поверхности покрытий целесообразно проводить экологичным ресурсосберегающим методом воздействия потока низкоэнергетических ионов на поверхность.

В связи с этим для медицинского материаловедения особый интерес и актуальность представляет разработка и применение технологии получения и модификации материалов биомедицинского назначения, обладающих биологической совместимостью, устойчивостью к биокоррозии и с возможностью регулирования продолжительности биоактивных свойств.

Этим требованиям отвечают плазменные технологии получения многослойных наноструктурированных покрытий с модификацией поверхностных слоев потоком низкоэнергетических ионов.

Целью диссертационной работы является создание биомедицинских материалов с биостойкостью и имеющих многослойные покрытия из нитридов гафния и титана, позволяющих 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. Анализ существующих биомедицинских материалов, материалов для травматологии и ортопедии, покрытий с биологически активными свойствами, областей их применения и методов получения, материалов, обладающих свойствами биосовместимости и биологической активности.

2. Обоснование выбора объектов, методов и методик исследования, оборудования плазменного формирования и модификации биомедицинских материалов

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

4. Экспериментальные исследования влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики нитридгафниевых конденсатов

5. Разработка физико-математической модели механизма воздействия потока низкоэнергетических ионов на многослойные наноструктурированные биоактивные и биостойкие покрытия

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

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА ПЛАЗМЕННОГО ФОРМИРОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ С МНОГОСЛОЙНЫМИ БИОАКТИВНЫМИ И БИОСТОЙКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

В данной главе проведено обоснование выбора объектов исследования, приведено их описание. Описано оборудование плазменной модификации и получения биомедицинских наноконпозиционных материалов с биоактивными и биостойкими свойствами. Приведено описание методик экспериментов, применявшихся для оценки характеристик биомедицинских материалов с биоактивными и биостойкими свойствами на основе коллагенсодержащих и металлических материалов. Описаны методики статистической обработки результатов экспериментальных исследований [283, 304, 307].

2.1 Объекты исследования, их свойства и характеристики

Современное протезно-ортопедическое производство, при изготовлении изделий для ортопедии, таких как вкладные ортопедические стельки, гильзы культеприемников, детали ортопедических конструкций, применяет натуральные и искусственные биомедицинские материалы. Материалы, выполненные на основе полимерных волокон, вспененных полимеров и других продуктов химического синтеза, не обладают свойствами, которые присущи натуральному коллагенсодержащему материалу – натуральной коже – пористостью, паропроницаемостью и эластичностью. Натуральная кожа широко применяется, в том числе, для производства вкладных корректирующих стелек и других изделий медицинского назначения. Ортопедическая кожа является перспективной для разработки на ее основе биомедицинского материала с повышенной биосовместимостью. Поэтому в

качестве исходного объекта исследования выбрана кожа по ГОСТ 3674 - 74 «Кожа хромового дубления для протезов и музыкальных изделий» из овчины, как отвечающая требованиям ортопедии [268]. Согласно ГОСТ 3674-74, к коже хромового дубления для протезов и музыкальных изделий, предъявляются требования, представленные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Показатели характеристик кожи хромового дубления для протезов ГОСТ 3674-74

Показатель	Кожа		
	Для протезов	Для деталей музыкальных инструментов	Для прочих изделий
Толщина в стандартной точке Н, мм	От 0,8 до 1,1	До 0,6 Свыше 0,6 до 1,2 Свыше 1,2 до 1,5 Свыше 1,5 до 2,5	- -
Массовая доля влаги, % не более	16	16	16
Массовая доля золы, %, не более	7	7	7
Массовая доля веществ, экстрагируемых органическими растворителями, %, не более	8	8	8
Массовая доля окиси хрома, %, не менее	3	3	3
Предел прочности при растяжении, МПа, не менее			
по партии	15	14	14
по коже	12	10	10
Удлинение при напряжении 10 МПа (по партии), %	Не менее 60	Не менее 45	Не более 45

Кожа для протезов и музыкальных изделий, так же, как и стелечная кожа характеризуется стойкостью к сжатию, многократному изгибу, истиранию во влажных условиях, расслаиванию, хорошо поглощает и отдает влагу [269].

Кожа для протезов имеет натуральный лицевой слой. Для уменьшения разброса параметров образцы брали из одной партии, обрабатывали на одном и том же оборудовании. С каждой партии выбирали контрольный образец. Использовали овчину с натуральным лицевым слоем.

Для разработки в рамках диссертационной работы биомедицинских материалов с повышенной биосовместимостью и биоактивностью для травматологии в качестве перспективного материала основы выбран технически чистый титан марки ВТ1-0, соответствующих ГОСТ 19807-91 [270]. Химический состав титана и титановых сплавов ВТ6 по ГОСТ 19807-91. Состав гафния ГФЭ и титановых сплавов показан в приложении А.

Для проведения экспериментальных исследований, требующих оценки сколов покрытий использовался поликристаллический оксид алюминия (более 95% α - Al_2O_3) марки ВК100-1. Это разновидность корундовой керамики, поликорунд, беспористый и прозрачный, с высоким значением коэффициента пропускания света, электрических и механических характеристик. Поликор содержит 99,7 – 99,9% Al_2O_3 и 0,3—0,2% окиси магния. Поликор проявляет особо высокую нагревостойкость и сохраняет электрические характеристики до температуры 400 °С, механические – до 1600 °С. Благодаря высокой плотности 3,97 г/см³, практически равной плотности Al_2O_3 можно обеспечить высокую чистоту обработки поверхности [271].

Для получения многослойного наноструктурированного композиционного покрытия в установке ННВ в качестве источника металлической пароплазмы использовались испарительные элементы из гафния и титана.

Для этих целей использованы титан марки ВТ1-00, по ГОСТ 19807-91, гафний марки ГФЭ-1 по ТУ 48-4-501-88. Полосы гафниевые (характеристики в приложении А) с микротвердостью полос гафния (H_μ) не более 230 кг/мм².

Для исследования и оценки характеристик биомедицинских материалов с повышенной биостойкостью и биоактивностью изготовлены опытные образцы и образцы-свидетели. Это пластины, выполненные из титана марки ВТ1-0 с многослойным наноструктурированным покрытием толщиной 3 мкм из нитридов титана и гафния, с техническими размерами 20x13x2 мм с закругленными краями (рисунок А1 Приложения А) и пластины из поликорунда с многослойным наноструктурированным покрытием с размерами 30×24 мм толщиной 0,5 мм по техническим условиям ЩеО781.000 ТУ, ЩеО 817.013 ТУ, Ще7.817.025 ТУ производства завода ОАО «Поликор» г.Кинешма. Поликорунд легко откалывается на кусочки.

Для синтеза нитридов при конденсации покрытий из плазменной фазы и применялся газ азот по ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) [272].

Для плазменной активации поверхностей потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления, применялась смесь газов: газ аргон по ГОСТ 10157-79 [273], и азот в соотношении 70:30.

Для плазменной модификации кожаного материала перед формированием покрытия применялся аргон по ГОСТ 10157-79.

Для оценки антимикробной активности нанокмпозиционного покрытия использовались бактериальные тест - культуры с исходной концентрацией взвеси 5×10^4 КОЕ/мл:

Золотистый стафилококк - *Staphylococcus aureus* ATCC № 29213;

Кишечная палочка - *Escherichia coli* ATCC 25922;

Синегнойная палочка - *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853.

В качестве питательной среды применяется мясопептонный агар с добавлением 0,5% глюкозы.

Для проведения исследований общей токсичности на млекопитающих выбраны нелинейные белые крысы-самцы в возрасте 2-3 месяцев с живой массой тела $250,0 \pm 30,0$ г. Отбор животных проходил по принципу аналогов. Перед введением в эксперимент крыс 10 дней содержали в карантине.

Имплантацию пластин крысам проводили при соблюдении требований аспетики и антисептики, под общей потенцированной анестезией 0,2% раствором рометара в дозе 0,1 мл/100 г животного [274], золетилом 100 в дозе 10-15 мг/кг. Для фиксации костей использован 10 % нейтральный формалин, декальцинация проводилась препаратом «BIODEC» [275] (Италия) (смесь из 100 мл 90 % муравьиной кислоты, 80 мл 40 % соляной кислоты и 820 мл водопроводной воды).

Все исследования с участием млекопитающих проводились в соответствии с нормативными документами [276-278], и руководствуясь требованиями «Европейской конвенции по защите позвоночных животных, используемых для экспериментов и других научных целей» (Страсбург, Франция, 1986) [279].

Кормление и содержание крыс проводилось по рекомендациям кормления и содержания лабораторных животных, а также в соответствии с Приказом Минздрава СССР от 12. 08. 1977 № 755 [280].

2.2 Плазменное оборудование для получения и модификации биомедицинских материалов с биоактивными и биостойкими свойствами

При исследовании воздействия ВЧЕ-плазменной модификации на повышение активности поверхности многослойных наноструктурированных покрытий потоком низкоэнергетических ионов была использована опытно-промышленная ВЧЕ плазменная установка, разработанная на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». Принцип ее работы описан в [281], а схема и внешний вид представлены на рисунке Б1 приложения Б.

Основные компоненты высокочастотной вакуумной плазменной установки перечислены ниже.

1) Вакуумная камера, включая оснастку а также внутрикамерные устройства выдерживает перепады давления в 1 атм. и предназначена для

работы при температуре до 900 °С, корпус ее изготовлен из стали, и он цельносварной и снабжен ребрами жесткости. Сталь коррозионностойкая, может обезгаживаться за счет прогрева, хорошо сваривается аргоново-дуговой и электронно-лучевой сварками. Имеется загрузочная дверь, размеры которой обеспечивают удобство монтажа и загрузки, – это сварная конструкция, с присоединительным фланцем смотрового окна, удобным для визуального наблюдения процесса плазменной обработки. Стекло изготовлено из прозрачного для УФ-излучения материала.

2) Чиллер это холодильная машина, предназначенная для охлаждения жидких теплоносителей, в данном случае воды. Среди преимуществ такого охладителя как чиллер – экономически приемлемый процесс охлаждения, безопасность, возможность отделять чиллер от установки на достаточное расстояние, компактные размеры и за счет замкнутого цикла – экономичен по расходу воды. Система охлаждения используется для отвода тепла от токоведущих частей, охлаждаемых внутрикамерных устройств. При этом должен быть обеспечен уровень рабочих температур не более 70 – 100 °С. мощности (3 кВт) уходят в тепловые потери.

3) Высокочастотный генератор: из ранних исследований было установлено, что для поддержания необходимых параметров плазмы во всех случаях обработки металлических изделий, мощность не превышала 2500 Вт. Поэтому максимальная потребляемая мощность используемого генератора с запасом – 3000 Вт. В опытно-промышленной установке используется полупроводниковый высокочастотный генератор AECesar 1330, генерирующий электромагнитные колебания с частотой в 13,56 МГц.

4) В системе контроля расхода газов и подачи газов используются регуляторы расхода газа РРГ – 10, в него входят клапан электромагнитный, газовый редуктор, баллон газовый.

5) Система измерения давления состоит из двух датчиков, прибор «Мерадат» предназначен для измерения и индикации давления сухого воздуха. При достижении 260 Па включается второй вакуумметр, который

является более точным для данной установки. Вторым вакуумметром является мембранный баратрон.

б) Система вакуумной откачной системы, которая построена на двух вакуумных насосах: форвакуумный насос АВЗ – 20 и бустерный насос ДВН – 50, которые позволяют обеспечивать требуемое давление, для плазмохимической обработки материала в вакуумной камере, при заданных газовых потоках.

Исследовали закономерности влияния низкоэнергетических ионов, генерируемых ВЧЕ плазмой для активации биомедицинских материалов при энергии ионов в диапазоне W_i от 30 до 100 эВ и плотности тока на поверхность J_i от 0,5 до 2,5 А/м² [282] .

При этом для модификации кожевенного сырья установлен режим обработки: мощность разряда $W_p = 1,2$ кВт, $W_i = 72$ эВ, времени обработки $t = 300$ с, давление в рабочей камере $P = 26,6$ Па; расход плазмообразующего газа $G = 0,04$ г/с, плотность тока $J_i = 0,82$ А/м², в качестве плазмообразующего газа используют аргон.

Для обработки гафниево-титанового нитридного покрытия на кожевенной основе установлен режим обработки: мощность разряда $W_p = 1,5$ кВт, энергия ионов $W_i = 75$ эВ, плотность тока $J_i = 0,82$ А/м², время обработки $t = 20$ мин, давление газов аргона и азота (70/30) в рабочей камере $P = 26,6$ Па; расход плазмообразующего газа $G = 0,04$ г/с. Добавка азота препятствует потерям азота из соединения HfN и переходу в полунитрид Hf_2N .

Для обработки гафниево-титанового нитридного покрытия на металлической титановой основе установлен режим обработки: мощность разряда $W_p = 1,75$ кВт, энергия ионов $W_i = 77$ эВ, плотность тока $J_i = 0,83$ А/м², время обработки $t = 20$ мин, давление газов аргона и азота (70/30) в рабочей камере $P = 30$ Па; расход плазмообразующего газа $G = 0,06$ г/с. Добавление азота препятствует потерям азота из соединения HfN и переходу в полунитрид Hf_2N .

Для формирования многослойных наноструктурированных покрытий на основе нитридов титана и гафния применялась установка марки ННВ 6,6 И1, установленная в ООО «ПТО Медтехника», схема которой и внешний вид представлены на рисунке Б3 и Б4 приложения Б.

Метод конденсации покрытий из плазменной фазы в условиях ионной бомбардировки описан в [283] и основан на плазмохимической реакции металлической плазмы элементов IV группы (титана, гафния) с химическими элементами IV, V группы, при этом химические соединения, полученные в результате протекания плазмохимических реакций, обычно, нитриды, карбиды, карбонитриды, оксиды конденсируются на поверхности изделий в наноструктурированном состоянии и имеют сверхвысокую высокую твердость (более 30 ГПа), износостойкость и коррозионную стойкость.

Нанесение многослойного покрытия из нитридов титана и гафния ионно-плазменным способом в вакууме с электродуговым испарением титана и гафния на установке с тремя испарителями происходит за счет конденсации вещества из пароплазменной фазы с ионной бомбардировкой. Осаждение слоев покрытия происходит в среде азота, при этом давление в вакуумной камере находится в диапазоне 0,05-0,5 Па. Изделие закрепляется в центре камеры на вращающемся у центра столе, а перед процессом конденсации покрытия из потока ионов, паров металла и нанокапельной фазы производят травление поверхности изделий ионами титана при подаче на подложку потенциала 600-1250 В. Поверхность закрепленных на оснастке изделий, на которые наносится покрытие, находится на расстоянии 345-370 мм от торца катодов титанового и гафниевого испарителей. Пример конструкции технологической оснастки показан в приложении В.

2.3 Методы и методики экспериментальных исследований характеристик биомедицинских материалов с многослойными биоактивными и биостойкими покрытиями на основе кожных и металлических материалов

Экспериментальные исследования характеристик биомедицинских материалов с повышенными биоактивными и биостойкими свойствами на основе кожных и металлических материалов проводили с использованием стандартных и специальных лабораторных, а также инструментальных методов исследования. Перед испытаниями образцы исследуемых материалов отбирали в соответствии с ГОСТ 938.0 [284].

Изучение свойств готовой кожи до нанесения покрытия и после плазменной обработки, проводилось с использованием методик по системе стандартов ГОСТ 939-88 и специальных методик.

За счет особенностей структуры и строения кожной ткани механические характеристики кожного материала могут различаться в зависимости от участка одного образца и в пределах партии. Для повышения достоверности исследований отбор проб для химических анализов и физико-механических исследований проводился в соответствии с ГОСТ 938.0. Для получения сопоставимых результатов эксперимента определение параметров свойств кожных материалов проводили при нормальных условиях ($T=20\pm 3^{\circ}\text{C}$, относительная влажность воздуха $65\pm 5\%$).

Важной структурной характеристикой кожи является температура сваривания, ее определяли с помощью специального прибора по ГОСТ 938.25-73 [285]. Для этого, согласно методике, термометр на штативе был помещен в смесь в соотношении 75:25 глицерина и воды, затем вырезали полосы исследуемого материала с размерами 3x50 мм и их закрепляли на крючках. Смесь глицерина и воды в стакане медленно нагревали со скоростью нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, и отмечали температуру, при которой полоска начинала изгибаться,

эту температуру принимали за температуру сваривания. Допустимое отклонение между параллельными определениями не должно превышать 2 °С.

Содержание хрома в коже определяли в соответствии с ГОСТ 938.3 [286]. В основе этого метода лежит окисление до хромата трехвалентных соединений хрома в золе кожи при щелочном сплавлении. Далее проводят йодометрическое определение содержания хрома. Для этого исследуемые образцы измельчают по ГОСТ 938-45, сжигают до образования золы и сплавляют с окислительной смесью, а затем ополаскивают дистиллированной водой и фильтруют, после чего нейтрализуют концентрированной соляной кислотой. Полученный раствор охлаждают и добавляют йодистый калий, титруют 0,1н раствором тиосульфата натрия.

Содержание окиси хрома (Cr_2O_3), % вычисляли:

$$Cr_2O_3 = \frac{(n \times 0,00253 \times 100)}{a}, \quad (2.1)$$

где n - количество 0,1н раствора тиосульфата натрия, мл,

a – масса навески кожи, г.

Процесс нейтрализации контролировали с помощью индикатора бромкрезола зеленого. Для чего образец разрезали и на срез наносили несколько капель индикатора, определяя по цвету рН разреза.

Испытания кожи на содержание влаги проводили по ГОСТ 938.1 – 67 [287]. Для определения содержания влаги в коже пробу взвешивали, затем измельчали по ГОСТ 938.0-75, измельченные образцы помещали в банку и хорошо перемешивали. После навеску высушивали в сушильном шкафу при температуре $(102 \pm 2)^\circ C$ или при $(128 \pm 2)^\circ C$. После высушивания навеску взвешивали. Определение проводили по двум параллельным пробам и вычисляют среднее арифметическое с $p = 0,9$.

Содержание влаги в коже (H) в процентах вычисляли по формуле

$$H = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где m – навеска кожи до сушки, г; m_1 - масса кожи после сушки, г.

Определение содержания золы проводят по ГОСТ 938.2 – 67 [288], для этого измельчают исследуемый объект исследования по ГОСТ 938.0 – 75, взвешивают, затем навеску обугливают в фарфоровом тигле в муфельной печи при 500 – 600° С.

Содержание общей золы (X^3) в процентах вычисляют по формуле

$$X^3 = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где m – навеска кожи в г; m_1 – масса зольного остатка в г.

Массовую долю веществ, экстрагируемых органическими растворителями, определяют в соответствии с ГОСТ 938.5 [289]. Для этого образец измельченной кожи массой $(2,5 \pm 0,05)$ г взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г и помещают в бумажную гильзу. После чего накрывают ватным тампоном и экстрагируют дихлорэтаном или хлороформом. Экстрагирование проводят в конической колбе с обратным шаровым холодильником (аппарат Зайченко) в течение часа-полтора. Полноту экстрагирования проверяют при помощи папиросной бумаги (по отсутствию жирового пятна после испарения растворителя).

Толщина кожевенных образцов определяется толщиномером индикаторного типа МТ 531, в котором давление подвижной площадки на образец, расположенный на неподвижной площадке, создается с помощью пружины ГОСТ 11358-74 [290].

Впитываемость поверхностью материала характеризуется временем, в течение которого проникает через лицевую поверхность кожевенного материала капля дистиллированной воды до полного его впитывания, с точностью ± 1 сек.

Показатели гигроскопичности и влагоотдачи характеризуют паро- (влаго-) обменные свойства кожи, они определяют комфортность обуви, связанную с микроклиматом, который возникает внутри изделия при ее эксплуатации.

Гигроскопичность определяли как разность между массой образцов кожи влажностью 100% и воздушно-сухой с погрешностью $\pm 0,1\%$:

$$\Gamma = 100 \times (m_1 - m) / m, \%, \quad (2.4)$$

где m_1 – масса образца после увлажнения, г; m – масса образца в воздушно-сухом состоянии, г.

Влагоотдача рассчитывалась как потеря влаги из увлажненного образца при его высушивании на воздухе в течение 8 ч. в нормальных условиях:

$$B = 100 \times (m_1 - m_2) / m, \%, \quad (2.5)$$

где m_2 – масса увлажненного образца после высушивания, г.

Краевой угол смачивания поверхности (θ , град.) кожевенных материалов определяли методом «лежащей капли» на приборе Easy Drop, действие которого основано на фотофиксации формы капли с момента нанесения до впитывания и измерении угла касательной к поверхности смачивающей жидкости и твердого тела [292, 293].

Динамический угол смачивания был исследован тензиометром Dataphysics DCAT–21, его работа основана на принципе гравиметрических измерений [294].

Показатели разрывной нагрузки (P , Н) и относительного разрывного удлинения (ε , %) кожевенных материалов установлены по ГОСТ 938.11 [295] на испытательной машине Shimadzu AGS-X (Япония). Результаты, полученные в ходе эксперимента, были обработаны компьютерной программой машины. Они были представлены в числовом формате и в виде графика кривых «растяжение-деформация». Относительную погрешность значений разрывной нагрузки и относительного удлинения принимали равными не более $\pm 1\%$ от измеряемой величины.

Исследования размеров пор и газопроницаемости кожевенных материалов проводили методом газо-жидкостной порометрии на порометре POROLUX100 (IB-FT GmbH, Германия) [296]. Этот метод позволяет определить размеры максимальной поры, средний гидравлический диаметр

пор и наименьшую пору. Их определяют по диаметру наименьшей и наибольшей частицы, способной проникнуть сквозь плоский образец. Средний гидравлический диаметр пор демонстрирует усредненный размер пор.

Пористость исследуемых кожевенных материалов определяли пикнометрическим методом. Он основан на определении отношения объема образца материала и объема пор, устанавливаемого заполнением пор жидкостью, не вызывающей набухания или растворения волокон кожи. В качестве рабочей жидкости в эксперименте использован керосин [297].

Последовательность исследования:

- 1) устанавливается объем пикнометра по заполнению его керосином до отметки (V_0);
- 2) образцы кожевенного материала измельчают, и отправляют в пикнометр, заполняемый керосином до отметки (V_1);
- 3) через 24 часа керосин в пикнометр доливают до метки (V_2);
- 4) вычисляют истинный объем образца ($V_{и}$) как разницу первоначального объема (V_0) и суммы экспериментальных объемов ($V_1 + V_2$);
- 5) после извлечения образцов из пикнометра, удаляли излишки керосина с их поверхности, не нарушая объем, пикнометр освобождался от рабочей жидкости, промывался, просушивался и вновь заполнялся навеской экспериментального образца, а затем керосином до отметки (V_3);
- 6) кажущийся объем ($V_{к}$) образца вычисляли как разность V_0 и V_3 ;
- 7) объем пор ($V_{п}$) определяли как разность $V_{к}$ и $V_{и}$, а пористость определяли по формуле 3.6:

$$П = \frac{V_{п}}{V_{к}} 100\% . \quad (2.6)$$

Проводили исследования на коже с покрытием на устойчивость к сухому и мокрому трению согласно ГОСТ 32076—2013 [298]. Использовали прибор ПОМ-5. Оценивали устойчивость покрытия к трению по шкале серых эталонов по минимальному значению баллов.

Для оценки влияния ПНЭИ на термостабильность исследуемых материалов использован метод синхронного термического анализа (термогравиметрия (ТГ)-ДТГ, ДСК). Этот метод позволяет измерять разность между тепловыми потоками, идущими от испытуемого образца и образца сравнения, как функции от температуры или времени. Различия тепловых потоков возникают вследствие поглощения или высвобождения теплоты в образце в результате таких тепловых эффектов, как плавление, кристаллизация, химические реакции, полиморфные превращения, испарение и другие. Для оценки термических характеристик применялся термоанализатор синхронный STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch (Германия) – измерительный комплекс в котором сочетаются функции ДСК и высокочувствительных аналитических весов.

Исследование поверхности и структуры кожи проводили на сканирующем электронном микроскопе Evex Mini-SEM, с диапазоном увеличений от 20х до 50000х [299].

Предварительно зафиксированные на держателе образцы помещали в камеру электронного микроскопа. Сканирующий электронный микроскоп измеряет интенсивность квантов, испускаемых образцом. Преобразует измеренную интенсивность в электрический сигнал. Схема действия растрового электронного микроскопа: электроны, испускаемые электронной пушкой (нить накала обычно из вольфрама), ускоряются до энергии 2-40 кэВ; набор магнитных линз и отклоняющих катушек сканирования формирует электронный пучок малого диаметра, разворачиваемый в растр на поверхности образца. При облучении этой поверхности электронами возбуждаются три типа излучения, несущего полезную информацию: рентгеновские лучи, вторичные электроны и отраженные (обратнорассеянные) электроны.

Влияние плазменной модификации на свойства натуральной кожи оценивалось при помощи микроскопии, рентгеноструктурного анализа и метода ИК-спектроскопии.

Для исследования натуральной кожи, в частности, анализа наличия тех или иных функциональных групп применяли метод ИК спектроскопии. Метод основан на анализе оптической плотности по ИК-спектру отражения, пропускания или поглощения в инфракрасном диапазоне излучения путем измерения ее максимума в полосе поглощения или интегральной интенсивности в характеристических для фазы участках спектра [300, 301]. Для проведения экспериментов использовали ИК-Фурье спектрометр IRAffinity-1S, обладающий высокой чувствительностью в своем классе: соотношение сигнал/шум 30000:1, что позволяет определять примеси на предельно низком уровне. Спектральный диапазон прибора 7800–350 см⁻¹, разрешение 0,5; 1; 2; 4; 8; 16 см⁻¹.

Также поверхность исследовали с использованием метода лазерной конфокальной сканирующей микроскопии (КЛСМ аппарат Olympus LEXT OLS 4100) в соответствии с ГОСТ Р ИСО 4287-2014 [302].

Для оценки биосовместимости и биоинертности биомедицинских материалов с многослойными покрытиями проводились биологические испытания в соответствии с ГОСТ ИСО 10993.

Методика определения миграции ионов использована для исследования биологической инертности, ее сущность заключается в определении концентрации металлов в водной вытяжке с течением времени. Для этого выбран высокочувствительный ферментный метод с использованием в качестве биохимического сенсора-датчика иммобилизованную холинэстеразу. Ферментный метод отличают низкие нижние пределы обнаружения и высокая селективность к ионам металлов. К числу используемых для этих целей ферментов относится холинэстераза, один из важнейших биологических катализаторов, участвующих в передаче нервных импульсов в организме человека и животных. Принцип действия таких биохимических сенсоров-датчиков основан на биологическом распознавании определяемого компонента, в ходе которого информация химических связей трансформируется в сигнал, фиксируемый аппаратурно [303]. Такие

биосенсоры представляют большой интерес для анализа биообъектов, т.к. реализуются условия, наиболее близко моделирующие реальную систему живого организма.

Определение выполнено на лабораторном импульсном потенциостате Р-301. Рабочим электродом служил биохимический сенсор на основе стационарного ртутно-пленочного электрода с серебряной подложкой. Электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод. Стационарный ртутно-пленочный электрод с серебряной подложкой представляет собой серебряную проволоку диаметром 0,5 мм впаянную или вставленную в стеклянный корпус с помощью эпоксидного клея марки ЭДП.

Используемый биохимический сенсор состоит из трансдьюсера (стационарный ртутно-пленочный электрод с серебряной подложкой) и собственно биосенсорной части – иммобилизованной путем комбинированного действия глутарового альдегида и включения в пленку из нитрата целлюлозы холинэстеразы. Для приготовления биосенсорной части электрода нитрат целлюлозы растворяют в смеси органических растворителей – толуола и бутилацетата, добавляют водный раствор холинэстеразы и гексан. Из этой смеси на стеклянной поверхности формируют пленку [304].

Образцы, изготовленные из стали 12Х18Н9Т, толщиной 0,5 мм с нанесенными ионно-плазменным способом покрытиями из металлов и их нитридов подвергали предстерилизационной подготовке в «Биолоте». Затем стерилизовали при температуре 180 °С в течение 60 мин по ГОСТ ISO 11135-2017 [305]. Стерильные образцы заливали стерильной дистиллированной водой в соотношении 1:1 – т.е. на 1 см³ дистиллированной воды 1 см² площади образца. Образцы выдерживали в термостате при температуре 37 °С в течение 30, 60 и 90 суток.

Методика определения антимикробной активности заключалась в определении количества болезнетворных микроорганизмов, инкубированных в водной вытяжке из исследуемого материала, посевом в питательную среду [306].

Исследование проводилось с использованием бактериальных тест – культур:

Золотистый стафилококк - *Staphylococcus aureus* ATCC № 29213;

Кишечная палочка - *Escherichia coli* ATCC 25922;

Синегнойная палочка - *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853.

Для определения антимикробного действия покрытий после апробирования была выбрана методика, в основе которой лежит воздействие вытяжки исследуемого образца и самого материала на микробную взвесь. О результатах надо судить по количеству жизнеспособных клеток, выросших на питательной среде (КОЕ). Подсчет количества жизнеспособных клеток микроорганизмов (КОЕ) как в опыте, так и в контроле проводился относительно внесенного материала, с последующим сравнением [307]. В контроле пластины не используются. В качестве питательной среды применялся мясопептонный агар с добавлением 0,5% глюкозы. Предварительную очистку и стерилизацию образцов проводили в соответствии с ОСТ 42-21-2-85 паровым методом, 120° С, 1,1 МПа в течение 45 + 3 мин. Для приготовления вытяжки в стерильную колбу 250 мл помещали 10 образцов подложек с одним видом исследуемого покрытия, добавляли стерильный физиологический раствор (50 мл). Затем термостатировали при 37°С в течение 24 часов (вытяжка № 1) и 30 суток (вытяжка № 2). [308]. В течение этого срока происходит выделение ионов металлов.

Затем в 5 мл вытяжки внесли 18-24 часовую культуральную взвесь в количестве 0,1 мл и добавляли 1,0 мл мясо-пептонного бульона. Все тщательно перемешивали и помещали в термостат при 37°С.

Определение концентрации микроорганизмов (КОЕ/мл) проводили через 0, 4, 24, 48 часов путем посева на твердую питательную среду из исследуемой вытяжки с применением серии десятикратных разведений.

Эталоном инертности служило покровное стекло.

Определение цитотоксичности образцов материала проводили по исследованию токсичности питательной среды и определению индекса

пролиферации, который подсчитывают по отношению выросших клеток к посеянному. Подсчет проводят в камере Горяева [309].

В работе использованы следующие перевиваемые линии культур клеток:

- Невринома Гассерова узла крысы (НГУК), состоит из фибробластоподобных клеток.
- Трахея эмбриона крупного рогатого скота (ТР), состоит из эпителиоподобных клеток.
- Перевиваемая почка эмбриона свиньи (СПЭВ), состоит из эпителиоподобных клеток.
- Перевиваемая почка эмбриона овцы (ППЭО), фибробластоподобные клетки.
- Перевиваемые почки взрослой свиньи (ПК-15), состоят из эпителиоподобных клеток.
- Культура, полученная из миеломы линейных мышей Ва1в/с (Р 2/0), клетки эпителиоподобные.

Суспензию культуры клеток вносили в колбы с исследуемыми образцами, термостатировали в течение 48 часов. После этого монослой клеток в колбах с пробами и контролем просматривали под микроскопом. В качестве контроля во всех сериях вместо образцов помещали стеклянные пластинки аналогичных размеров. Исследование проводили в шести повторях для достоверности результатов.

Общую токсичность определяли с помощью исследования комплекса клинических показателей - поведенческих реакций, динамики веса, морфологического состава крови, лейкоцитарной формулы крови, биохимических показателей крови лабораторных животных после имплантации в их организм образцов с покрытиями из изучаемого металла. В эксперименте применялись лабораторные животные – половозрелые белые крысы с массой тела 250 – 300 г, в которых имплантировались исследуемые образцы в виде скоб и пластин.

Эксперименты были проведены согласно ГОСТ: ИСО (Р) 10993 (П. 11,12). Все экспериментальные исследования, уход и эвтаназию проводили согласно требованиям «Европейской конвенции по защите позвоночных животных, используемых для экспериментов и других научных целей» (Страсбург, Франция, 1986).

В зависимости от материала, из которого были изготовлены имплантаты, животных делили на группы с группой сравнения. Имплантацию пластин крысам проводили под общей потенцированной анестезией 0,2% раствором рометара в дозе 0,1 мл/100 г животного, золетилон 100 в дозе 10-15 мг/кг, строго с соблюдением правил асептики и антисептики. Шерсть в области брюшной стенки удаляли путем выбривания, затем кожу двукратно обрабатывали 70% спиртом. В продольном направлении выполняли срединный разрез кожи передней брюшной стенки и подлежащей подкожно-жировой клетчатки. В области передней брюшной стенки в подкожной клетчатке тупым способом формировали карман между мышечным и кожным слоями с последующим введением в него исследуемых пластин. Края раны ушивали П-образным швом и обрабатывали 5% спиртовым раствором йода.

В случае костных имплантов оперативный доступ крысам выполняли с дорсальной стороны в средней трети большеберцовой кости, проводя линейный разрез размером 1-2 см. Послойно выполняли доступ к кости, максимально щадя мягкие ткани. Соответствующие имплантаты вводили в полученное отверстие диафиза большеберцовой кости после предварительного рассверливания дрелью при малых оборотах [310]. Концы шпилек загибали в виде скобы и погружали под кожу. Рану ушивали наглухо непрерывным одноэтажным швом с использованием пролина.

Для всех исследований имплантаты удаляли по окончании каждого срока наблюдения, то есть через 10-е, 30-е, 60-е сутки после оперативного вмешательства [311]. Продолжительность экспериментальных исследований на крысах составила 60 дней. Для оценки влияния имплантатов на поведение животных, учитывали их активность, аппетит, а динамику массы внутренних

органов проводили после выведения животных из опыта. Извлекали печень, селезенку, сердце, почки, взвешивали на лабораторных весах и проводили расчет весового коэффициента – отношение веса органа в миллиграммах к весу тела в граммах. Данные, полученные у подопытных животных, сравнивали с контролем.

Клинические исследования выполняли по общепринятым методикам. Ежедневно наблюдали за поведением и динамикой показателей тела. При осмотрах регистрировали температуру тела и состояние кожных покровов и слизистых оболочек, на наличие или отсутствие воспалительных процессов кожи и подкожной клетчатки, отеков в области имплантации [312].

Гематологический метод исследования. Взятие крови объемом 1-2 мл у крыс из хвостовой вены (v. cossugea) осуществляли до начала опыта и на 10-е, 30-е, 60-е сутки после оперативного вмешательства с помощью вакуумных пробирок Improve (Дания). Определяли: скорость оседания эритроцитов (СОЭ), концентрацию гемоглобина, количество эритроцитов и лейкоцитов. Морфологический состав лейкоцитов определяли по общепринятой методике. [313]

Рентгенографические исследования проводили на 10-е, 30-е, 60-е сутки после оперативного вмешательства на аппарате 9Л5У2. Время экспозиции 0,1 сек. при фокусном расстоянии 70 см и мощности тока 20 мА. [314]

Гистологические исследования выполняли по стандартным методикам на базе ФГБОУ ВО КГМУ. Для проведения гистологического исследования микропрепараты отбирали из зоны контакта имплантатов с костью и тканью на 10-е, 30-е, 60-е сутки после оперативного вмешательства. Полученный материал фиксировали в 10 % нейтральном формалине, декальцинировали препаратом «BIODEC» (Италия) (смесь из 100 мл 90 % муравьиной кислоты, 80 мл 40 % соляной кислоты и 820 мл водопроводной воды) и заливали в парафин. Гистологические срезы толщиной 5-7 мкм окрашивали гематоксилином и эозином, по методу Ван Гизон. Светооптическое изучение проводили на микроскопе «Axioscope» [315, 316].

Имплантаты предварительно обезжиривали, высушивали и стерилизовали в сухожаровом шкафу при температуре 180 °С в течении 40 минут.

Проводили исследование структуры, сплошности покрытия и определение параметров шероховатости поверхности кожных и металлических материалов с покрытиями методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) с помощью микроскопа Olympus OLS LEXT OLS-4100 (Olympus, Япония). Обработка полученных данных осуществлялась в соответствии со стандартами ИСО 4287-1 и ГОСТ Р ИСО 4287-2014 [317].

Для изучения элементного состава и структуры использован рентгено-флуоресцентный анализатор-спектрометр фирмы Bruker S2 PICOFOX. Это серийный портативный спектрометр на основе РФА метода с полным внешним отражением (TXRF). Метод позволяет исследовать микроколичества вещества с уровнем измеряемых концентраций от миллиардных долей (ppb) до 100%. Рентгеновский пучок, генерируемый рентгеновской трубкой с Мо-анодом, преобразуется в однородный многослойным монохроматором Ni/C. После этого узкий пучок падает на подложку с образцом под малым углом (0.3° - 0.6°) и отражается поверхностью под действием эффекта полного внешнего отражения. Характеристическое флуоресцентное излучение от образца регистрируется полупроводниковым детектором XFlash® (кремниевый дрейфовый детектор - SDD), а интенсивность измеряется с помощью усилителя, соединённого с многоканальным анализатором [318].

Микротвердость и микроструктуру образцов с нанокompозитами и основы определяли на микротвердомере ПМТ-3. Метод основан на измерении диагонали отпечатка алмазной пирамиды, вдавливаемой в покрытие под определенной нагрузкой в течение 10-15 с.

Измерение толщины покрытия проводили на образце-свидетеле (поликор), на который наносилось покрытие. Визуально измеряли толщину покрытия вертикально оптическим методом на сколах образца-свидетеля с

покрытием на металлографическом конфокальном лазерном сканирующем микроскопе LEXT фирмы «Olympus».

Нанотвердость образцов исследовали методом наноиндентирования и склерометрии (нанесение и анализ царапин) с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» по ТУ1706-015-48786949-08. Метод склерометрии состоит в нанесении царапин на поверхности материала с последующим сканированием изображения полученных отпечатков и сравнением с эталоном. Метод наноиндентирования заключается в следующем: заданная нагрузка прикладывается к наконечнику известной формы, находящееся в контакте с поверхностью. Индентор вдавливается в поверхность образца с постоянной скоростью, при достижении заданной нагрузки индентор отводится в обратном направлении. В процессе такого испытания производится запись значений нагрузки и соответствующего ей смещения индентора. Сканирование отпечатка происходит в режиме СЗМ. В результате сканирований строится трехмерное изображение, по которому измеряют размеры отпечатка и вычисляют твердости материала. Компьютер, подключенный к прибору «Наноскан-3Д», позволяет автоматически обрабатывать полученные результаты и рассчитать нанотвердость покрытия.

Структуру покрытия исследовали на изломе на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO LS 10, прибор так же позволяет в исследуемых точках определить элементный состав. В качестве подложки использовали поликорунд 10×14 мм.

Исследовали изменение фазового состава, тонкой структуры плазменных конденсатов рентгенодифракционным методом [319]. Применяли настольный дифрактометр Bruker «D2 PHASER» с медным CuK_α излучением. D2 PHASER построен по схеме вертикальной геометрии Брэгга-Брентано и состоит из ультракомпактного гониометра, рентгеновской трубки, высоковольтного генератора, систем формирования рентгеновского пучка и высокоскоростного полупроводникового детектора LYNXEYE. Стандартная

рентгеновская трубка работает на 1/6 номинальной мощности, охлаждается встроенным циклом водяного охлаждения.

Многоэлементный анализ производился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) Исследования проводились на рабочей станции AURIGA CrossBeam (CarlZeiss). Микроскоп оснащен спектрометром энергетической дисперсии INCA X-MAX (Oxford Instruments) с разрешением 127 эВ для количественного и качественного анализа состава химических элементов.

Структура нанокomпозиционного покрытия из нитридов титана и гафния исследовалась на образцах, методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Исследования проводились на рабочей станции AURIGA CrossBeam (CarlZeiss).

После получения образцов с покрытием проводили свежий скол. Образцы были зафиксированы на токопроводящий углеродный скотч на алюминиевый держатель. Зафиксированные на держатель подложки образцы помещались в камеру электронного микроскопа. Зондирование проводилось с выбранного участка на поверхности исследуемого образца. Объекты предварительно напыляли углеродным слоем 10-15 нм на установке Quorum Q150T ES для стока заряда и получения высокоразрешающих микрофотографий. [321].

Состав покрытий исследовали методом Оже-электронной спектроскопии с ионным распылением на оже-электронном спектрометре ЭСО-3-03. Энергия первичного электронного пучка – 3 кэВ, ток – 0,5 мкА. Разрешение энергоанализатора типа «цилиндрическое зеркало» составило 0,3%. Энергия пучка ионной пушки – 3 кэВ, плотность тока – 15 мкА/см², ионное травление проводили ионами аргона [322].

Адгезию покрытия и твердость металлической основы определяли методом качественной оценки по ИСО 26443 «Тонкая керамика (высококачественная керамика, высококачественная техническая

керамика).[323] Метод вдавливания индентора по Роквеллу для оценки сцепления керамических покрытий». Метод допускает определение адгезии у металлических покрытий. После вдавливания алмазным индентором Роквелла трещины вокруг отпечатка оцениваются по шкале, приведенной на рисунке в приложении Г.

Предел прочности на разрыв и относительную деформацию металлических образцов проводили на разрывной машине фирмы Shimadzu.

Температура стабильности структуры материала определялась справочно и составила для β -структуры сплава ВТ-6 680 – 730 °С [324]. Температура стабильности покрытия также определялась справочно, и составила > 1000 °С.

Оценка устойчивости к стерилизации биомедицинских материалов с биосовместимыми покрытиями проводилась физическим и химическим способом. После очистки поверхности 95% этиловым спиртом и предстерилизационного осмотра под микроскопом Olympus LEXT4100 для оценки равномерности покрытия, наличия трещин, каверн, следов питтинговой коррозии, стерилизация проводилась следующими методами:

а) Сухожаровая стерилизация. Стерилизующим средством является сухой горячий воздух с температурой $180 \pm 2^\circ\text{C}$. Стерилизацию проводят длительностью 60 ± 5 мин в термошкафу на эмалированном лотке.

Перед стерилизацией воздушным методом изделия после предстерилизационной очистки обязательно высушивают. Стерилизацию проводили в сушильном шкафу Экрос ES-4610, помещая исследуемые образцы в открытые лотки.

б) Химическая стерилизация относится к самому агрессивному воздействию на материал медицинского изделия. Стерилизацию проводили 6 % раствором перекиси водорода при начальной температуре раствора в 50°C , в течение выдержки температуру не поддерживают. Образцы помещали в стеклянную или эмалированную емкость и заливали раствором перекиси

водорода, в котором выдерживали от 180 до 360 минут. Метод пригоден для экспресс оценки устойчивости материала.

После этого проводили оценку устойчивости покрытий визуально. Высушенные и остывшие образцы осматривались - оценивалось наличие изменения цвета покрытий, появление пятен на покрытии, трещин, следов питтинговой коррозии. Далее поверхности осматриваются с использованием микроскопа. Результаты сравниваются с результатами предстерилизационного осмотра. [325]

Коррозионная стойкость материала при кипячении проводилась в соответствии с нормативными документами [326]. Перед проведением испытаний на коррозионную стойкость, поверхности обезжиривали ватным диском, смоченным в 95% этиловом спирте. Далее образец помещали под микроскоп и исследовали поверхность на наличие следов коррозии, трещин и пятен. После этого материал с покрытием помещали в стерилизатор на слой марли, заливали водой и кипятили в течение 10 минут. Затем образцы вынимали и высушивали на фильтровальной бумаге без протирки. Далее их поверхность просматривали под микроскопом при увеличении 10-50 крат и оценивали визуально состояние поверхности. Наличие изменений цвета сравнивали с результатами исходного осмотра.

Сверхмалые концентрации растворов гафния и титана при их миграции с покрытий фиксировали на масс-спектрометре IPC Nexion 300D +NWR213 фирмы Perkin с чувствительностью по гафнию 0,1ppt (1:1000 000 000 000).

Размер и распределение наночастиц в водных экстрактах при миграции с покрытия нитрида гафния проводили методом динамического рассеяния света с использованием анализатора Nano Brook 90 Plus Zeta Particle Size Analyzer с достоверным определением гидродинамического диаметра до 6 нм.

2.4 Методы статистической обработки результатов экспериментальных исследований

Погрешность проводимых прямых измерений с многократными наблюдениями определяли в соответствии с ГОСТ 8.207-76 [327 - 329]. Систематическая погрешность измерений сводилась к минимуму путем периодической калибровки и поверки используемых средств и измерительных приборов.

Среднее значение результатов измерений $\tilde{A}$ определяли по формуле:

$$\tilde{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i, \quad (2.7)$$

где X_i – результаты измерений, n – количество измерений.

Среднеквадратическое отклонение результата измерения $S(\tilde{A})$ рассчитывали по формуле:

$$S(\tilde{A}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\tilde{A} - x_i)^2}{n(n-1)}}. \quad (2.8)$$

Доверительные границы случайной погрешности определяли по формуле:

$$\varepsilon = t_{\alpha} \times S(A), \quad (2.9)$$

где t_{α} – коэффициент Стьюдента.

Доверительные границы неисключенной систематической погрешности результата измерения вычисляли следующим образом:

$$\theta = k \sqrt{\sum \theta_i^2}, \quad (2.10)$$

где θ – граница i -ой неисключенной систематической погрешности; k – коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью и числом слагаемых.

При $\theta/S(A) < 0,8$ неисключенными систематическими погрешностями пренебрегают и граница погрешности результата составляет $\Delta = \varepsilon$. Если

$\Theta / S(A) > 0,8$, то пренебрегают случайной погрешностью и принимают границу погрешности результата $\Delta = \Theta$.

Величину относительной погрешности δ_d результата измерения рассчитывают по формуле:

$$\delta_d = \frac{\Delta \times 100\%}{A}. \quad (2.11)$$

Анализ результатов экспериментальных данных представлен примером измерения толщины образца металлической пластины (таблица 2.2). Для сбора данных использовали толщиномер, имеющий систематическую погрешность, установленную при поверке $\pm 0,02$ мм, вводимую в результаты наблюдений как поправка $\pm 2 \times 10^{-5}$ м.

Таблица 2.2 – Анализ полученных на толщимомере данных о толщине образцов титана

№ п/п	Данные измерительного прибора, x_i , мм	Результаты вычислений	
		отклонение $[x_i - \bar{x}] \times 10^{-3}$	квадрат отклонения $[(x_i - \bar{x})^2] \times 10^{-6}$
1	0,51	0,005	0,000025
2	0,51	0,005	0,000025
3	0,50	-0,005	0,000025
4	0,52	0,015	0,000225
5	0,49	-0,015	0,000225
6	0,50	-0,005	0,000025
7	0,50	-0,005	0,000025
8	0,51	0,005	0,000025
9	0,52	0,015	0,000225
10	0,49	-0,015	0,000225

Для нахождения среднего значения толщины образца пластины использовали формулу 2.12:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.12)$$

где: $\bar{x}$ – среднеарифметическое значение данных;

n – количество полученных результатов.

$$\bar{x} = (0,51 + 0,51 + 0,50 + 0,52 + 0,49 + 0,50 + 0,50 + 0,51 + 0,52 + 0,49) / 10 = 5,05 / 10 = 0,505 \text{ мм}$$

С использованием формулы 2.13, определяли среднеквадратичное отклонение:

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (2.13)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{10-1} * \sum_{i=1}^n (x_i - 0,505)^2} = \sqrt{\frac{0,00105}{9}} = 0,0108 \text{ мм}$$

Двусторонний доверительный интервал определяют по следующей формуле:

$$\bar{x} - \frac{t_{0,975}}{\sqrt{n}} \cdot s < m < \bar{x} + \frac{t_{0,975}}{\sqrt{n}} \cdot s \quad (2.14)$$

где значение коэффициента Стьюдента $\frac{t_{0,975}}{\sqrt{n}}$ определяем из таблицы значения $t_1 - \frac{\alpha}{2}$ и отношения $t_1 - \frac{\alpha}{2} / \sqrt{n}$ для двустороннего доверительного интервала.

При $n = 10$ значение $\frac{t_{0,975}}{\sqrt{n}} = 0,715$.

Определили значение доверительного интервала:

$$0,505 - 0,715 \cdot 0,0108 \leq m \leq 0,505 + 0,715 \cdot 0,0108$$

$$0,4972 \leq m \leq 0,5127$$

Измеренная толщина пластины составила величину от 0,4972 до 0,5127 мм при доверительной вероятности 0,95.

Выводы по второй главе

Обобщение результатов проведенных исследований позволяет сформулировать следующие выводы:

1. Выбраны объекты исследования – биомедицинские материалы на основе кожи хромового дубления из овчины с тонкопленочным покрытием для ортопедии и биомедицинские материалы на основе титановых сплавов с тонкопленочным многослойным покрытием для травматологии.
2. Представлено описание плазменного оборудования для формирования многослойных наноразмерных покрытий на поверхности натурального и металлического биомедицинских материалов, описано оборудование для модификации поверхности кожевенных материалов, для активации поверхности биомедицинских материалов на основе натуральной кожи и титана.
3. Выбраны и обоснованы методы, оборудование и методики для исследования состава, структуры и свойств биомедицинских материалов различной природы с повышенной биостойкостью и биоактивностью.
4. Определены методы статистической обработки результатов экспериментальных исследований.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БИОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований характеристик биомедицинских материалов на основе натурального коллагенового полимера – кожи и металлического сплава титана с многослойными покрытиями нитридов гафния и титана. Исследованы режимы конденсации нитридов гафния и формирование многослойных наноструктурированных нитридных гафниево-титановых покрытий с нанокристаллитами. Проведено исследование биологической активности и стойкости биомедицинских материалов. Составлен паспорт биомедицинского материала. На основании анализа приведенных результатов сделаны выводы по главе. Представленные в главе результаты исследований опубликованы в работах [331-378, 380, 403].

3.1 Расчет области конденсации и синтез многослойных наноструктурированных покрытий

С применением метода конденсации из плазменной фазы с ионной бомбардировкой получены нанокпозиционные нитридные тонкопленочные покрытия. Они получены при давлении в вакуумной камере в 0,2 Па и в атмосфере азота. Условия обработки низкоэнергетическими ионами аргона с энергией 50-100 эВ покрытия из нитридов гафния и титана являются перспективными для использования в области медицинского материаловедения и придают постоянно применяемым материалам ранее не достижимые свойства [379]. Толщины многослойного покрытия достигают 2-5 мкм, а толщина слоев составляет 14 до 25 нм и микротвердости покрытия 30-50 ГПа. [380] Количество слоев варьируется в диапазоне от 50 до 200.

3.1.1 Экспериментальные исследования по получению покрытий из нитрида гафния в условиях ионно-плазменной установки

Как следует из литературного обзора, представленного в главе 1, сведения о покрытиях из нитрида гафния и дуговом разряде на электродах из гафния вакууме весьма ограничены.

Провели исследования условий конденсации нитридов гафния в среде азота при его электродуговом испарении в условиях ионно-плазменной установки ННВ6,6 И1. Катодный узел из гафния ГФЭ по ТУ 001.423-2010 и ГОСТ 22517-77 соответствовал чертежу установки ННВ6,6 И1 (Приложение Б). Ток фокусирующей катушки не включали. Ток стабилизирующей катушки составлял 0,8 А.

Исследовали устойчивость и зажигание дугового разряда при давлении азота в камере от 0,05 до 0,5 Па и токе в разряде от 60 до 90 А.

Установлено:

1) Устойчивое горение дугового разряда на торце катода происходит при измеряемом токе от 70 до 90 А и более. Горение разряда при токах более 90 А не представляет практический интерес, так как сопровождается осаждением на покрытие капельной фазы.

2) Горение дугового разряда на торце катода происходит при давлении азота в камере от 0,05 до 0,5 Па и более. Горение разряда при давлении азота более 0,5 Па не представляет практического интереса, так как сопровождается осаждением покрытия из нитридов повышенной хрупкости. При давлении азота менее 0,05 Па горение разряда теряет стабильность.

3) Горение на всех режимах сопровождается выходом из плазменного потока микрокапельной фазы с размером капель до 0,1 мм и оседанием ее на дно камеры на расстояниях меньших, чем расстояние до подложки в 300 мм от катода.

Установлен оптимальный режим горения дугового разряда на гафниевом катоде: ток дуги 75 А, давление азота в камере 0,1-0,2 Па и

расстоянии от катода до подложки 355-370 мм, который обеспечивает минимальное осаждение на подложке микрокапельной фазы.

Исследования показали отличия горения дуги на электроде гафния от горения дуги на электроде титана. Так, скорость перемещения дуговых пятен по поверхности электрода из гафния меньше в 2-3 раза при токах 75А и той же напряженности магнитного поля, размеры дуговых пятен в 3-5 раз больше, чем у титана. На нижепредставленном рисунке (рис.3.1) можно наблюдать катоды, где материалы электродов (а) - титан, (б) – гафний.

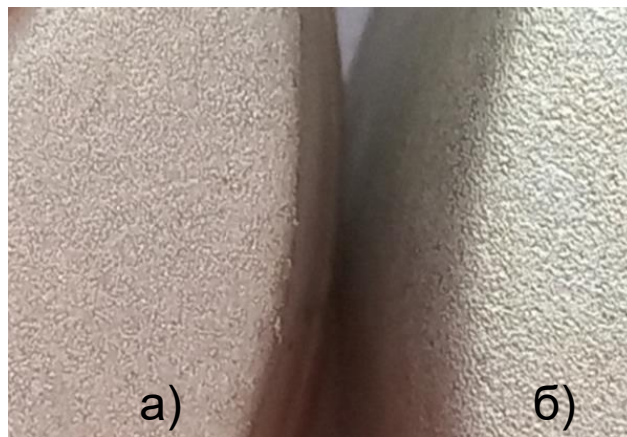


Рисунок 3.1 – Фото эрозии электродов титана (а) и гафния (б),
увеличение x20

Для поддержания устойчивого процесса горения разряда на дуге необходимо испарение катода, материалом которого являются металл гафний. Эродирующий катод охлаждается водой, при этом строение дугового разряда на катоде включает катодные пятна, размер которых варьируется в микрометровом диапазоне, а скорость их перемещения по торцу катода составляет на разных металлах до 100 м/с. Катодные пятна представляют собой области, с плотностью тока от 10^6 до 10^7 А/см², с плотностью энергии, достигающей значений до 10^8 Вт/см², в которые входит участок эмиссии, участок, где находится положительный пространственный заряд – т.е. область падения потенциала, и участок, где происходит ионизация. Участок ярко светится.

3.1.2 Экспериментальные исследования покрытий из нитрида гафния на керамической подложке

Исследования проводили на базовом, оптимальном токе горения дугового разряда на гафнии в 75 А на двух испарителях. Дополнительно устанавливали расстояние подложки от катода в 360 мм, время нанесения покрытия 60 мин и опорное напряжение в 220-250 В. Расположение подложки устанавливали по нормали к оси испарителя, без вращения подложки.

У полученных покрытий нитрида гафния измеряли микротвердость при нагрузке 0,198 Н и производили оценку толщины покрытия на измерительном микроскопе по сколу корундовой керамики. Результаты исследования воздействия давления азота в вакуумной камере на микротвердость нитрида гафния (б) в сравнении с известными результатами измерения микротвердости нитрида титана (а) показаны на рисунке 3.2.

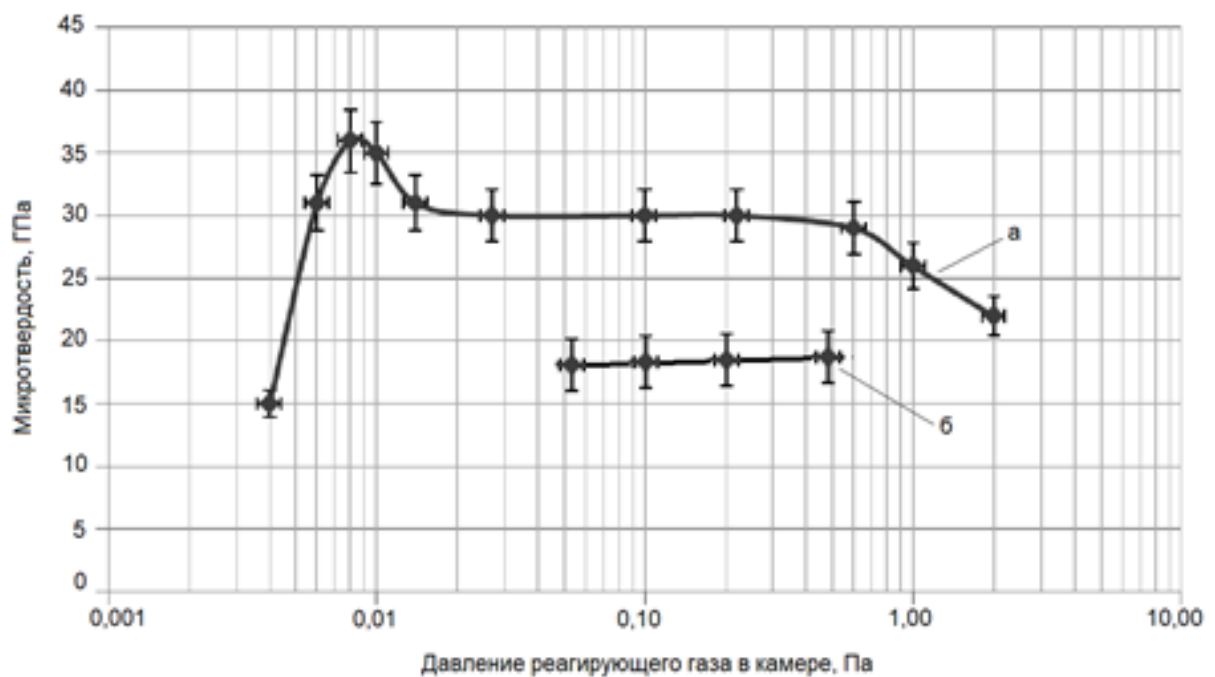


Рисунок 3.2 – Зависимость изменения микротвердости покрытия КИБ нитрида титана (а) при $I=60\text{A}$, $t=60\text{ мин}$, $U=220\text{ V}$, $L=360\text{ mm}$, нитрида гафния (б) при $I=75\text{A}$, $t=60\text{ мин}$, $U=220-250\text{ В}$, $L=360\text{ mm}$, от давления азота в камере

При давлениях 0,05-0,1 Па покрытие было блестящим и имело бледно-желтый цвет. С повышением давления до 0,2-0,5 Па цвет становился соломенно-желтым.

Измерение толщины покрытия на сколе показало величину 1,6-2,3 мкм. Эта толщина позволяет оценивать микротвердость покрытия при нагрузке 0,198 Н. При схожести структуры с нитридом титана и табличных показателей, твердость нитрида гафния должна соответствовать твердости нитрида титана, однако она оказалась ниже. Это объясняется заниженным в 2-4 раза ионным током от опорного напряжения (т.е. количеством ионов) и меньшей кинетической энергией ионов, что понижает температуру конденсации и уменьшает плотность упаковки столбчатых кристаллов покрытия.

Еще одна важная характеристика поверхности материала- шероховатость поверхности. Оценочные результаты по измерению параметра шероховатости, как и ожидалось, показали несколько большие значения, чем 0,02-0,05 мкм у нитрида титана, а именно: $R_a = 0,08-0,09$ мкм. Это связано с повышенным выходом нанокпельной фазы из дугового разряда на гафнии.

В результате исследования покрытия из нитрида гафния установлено:

1) Основные закономерности КИБ для конденсации нитрида гафния, такие как влияние давления на твердость, диапазоны образования нитридов от давления, а также изменение температуры покрытия в зависимости от напряжения опорного, остаются обычными, как нитрида титана. Установлена скорость роста толщины покрытия нитрида гафния. Она находится на уровне от 0,2 до 0,24 нм/с - это скорость конденсации от одного испарителя.

2) Нитрид гафния в виде покрытия имеет микротвердость 15-21 ГПа в интервалах давлений азота от 0,05 до 0,2 Па, тока дуги 2x75 А, опорного напряжения 220-250 В, дистанции 360 мм, что несколько ниже измеренной микротвердости покрытия TiN

3) Поверхностная шероховатость конденсата нитрида гафния R_a составляет 0,08-0,09 мкм в равных условиях и она выше, чем у TiN и поверхность содержит адсорбированную наноккомпоненту.

4) Покрытие нитрида гафния по технологическим и механическим характеристикам пригодно для использования как биомедицинского материала [381].

Учитывая большую энтальпию образования нитрида гафния, можно предвидеть высокую стойкость материалов с этим покрытием к средствам стерилизации в композиционных многослойных покрытиях, устойчивость к жидким средам живого организма, биологическую инертность и нетоксичность в составе имплантатов к тканям живого организма на длительных сроках. К существенным недостаткам технологии КИБ по получению нитрида гафния следует отнести невозможность проведения ионной очистки изделий ионами гафния, необходим дополнительный ионный источник травления. Для этой цели по характеристикам энергии ионов и технической доступности выбираем наиболее изученную технологию очистки поверхности ионами титана с энергией ионов около 0,7 кэВ. Источник входит в состав установки ННВ 6,6.

3.1.3 Расчет области конденсации покрытия в камере ионно-плазменной установки ННВ6,6 И1

Формирование состава и структуры покрытия происходит в процессе взаимодействия металлической плазмы с реагирующим газом азотом в пространстве вакуумной камеры и осаждением покрытия на подложке. Область конденсации покрытия на подложке, архитектура покрытия и геометрические размеры покрытия зависят от условий конденсации и расположения и перемещения подложки относительно плазменного потока.

Проведен расчет границ осаждаемого покрытия, при условии одновременной работы трех электродуговых испарителей. Математически расчет проводили по определенной толщине (высоте) покрытия, конденсируемого на подложке, в совокупности со скоростью процесса осаждения (конденсации), при этом подложка закреплена на вращающемся столике.

Та область, которая определяет выход плазменного потока и, соответственно, осаждения слоев, - цилиндрической формы и из-за геометрии испарителя равна углу 2β конуса течения плазмы. В соответствии с косинусоидальным законом [382], и пространственного угла β , который образуется по распылению от оси плазмоведа, скорость осаждения нитридного покрытия и его толщина уменьшаются на подложке на поверхности площадки конденсации. На рисунках 3.3 а и б и 3.4 показано расположение испарителей по вертикали и по горизонтали относительно подложки.

Скорость конденсации вычисляется в соответствии с (3.1):

$$V = V_0 \cdot k', \quad (3.1)$$

$$k' = \frac{R^4}{(R^2 + h^2)^2} \frac{R^2(R \cos \beta - r)(R - r \cos \beta)}{(R^2 + r^2 - 2Rr \cos \beta)^2}, \quad (3.2)$$

где V_0 – экспериментальная скорость роста по оси испарителя, k' – коэффициент скорости роста при отклонении плазмы от оси на угол β

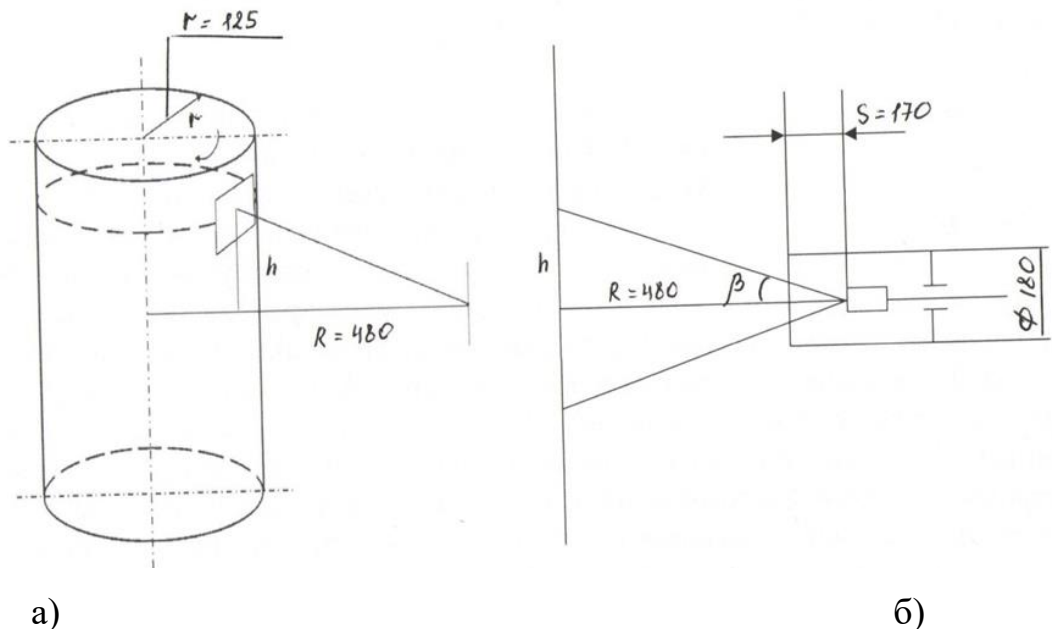


Рисунок 3.3 – Основные параметры (размерные) и ориентация вращателя с подложкой и дуговых испарителей (а); форма и расположение дугового испарителя (б), при R – дистанция от катода до оси вращателя, β – половина телесного угла распыления металлической плазменной фазы, h – половина высоты ленточки от покрытия, r – радиус цилиндра-подложкодержателя, Φ – диаметр плазмоведа испарителя, S – расстояние от катода до края плазмоведа

Проведено определение V_0 экспериментальным путем – начальной скорости конденсации покрытия. Эксперимент проводился при неподвижной подложке, изготовленной из поликорунда. На микроскопе КЛСМ, описанном в главе 2, проведено измерение толщины сконденсированного из нитрида титана и гафния покрытия. Полученные размеры были соотнесены с временным диапазоном процесса формирования покрытия. Важным условием эксперимента была неподвижность образца (отсутствие вращения).

Скорость осаждения многослойного покрытия рассчитывали по результатам измеренной скорости V_0 и времени конденсации многослойного покрытия. Полученные результаты скорости осаждения многослойного покрытия находятся в диапазоне от 2,58 мкм/час до 2,88 мкм/час.

Граничные параметры для двух дуговых испарителей: $R=480$ мм, $n=2,5$ об/мин, $\varphi=180$ мм, $S=170$ мм, $r=125$ мм, $t=24$ с. Для расчетов принято $\beta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$, тогда $k'0^\circ=1,83$; $k'15^\circ=1,45$; $k'30^\circ=0,7$; $k'45^\circ=0,19$.

В зависимости от угла распыления плазменного потока, при меньшей границе доверительного интервала $V_{0\min}= 2,58$ мкм/час, расчетная скорость процесса роста равна на углах отклонения потока плазмы от оси испарителя:

$$V_{0^\circ}=5,10 \text{ мкм/час,}$$

$$V_{15^\circ}=4,06 \text{ мкм/час,}$$

$$V_{30^\circ}=1,96 \text{ мкм/час.}$$

При таких скоростях увеличения толщины покрытия, она будет находиться в границах большего и меньшего значения доверительного интервала:

$$35 \text{ нм,}$$

$$27 \text{ нм,}$$

$$13 \text{ нм.}$$

Если угол распыления плазмы $> 60^\circ$, то ожидается уменьшение $V_{\text{конд}}$ в 2 раза от величины скорости конденсации по оси испарителя, поскольку количество распыляемого металла будет прежним, а площадь увеличится. Весь процесс конденсации и расположение цилиндра подложки имеет

ограничения телесным углом $\pm 30^\circ$ от оси ионного испарителя. Если допустить снижение толщины покрытия в два раза, то ширина (высота) области конденсации не должна превышать более 550 мм [383].

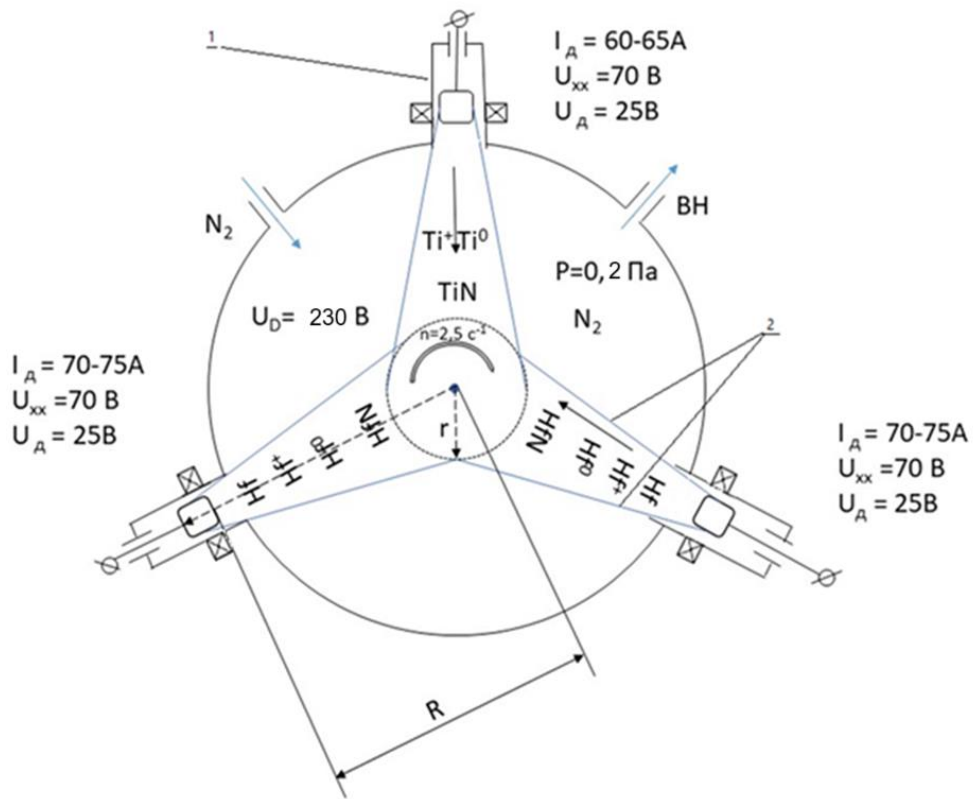


Рисунок 3.4 – Схема формирования покрытия от трех испарителей и обозначения по геометрическим размерам подложки в камере, где R – расстояние от катода до центра вращения у камеры, r – диаметр цилиндра подложкодержателя, I_d – ток дуги испарителя, U_{xx} – напряжение холостого хода источника дуги, U_d – падение напряжения на дуге, U_0 – напряжение на подложкодержателе, P – давление азота

На рисунке 3.5 приведена фотография примерного размещения на подвесках медицинских имплантатов в вакуумной камере ионно-плазменной установки. Слева виден срез испарителя и катод из распыляемого материала – гафния. Справа видна решетка – жалюзи входа вакуумной откачки и отверстие датчика давления.

С целью получения и изучения новых свойств многослойного покрытия, необходимо создание условий получения покрытия, сформированного

многослойным, из конденсированных по очередности слоев TiN и HfN, с толщиной каждого слоя 14-25 нм и толщиной конденсированного покрытия в от 2 до 5 мкм. Причем получение покрытия должно проводиться с условием получения внешнего покрытия из HfN, с нанокристаллитами на поверхности и в слое. В зоне контакта слоев нитридов установлено присутствие кристаллическая фаза замещения составом TiHfN_2 и с содержанием химических элементов в покрытии по массе: титана 10-12%, гафния 80-81%, азота 7-10%.

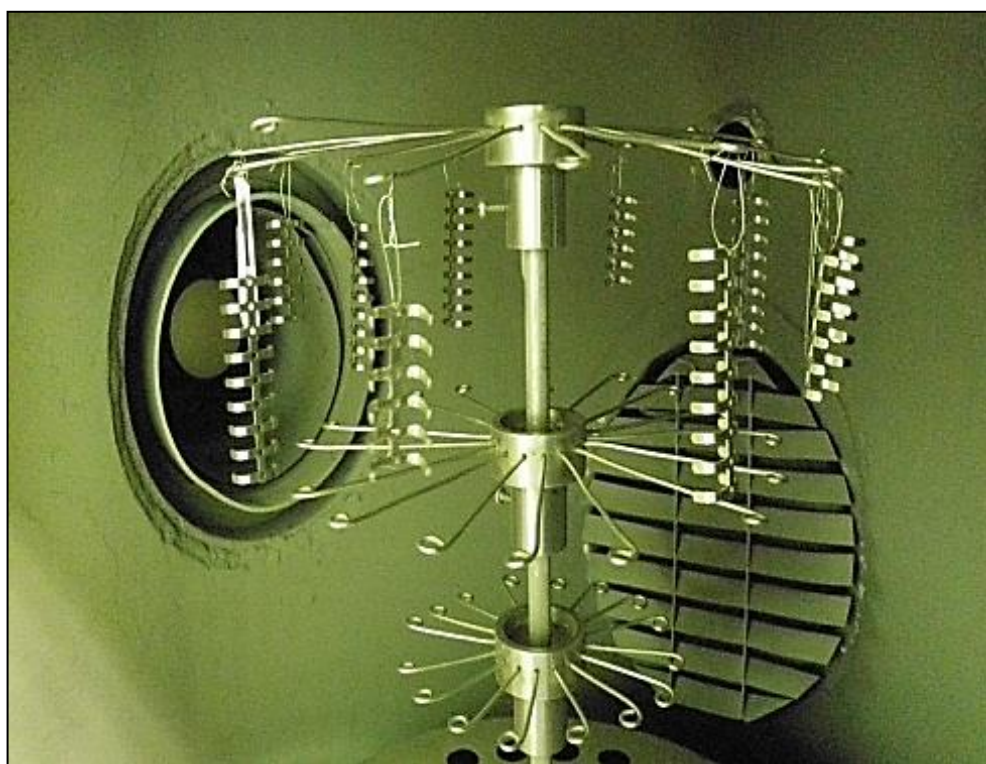


Рисунок 3.5 – Пример расположения изделий на подвеске внутри вакуумной камеры

В результате проведенных исследований установлены условия для осаждения такого покрытия многослойным:

- 1) Для изготовления катодов дуговых испарителей (1 или двух), которые будут формировать ионную и нейтральную паровую фазы, должен применяться металлический гафний, как обладающий очень высокой температурой кипения. Ионная, паровая и нанокпельная фазы гафния

образуют на подложке нанослой нитрида гафния толщиной 14-25 нм и он относится к общей структуре покрытия.

2) В качестве материала, из которого будет изготовлен 1 катод, должен использоваться титан. При расстоянии от катода до подложки до 550 мм конденсации паров титана из плазменного потока не происходит [384] и плазменная, ионная, паровая фазы достигают поверхности изделия в вакууме и образуют тонкий нанослой нитрида титана в общей структуре покрытия. Толщина слоя зависит от режимов конденсации.

3) Ионная составляющая титанового катода используется для очистки (травления) поверхности изделий, так как энергия ионов составляет в этом случае около 0,7 кэВ. Подогрев покрытия в процессе конденсации производится ионами титана с энергией 10-100 эВ.

4) Формирование строго определенной нанотолщины слоев покрытия осуществляют за счет нормированного по времени пребывания поверхности изделия в зоне распыления дугового испарителя титана и гафния, посредством перемещения изделия внутри камеры от одного испарителя к другому. Толщина нанослоев в покрытии также зависит от производительности испарителя по плазме, которая в свою очередь значительно зависит от тока дугового разряда испарителя.

5) Синтез состава TiHfN_2 фазы замещения между слоями TiN и HfN протекает при окончании формирования слоя покрытия из TiN и в начале формирования HfN . Эта фаза замещения является скрепляющей между нанослоями [29], что способствует повышению твердости и стойкости всего многослойного наноструктурированного покрытия. Толщина слоя замещения составляет оценочно около 1 нм и точно менее 4 нм.

6) Формирование верхнего (наружного) слоя покрытия из нитрида гафния толщиной 40 нм осуществляют отключением электродугового испарителя титана в рассчитанное время достижения общей толщины покрытия, до окончания процесса конденсации, а толщину всего покрытия 2-

5 мкм задают временем одновременной работы титанового и гафниевых испарителей и током у дуговых испарителей титана и гафния.

3.2 Формирование многослойных покрытий из нитридов гафния и титана и механизм конденсации

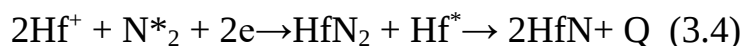
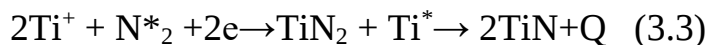
Многослойные покрытия по функциональным характеристикам превосходят однослойные. Такие покрытия состоят обычно из трех слоев. Адгезионный слой обеспечивает сцепление с подложкой. Функциональный слой обеспечивает основную функцию покрытия. Наружный слой придает покрытию декоративный, товарный, коммерческий вид. С уменьшением толщины слоев покрытия до наноразмерных величин, прочностные характеристики покрытия повышаются, что связано с соотношением Холла-Петча. Максимальные прочностные свойства достигаются при размере структурных элементов (толщине слоев) 7-20 нм [385].

Экспериментально исследовали получение многослойных покрытий из нитридов титана и гафния на керамической подложке. Покрытия получены, используя разработанные базовые режимы конденсации нитрида гафния $I=75\text{A}$, $t=60\text{ мин}$, $U=230\text{ В}$, $L=360\text{ мм}$, $P=0,2\text{ Па}$ и режимы конденсации нитрида титана [474] в одном процессе $I=60\text{A}$, $t=60\text{мин}$, $U=230\text{ В}$, $L=360\text{ мм}$, $P=0,2\text{ Па}$.

Для получения чередующихся слоев нитридов на подложке, ее перемещали циклически от гафниевых испарителей к титановому, включив устройство вращения с частотой 0,033 Гц (2,0-2,4 об/мин⁻¹.) Для увеличения скорости роста гафниевых покрытий, использовали параллельно два гафниевых испарителя. Очистку ионной бомбардировкой проводили только для металлических подложек, а на керамической подложке не производили, т.к. адгезия в данном случае не имела решающего значения. Проводили конденсацию титана для получения электропроводности.

Формирование композиционного покрытия происходит с образования в металлической плазме дуговых разрядов ионов гафния и титана. Из [386] следует, что ионная составляющая в дуговой плазме низкого давления достигает 80-90%.

Поскольку $P_N = 0,2$ Па в вакуумной камере, то это приводит к тому, что в условиях бесстолкновительного режима ионные кластеры, ионы и нейтральные атомы металла в плазме перемещаются к подложке. Подложка отрицательно заряжена. В результате такого перемещения образуется покрытие. Некоторые современные исследования [387] не исключают образование в плазме бинарных и более сложных тройных кластерных систем металлов и неметаллов с зарядами. Замеры связей таких кластерных систем Ti_2 и Ti_3 показали энергию их связей в 1-3 эВ [388]. Энтальпия образования химических соединений стехиометрического состава нитридов несколько выше и составляет не менее 88 ккал/моль [389]. Из-за высокой температуры парообразования и кипения металла гафния, которая составляет 5400 °С, конденсация паров гафния начинается сразу после образования металлического пара в зоне электрической дуги. Кластерные структуры и капли гафния двигаются в сторону подложки за счет напора потока плазмы от течения газа и слабых электростатических сил взаимодействия вместе с нейтральными и ионными компонентами. Для образования капель наноразмерного конденсата расстояния от дугового разряда на электроде Hf не превышают 300 мм, и составляют более 550 мм для электрода Ti [390]. В случае $T > 700 - 800$ °С происходит интенсивное поглощение азота этими металлами с искажением кристаллической решетки металла. Гранецентрированная структура куба (ГЦК) металлов с избытком неметалла достраивается до кристаллической структуры равновесного стехиометрического молекулярного состава нитрида при молярном соотношении химических элементов в кристалле до 50/50. Достраивание ГЦК структуры нитрида происходит атомами металла. Химическую реакцию образования нитридов можно представить реакциями:



Наноразмерные капли Hf вступят во взаимодействие с возбужденными молекулами N_2^* , в результате чего образуется химически стабильное соединение – HfN в потоке плазмы. Образуются неполные нитриды. Открытая термодинамическая система с подводом энергии электрического поля для подложки с потенциалом 200-250 В ускоряет завершение плазмохимических реакций.

В титановом испарителе в вакуумной камере происходит формирование потока плазмы титана. На расстояниях от катода в 360 мм, где происходит формирование покрытия, плазма титана не содержит наноконпоненты, т.к. $T_{\text{конд. титана}}$ из пара почти на 2000 градусов меньше $T_{\text{конд паров гафния}}$. Конденсация титановой паро-плазмы не успевает произойти до столкновения с подложкой на дистанции 360 мм, в следствие чего ее ионы рекомбинируют на подложке, а также отдают кинетическую энергию движения и формируют слои из TiN. На поверхности подложки начинается последовательный многостадийный рост столбчатых (колонновидных) кристаллов с чередующимися слоями (наноразмерными) нитридов титана и гафния, которые соединены на границах соприкосновения структурами замещения в кристаллах нитридов с общей формулой TiHfN_2 . Средняя $V_{\text{рост}}$ нитридгафниевого слоя покрытия от двух испарителей составляет 0,44 нм/с, а нитридтитанового слоя покрытия составляет 1,25 нм/с.

3.3 Экспериментальные исследования характеристик биомедицинских материалов на основе натуральной кожи с многослойными покрытиями

Объемно-пористая структура и коллагеновая основа натуральной кожи делают ее чрезвычайно чувствительной к характеристикам обработки, поскольку белковый компонент имеет температуру сваривания от 60 °С, в

дубленом виде – в диапазоне 85 – 110 °С. Разогрев атмосферы вакуумной камеры до этих температур запустит процесс конформационных изменений, что сделает невозможным дальнейшее использование белкового материала. Также, наличие связанной воды в объемно-пористом материале производит эффект вакуумной сушки, удалив связанную и свободную воду из пор натуральной кожи, что приведет к потере пористости и гигроскопичности.

Для нанесения покрытий использовалась готовая кожа хромового дубления из овчины по стандарту ГОСТ 3674-74. Основные характеристики кожи указаны в главе 2.

Используя программу Statistica, проведен расчет теоретически оптимальных параметров нанесения многослойного наноструктурированного покрытия на натуральную кожу. Процесс оптимизации выполнен методом трехфакторного анализа. Для этого использовались три независимые переменные, такие как ток электродуговых испарителей, время процесса конденсации и опорное напряжение, а в качестве функции отклика применялся параметр температуры сваривания.

В соответствии с установленными оптимумами проведено нанесение покрытий из нитридов титана и гафния на кожевенный материал в режимах, представленных в таблице Приложения Д.

Полученные образцы исследованы - определены температура сваривания, проведена оценка парообменных показателей – гигроскопичности и влагоотдачи, результаты проиллюстрированы графиками на рисунках 3.6 и 3.7.

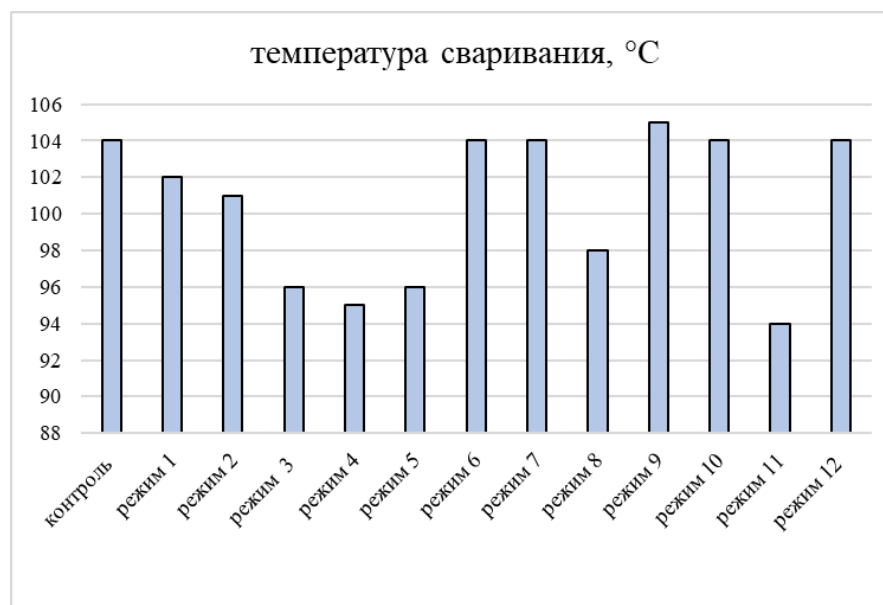


Рисунок 3.6 – Температура сваривания образцов

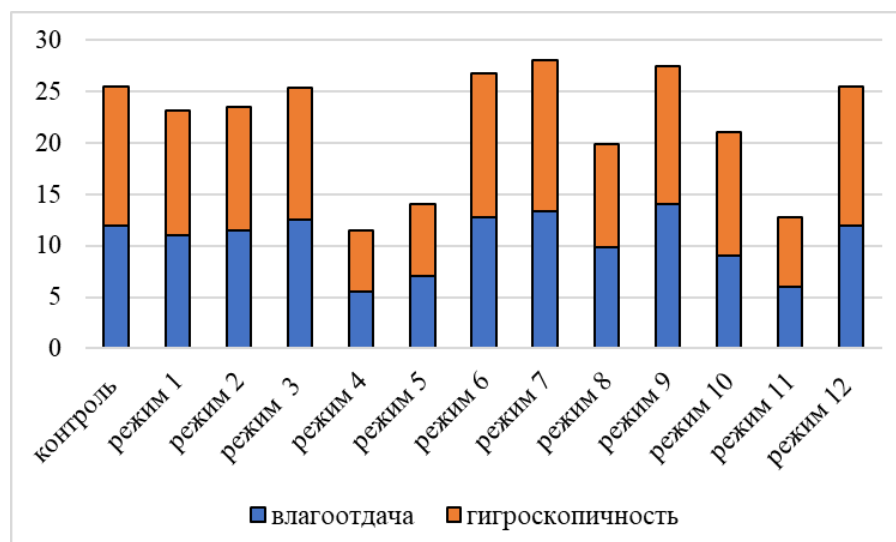


Рисунок 3.7 – Динамика гигроскопичности и влагоотдачи при варьировании параметров установки

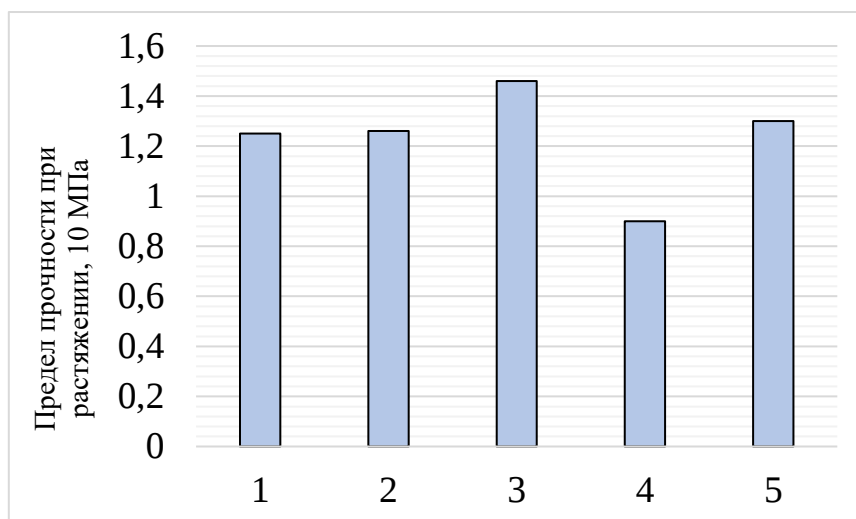
Данные исследований говорят о том, что формирование многослойных покрытий на натуральной коже методом КИБ в целом снижает показатели гигроскопичности и влагоотдачи. Так при процессе нанесения покрытия 30 минут эти показатели снижаются вдвое. Это объясняется тем, что продолжительный процесс нанесения покрытия напрямую влияет на толщину формируемого многослойного нанокompозита, нарушается объемно-пористая система, покрытие на поверхности кожи формирует сплошной слой.

Однако, ряд режимов, в первую очередь со сниженными опорным напряжением и временем нанесения может рассматриваться как перспективный. Так, режим 7, со временем нанесения покрытия 10 минут и отключенном опорном напряжении ($U=0$ В), дал наилучшие показатели исследуемых параметров.

Установлено, что при нанесении многослойных покрытий КИБ на поверхность натурального коллагенсодержащего материала ряд его характеристик изменяется. Происходит снижение показателей гигроскопичности, влагоотдачи, несколько снижается температура сваривания коллагенсодержащего материала и прочность.

Для компенсации проводится предварительная обработка коллагенсодержащего материала в ВЧЕ разряде. Параметры высокочастотной плазменной обработки натуральной кожи, повышающие ее гидрофильные свойства, следующие: плазмообразующий газ - аргон, мощность, $W_p=1,2$ кВт, расход газа, $G, 0,04$ г/с, давление, $P=26,6$ Па, время обработки – 5 мин, частота, $f=13,56$ МГц. [282, 391-393]. После модификации нанесено покрытие из нитридов титана и гафния методом КИБ в режимах, выбранных в результате оптимизации. Они представлены в таблице приложения Д.

Проведена оценка прочностных характеристик натуральной кожи с покрытием, и дана сравнительная оценка контрольных, стандартных и экспериментальных образцов (рисунок 3.8).



1 – ГОСТ 3674, 2 – контроль, 3 – ВЧЕ модификация, 4 – покрытие КИБ, 5 – покрытие КИБ на модифицированной в ВЧЕ-разряде поверхности натуральной кожи

Рисунок 3.8 – Изменение прочностных характеристик в зависимости от модификации поверхности

Модификация в высокочастотной плазме усиливает прочностные характеристики. Это происходит из-за упорядочения структуры дермы и упрочнения межпучковых связей. На рисунке 3.9 представлены два показателя качества натуральной кожи и их изменение в зависимости от времени плазменной модификации в гидрофильном режиме. Линией на графике представлено содержание влаги, столбчатой диаграммой – температура сваривания.

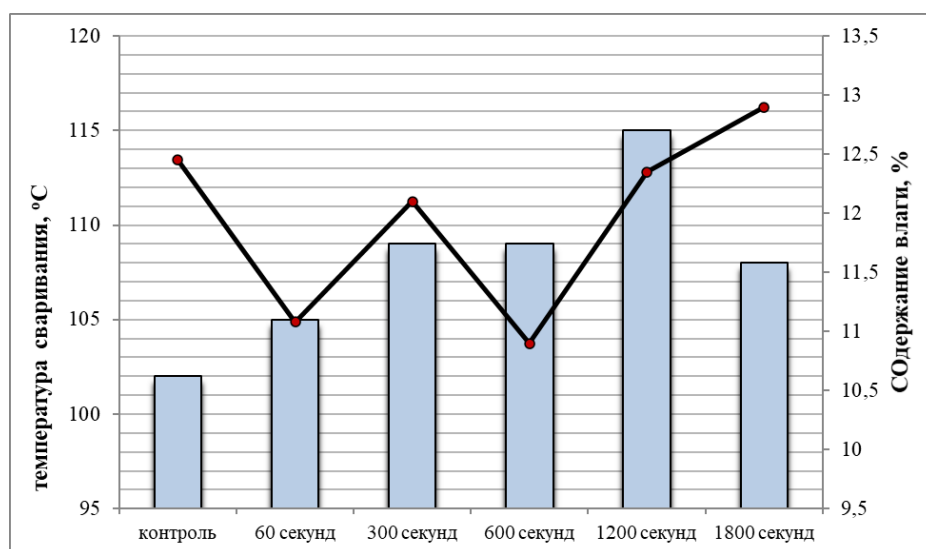


Рисунок 3.9 – Сравнительный значения влагосодержания и температуры сваривания кожи после плазменной обработки

Плазменная обработка повышает температуру сваривания и мало влияет на влагосодержание. Оценка изменения пористости кожи с покрытием после ВЧЕмодификации представлена на рисунке 3.10.

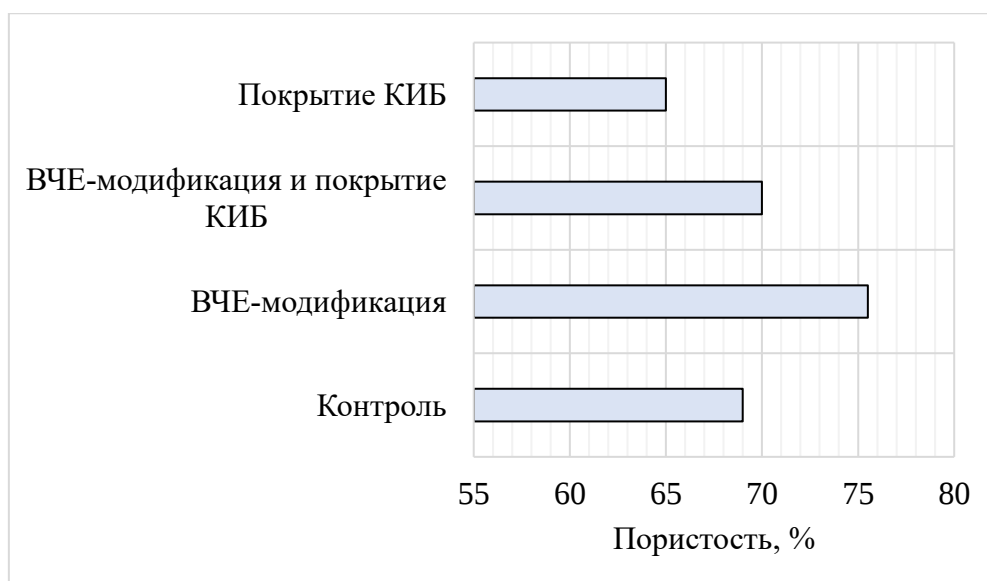


Рисунок 3.10 - Изменение пористости кожевенного образца от вида плазменной модификации

Пористость кожи уменьшается при нанесении покрытия и повышается после плазменной обработки. Это связано со структурированием коллагена. На рисунке 3.11 представлена гистограмма распределения химических веществ в натуральной коже до и после модификации ВЧЕ плазмой.



Рисунок 3.11 – Состав летучих компонентов и окиси хрома в кожаных образцах после ВЧ плазменной обработки

Видно, что модификация коллагенсодержащих образцов в потоке низкоэнергетических ионов не влияет на химический состав кожаного материала. Об этом можно судить по значениям массовых долей влаги, хрома и веществ, которые экстрагируют органическими растворителями.

Для установления изменения в наноструктуре коллагенсодержащей подложки проведены исследования на рентгеновскую дифракцию структуры натуральной кожи, модифицированной в ВЧЕ-разряде и с покрытием на поверхности. Дифрактограмма представлена на рисунке 3.12.

Дифрактограммы образцов с многослойным нитридным покрытием и с покрытием после ВЧЕ плазменной обработки по форме кривой мало отличимы от исходного состояния материала.

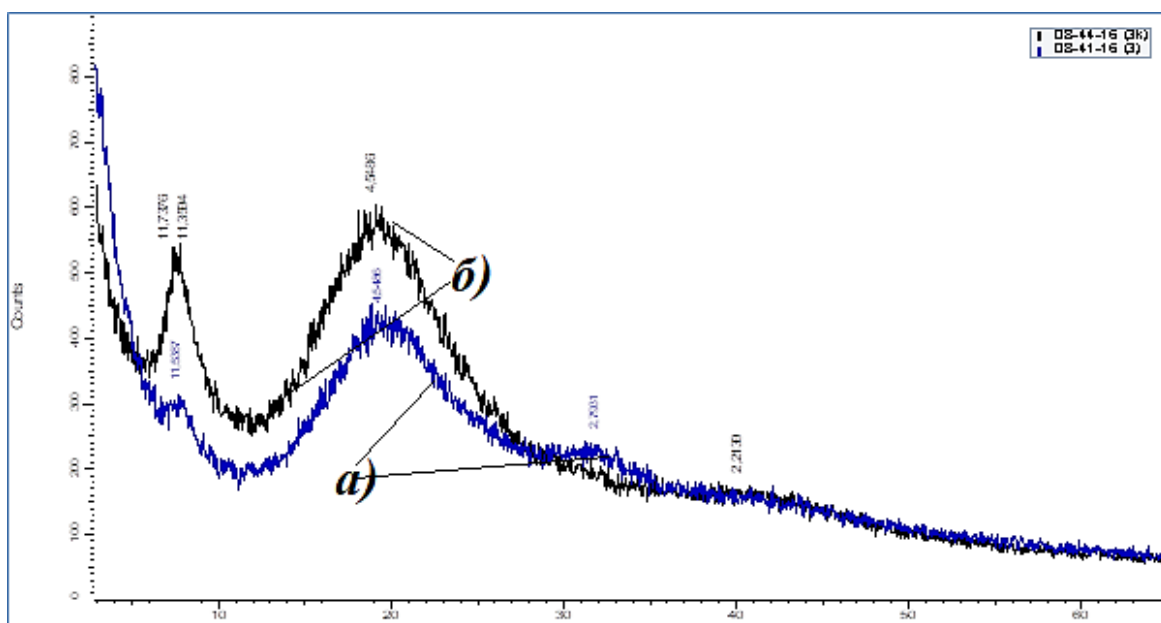
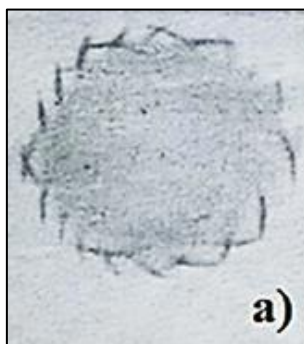


Рисунок 3.12 – Сравнительная дифрактограмма образцов контроль (синий, а) и образцов с ВЧЕ плазменной модификацией (черный, б)

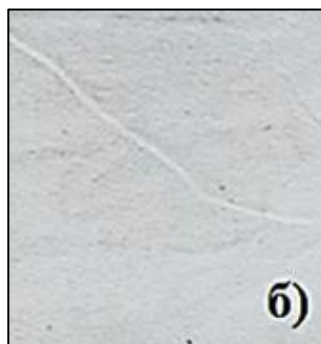
Фибрилловые коллагеновые волокна демонстрируют пики дифракции $2\theta = 7.8^\circ$ (1,2 нм), 21.8° и 31.1° . При этом пик в 7.8° показывает дистанцию, на которой находятся молекулярные цепи α -спирали, а широкий рефлекс, выражающийся в виде размытого максимума в 21.8° (0,45 нм) демонстрирует аморфное рассеяние излучения из-за неупорядоченности расположения коллагеновых волокон. Максимум малой интенсивности в 31.1° (0,29 нм) соответствует периодам между аминокислотными остатками белка вдоль коллагеновых молекул тройных спиралей, т.е. расстоянию между витками в α -спирали структуры. Расстояние между молекулами поперечной упаковки, т.е. между гидратированными молекулами коллагена, может колебаться в сторону увеличения до 1,55 нм, после насыщения водой при обработке натуральной кожи в техпроцессе, при этом процесс дегидратации приводит к снижению его до 1,2 нм. У кожевенных материалов с покрытием из нитридов титана и гафния наблюдается дифракционный заметный максимум в области $24 \text{ \AA}$ (2,4 нм). Предполагается, что это может быть связано с образованием упорядоченной периодической структуры.

Дифференциально-термический анализ образцов с покрытием, представленный в Приложении Е, показал сохранение термических эффектов структуры кожи при наличии покрытия. Судя по дифрактограммам и термограммам, структура коллагенсодержащего материала практически неизменна и не искажена ВЧ плазменной модификации и покрытием.

Для оценки стойкости биомедицинского кожаного материала с покрытием к механическому внешнему воздействию, проведено исследование его устойчивости к сухому трению. Исследовали образцы кожи с покрытием из нитридов титана и гафния (а), образцы кожи, обработанные в ВЧЕ-разряде с покрытием (б) и образцы кожи, обработанные в ВЧЕ-разряде с покрытием после хранения в нормальных условиях в течение 6 месяцев (в) (рис.3.13). После проведения исследования, белую хлопчатобумажную ткань со следами сравнивали визуально со шкалой серого тона, присваивая каждому образцу баллы.



натуральная кожа
с покрытием (Ti+Hf)N



натуральная кожа,
обработанная в ВЧЕ - разряде
и с покрытием (Ti+Hf)N



натуральная кожа,
обработанная в ВЧЕ -
разряде и с покрытием
(Ti+Hf)N после хранения
6 месяцев

Рисунок 3.13 – Результат исследования устойчивости к сухому трению

Образцу «а» присвоено 5 баллов, образцу б – 1 балл, образцу в – 3 балла по шкале серого. По результатам построен график (рис.3.14).

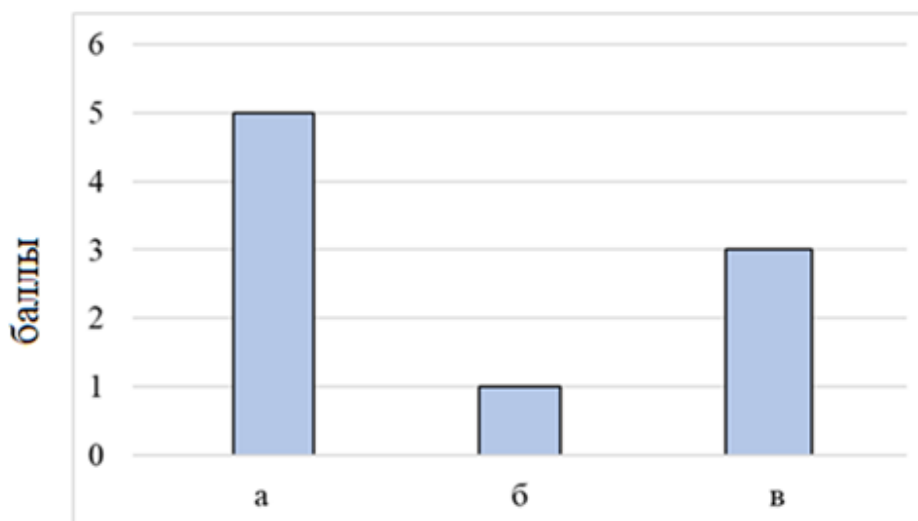


Рисунок 3.14 – Устойчивость кожевого материала к трению, выраженная в баллах, где а – образец натуральной кожи с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния, б – образец кожи, перед нанесением покрытия обработанный в ВЧЕ плазме пониженного давления, в – тот же образец после 6 месяцев хранения

ВЧ емкостная плазменная модификация поверхности позволяет наноструктурированному покрытию прочно закрепиться на поверхности кожи, не осыпаясь. Это связано с разволокнением материала, попаданием наноразмерных чешуек внутрь волокон коллагена, а также с появлением дополнительных химических связей, удерживающих покрытие, в основном закрепляющееся за счет сил Ван-дер-Ваальса. Многослойное покрытие достаточно глубоко входит в развитую поверхность натуральной кожи. Микрофотографии на рисунках 3.15 срезов кожи с покрытиями показали, что покрытие равномерно распределяется по открытым порам и микронеровностям приповерхностного слоя кожи.

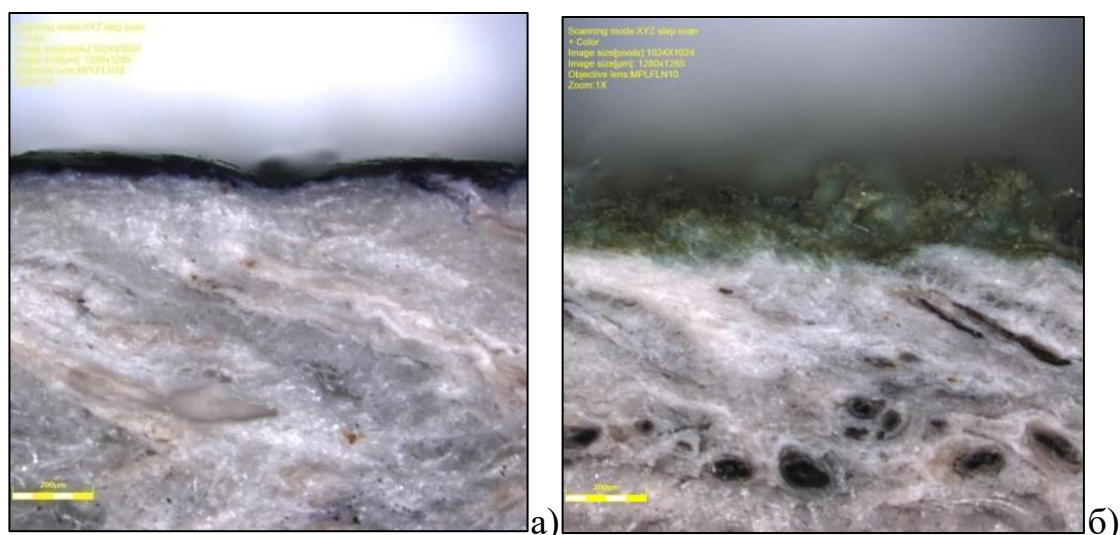


Рисунок 3.15 – Микрофотографии срезов а) натуральная кожа с покрытием; б) натуральная кожа с ВЧЕ-плазменной обработкой и покрытием, увеличение 500 крат

По фотографиям видно, что обработка в ВЧЕ разряде кожи не приводит к визуальному уплотнению волокон. Так же видно, что покрытие ровно ложится и не имеет видимой шероховатости.

Исследования кожи методом ИК-спектроскопии представлены в таблице 3.1 и на рисунке 3.16.

Таблица 3.1 – Экспериментальные результаты ИК-спектроскопии

Колебательный спектр, МГц	Расшифровка
1600	двойная связь
1650	ароматические кольца
2900	CH ₂ -группа
3625 – 3635	спиртовая группа

Анализ ИК-спектров кожи, как контрольных, так и с покрытием и образцов с ВЧЕ – плазменной модификацией и последующим нанесением покрытия, показывает, что наличие покрытий и ВЧ обработка не приводят к появлению изменений в структуре-составе кожи. ИК-спектры различных

после этих обработок практически идентичны, а спектр кожи с покрытием и ВЧЕ плазменной обработкой представлен на рисунке 3.16.

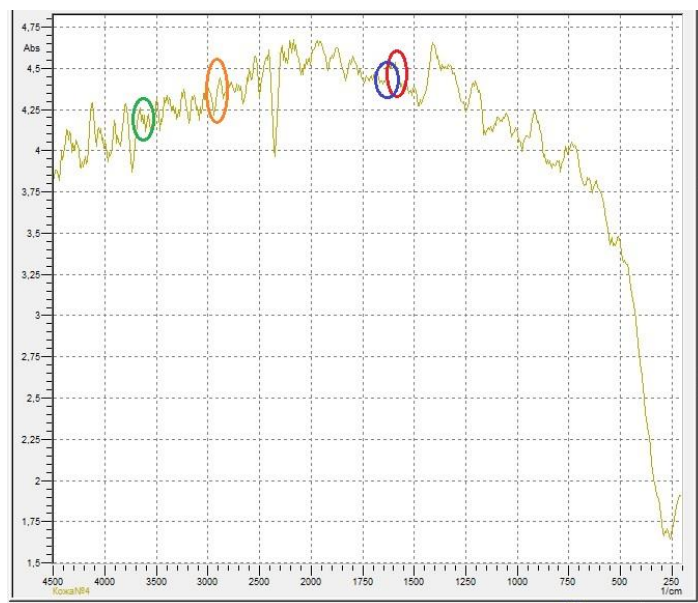


Рисунок 3.16 – ИК-спектр образца кожи с предварительной обработкой в ВЧЕ разряде и многослойным гафниево-титановым нитридным покрытием на поверхности

Исследовали влияние режимов конденсации на структуру покрытия. При конденсации покрытия на кожу с опорным напряжением 80 В в течение 15 минут, покрытие получается сплошным, толщиной 1-2 мкм с крупной капельной фазой на поверхности в виде шариков диаметром от 0,5 до 2 мкм, что установлено по снимку СЭМ во вторичных электронах. Уменьшение опорного напряжения до 0 В и прерывание потока низкоэнергетических ионов способствует росту на поверхности нитевидных структур длиной до 5-6 мкм и диаметром «вискеров» меньше 0,5 мкм, как показано на рисунке 3.17.

Под действием ионных потоков «вискеры» прижимаются к поверхности покрытия, зарастают нитридной фазой и образуют сплошное паронепроницаемое покрытие. Режим нанесения покрытия периодический, без ионного травления и не может быть рекомендован для биомедицинского применения.

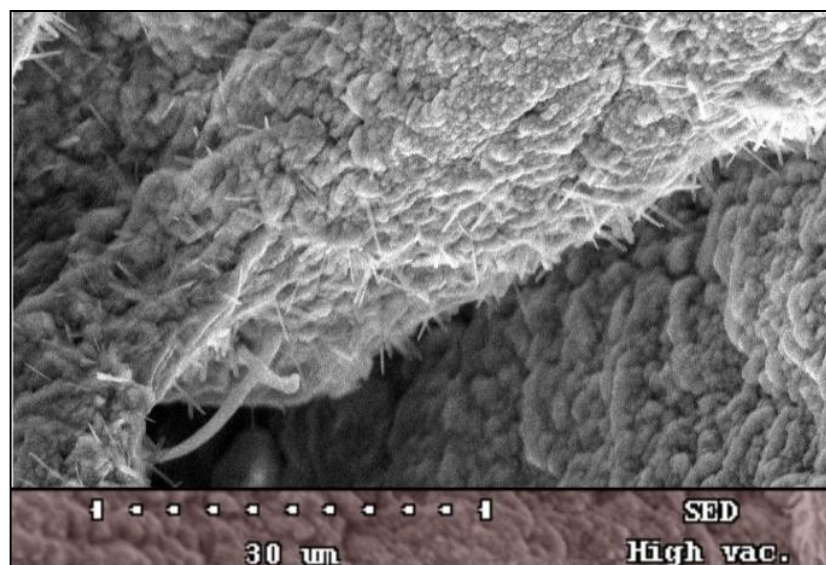


Рисунок 3.17 – Верхний слой покрытия из нитридов на коже с нитевидными кристаллами нитридов-«вискерами», СЭМ, увеличение 3000 крат

Для кожаного биомедицинского материала отработали специальный режим нанесения покрытия, который направлен на формирование воздухопроницаемой структуры, состоящей из подвижных фрагментов покрытия не связанных друг с другом и прикрепленных к подложке-коллагеновому материалу. На рисунках 3.18 и 3.19 представлена структура такого покрытия при разных увеличениях.

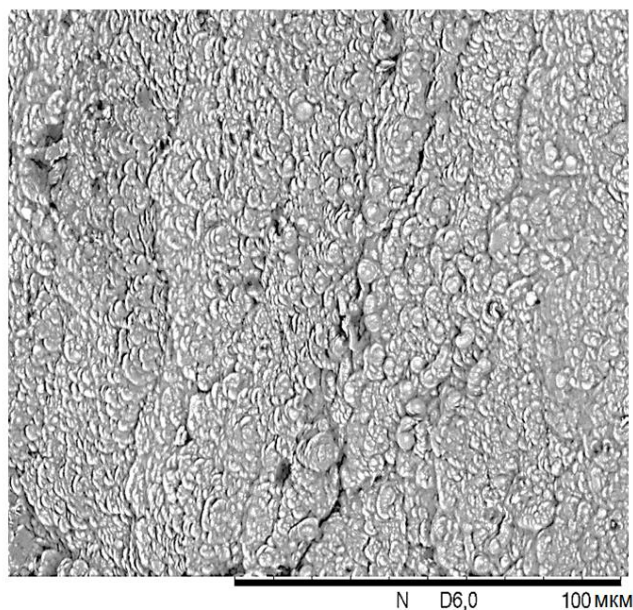


Рисунок 3.18 – Поверхность кожаного материала с покрытием, увеличение 550 крат

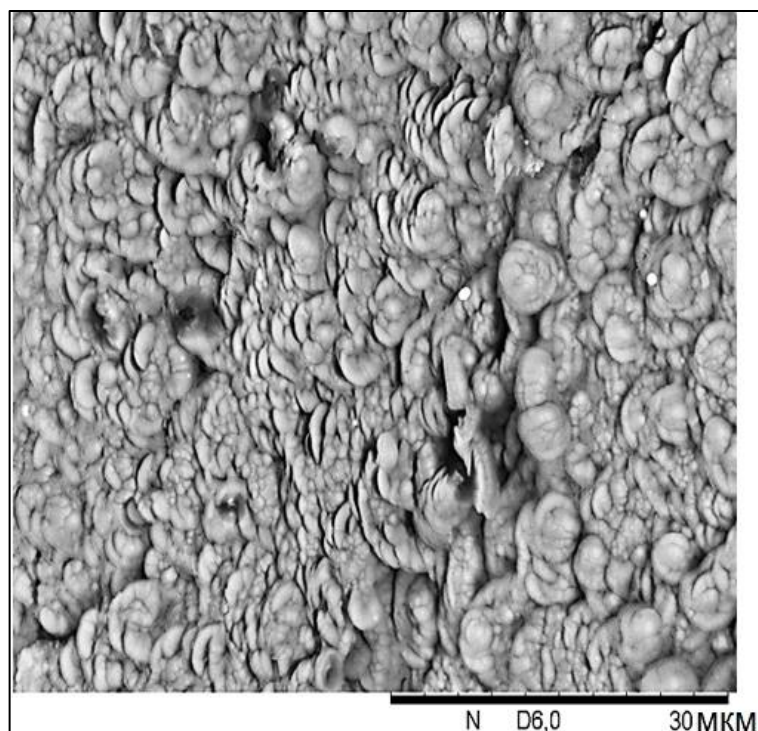


Рисунок 3.19 - Поверхность покрытия, состоящего из подвижных не связанных друг с другом фрагментов нитридов на кожевном материале при увеличении 1300 крат

Формирование структуры гафниево-титанового нитридного покрытия происходит при величине опорного напряжения 60-80 В, без использования ионного травления и периодическом режиме конденсации покрытия, в режиме включения дуговых испарителей в режиме – 30 с включено – 30 с отключено. Использование такого режима позволяет восстанавливать значение вакуума (P_N) на уровне 0,1-0,5 Па за счет высоковакуумной откачки. Общее время конденсации покрытия составляет 400 секунд, что позволяет получить покрытие толщиной 0,7-0,9 мкм с фрагментами нитридов, прикрепленных к подложке – коллагеновому материалу и не связанными жестко друг с другом. Микрофотография СЭМ среза такого покрытия с коллагеновой основой приведена на рисунке 3.20.

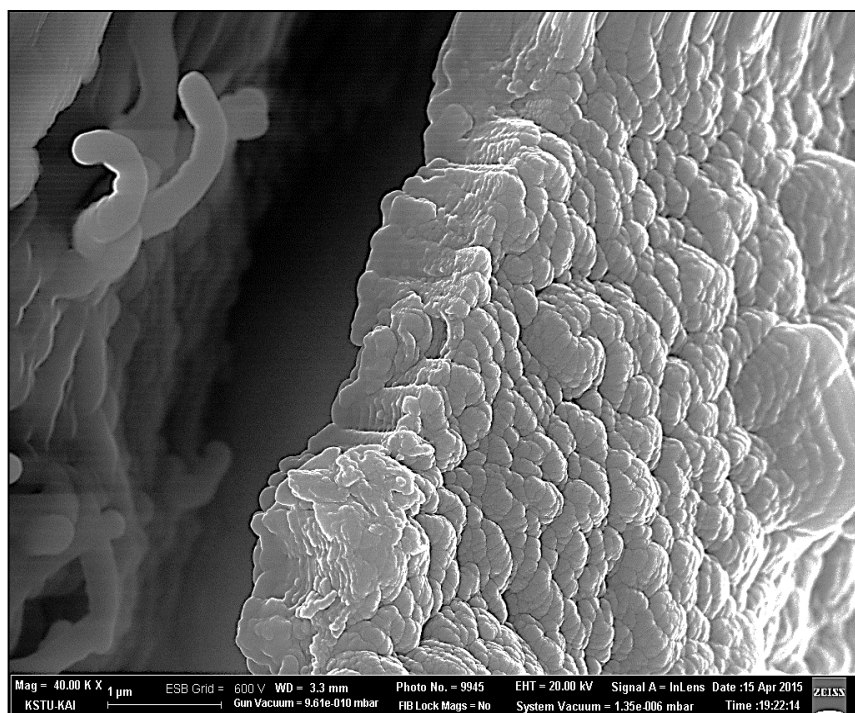


Рисунок 3.20 – Визуализация многослойного покрытия на коже, увеличение 40000 крат. Нитридные фрагменты не связаны друг с другом и подвижны друг относительно друга и закреплены на подложке.

Элементный состав проникаемого покрытия на коже исследовали энергодисперсионным анализом и спектр приведен на рисунке 3.21.

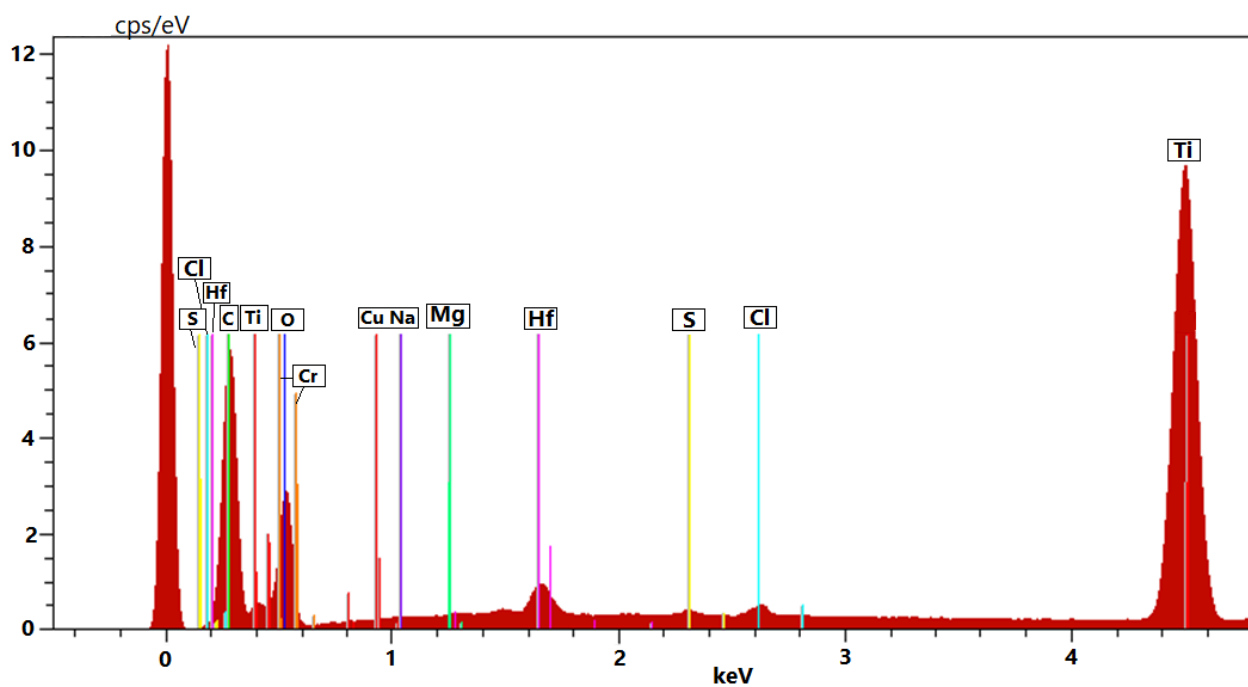


Рисунок 3.21 – Спектр состава элементов проникаемого покрытия на подложке кожаного биомедицинского материала

Состав кожевенного материала по ЭД спектру отличается большим многообразием химических элементов и прежде всего наличием хрома из дубителя и магния, алюминия, хлора и кальция из остатков промывок и технологических добавок в количествах 2-3 %. Из химических элементов покрытия в составе выделяется гафний, титан, кислород и азот, который при ЭД анализе по энергетическим параметрам возбуждения находится плотно между углеродом и кислородом и затеняется ими. Кислород, находясь в значительном составе кожи, вытесняет азот из нитридных соединений, благодаря большей энтальпии образования оксида, чем нитрида. Образуются оксинитриды титана и гафния. Среднестатистический состав многослойного покрытия на коже показал соотношение в % по массе элементов в покрытии: Hf - 2,98; Ti - 41,98 ; N – 12,24 ; O – 16,57. Зафиксированное анализом содержание кислорода и азота включает его содержание в верхнем слое подложки.

Результаты исследований кожевенных биомедицинских материалов с покрытием КИБ и высокочастотной плазменной обработкой позволили объединить все характеристики и создать на их основе паспорт кожевенного биомедицинского материала для стелечных и протезных изделий на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе HfN и TiN, который представлен в таблице 3.2.

Кожевенный биомедицинский материал для стелечных и протезных изделий на основе натуральной кожи с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана по характеристикам превосходит кожу по ГОСТ 3674-74 по биологической совместимости с живым организмом и бактерицидности в отношении болезнетворной микрофлоры. Биомедицинский материал на основе натуральной кожи, модифицированной в ВЧЕ-разряде и покрытием из нитрида титана и гафния может быть использован ортопедии и травматологии.

Таблица 3.2 – Паспорт кожевенного биомедицинского материала для стелечных и протезных изделий на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе HfN и TiN

Параметр	Значение
Наименование материала	Биомедицинский натуральный коллагеновый материал с покрытием
Назначение материала	Изготовление стелечных и протезных изделий
Химический состав основы (подложки)	Коллагеновые, белковые волокна, дубленые хромом.
Толщина, мм	0,8 – 1,1
Массовая доля влаги, не более, %	16
Массовая доля окиси хрома, не менее, %	3
Массовая доля золы, не более, %	7
Предел прочности при растяжении, МПа	12 – 15
Относительное удлинение, не менее, %	60
Температура сваривания, не менее, °C	104
Гигроскопичность, не более, %	27
Толщина поверхностного слоя покрытия нитридов, мкм	0,7 – 0,9
Микротвердость структурного элемента покрытия, ГПа	30 - 50
Размер структурных элементов слоя нитридов, нм	20-50 Столбчатые нитридные
Форма структурных элементов покрытия Состав химических элементов в покрытии по массе в %: Элементный состав слоя TiN, в %: Элементный состав слоя HfN, в %: Элементы в верхнем слое подложки, %	наноструктуры с гранецентрированной кубической формой кристалла Hf - 2,98; Ti - 41,98 ; N – 12,24 ; O – 16,57; Ti- 41,98 N- 12,0; O- 16,3 ; Hf - 2,98; N –0,24; O –0,27; Cr, Cl, Mg, S, Na-2,73; O-11,41; N-17,55

Продолжение таблицы 3.2

Биологическая безопасность биомедицинского материала с покрытием обеспечивается: Концентрацией ионов металла в водной среде за 30 суток, моль/литр, по Титану не более Гафнию не более Хрому не более По индексу пролиферации цитотоксичности к перевиваемым культурам По действию на болезнетворную микрофлору	2×10^{-10} 1×10^{-11} $4,7 \times 10^{-6}$ 1,0-2,0 Бактерицидное действие
Биологическая совместимость с кожей стопы человека через 90 суток (по pH кожи)	Изменение показателя pH кожи стопы в диапазоне 5,3 – 5,6
Заключение ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии»	Есть, соответствует (приложение Ж)

3.4 Экспериментальные исследования структуры и состава многослойного покрытия на подложках различной физической природы

Структура материала совместно с его химическим составом определяют служебные свойства материала. У покрытий добавляются еще свойства подложки и сцепление покрытия с подложкой. Многослойные покрытия обладают особенностями, которые связаны с толщиной слоев и их строением, совместимостью кристаллических структур. Подобные кристаллические структуры на стыке образуют кристаллы замещения, что не приводит к разъединению слоев покрытия и искажению условий роста.

Покрытие со структурой нитрида титана, полученного в дуговом разряде и испарении в среде реагирующего газа в условиях воздействия ионного

потока титана подробно изучена, что нельзя сказать о структуре нитрида гафния и покрытия из нанослоев HfN и TiN.

Структура покрытия из нитрида гафния.

При освещении солнечным светом с цветовой температурой в 6000 К покрытие при толщине в 2-5 мкм имеет соломенно-желтый цвет. По цвету данное покрытие почти не отличается от покрытий из нитрида циркония. На сколе покрытия из нитрида гафния при увеличении в 140 тыс. крат, видна структура покрытия, состоящая из столбчатых, колонновидных кристаллов нитрида длиной в толщину покрытия (рис.3.22) и поперечным размером столбчатых образований 20- 50 нм.

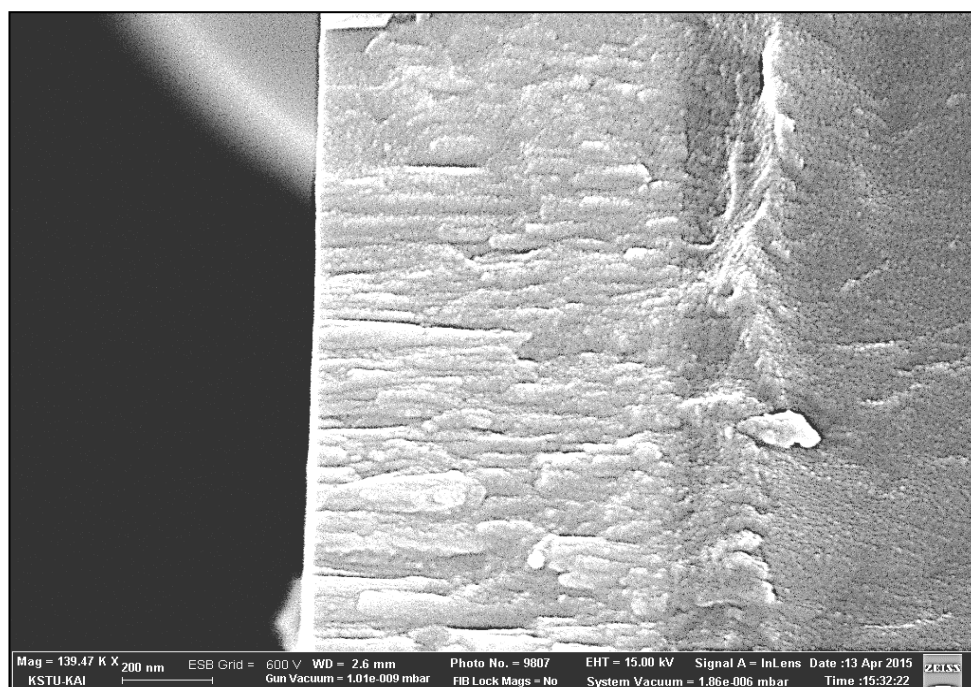


Рисунок 3.22 -Скол покрытия из нитрида гафния при увеличении в 140 тыс. крат, видна структура покрытия, состоящая из столбчатых, колонновидных кристаллов нитридов гафния и титана длиною в толщину покрытия, верхний слой нанокристаллитов толщиной около 40 нм, тонкий адгезионный слой и столбчатые пустоты между столбчатыми образованиями

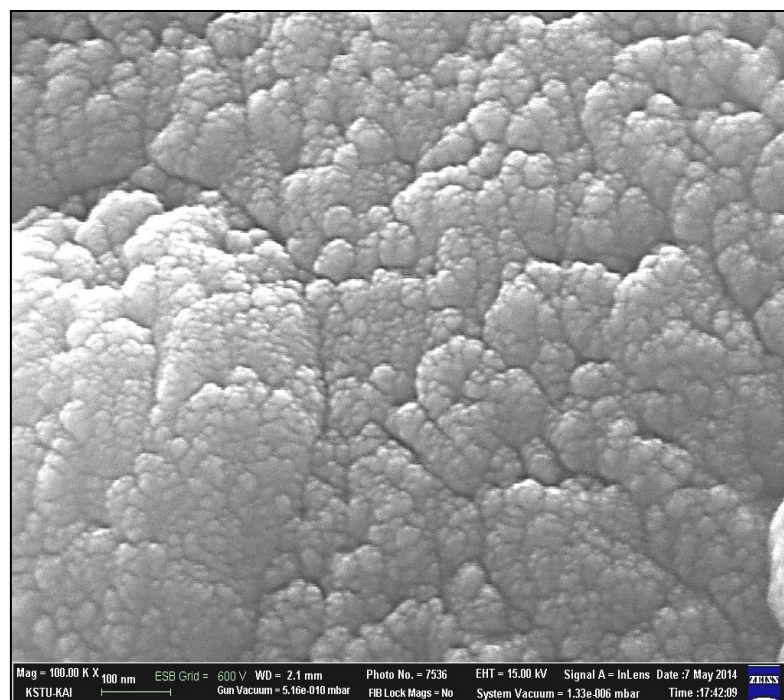


Рисунок 3.23 – Вид сверху покрытия из выходов нанокристаллов нитрида гафния с поперечным размером кристаллов 20- 50 нм и пустотами между ними, увеличение 100 тыс. крат

Как видно на рисунке 3.22, в покрытии имеются столбчатые пустоты между столбчатыми кристаллами покрытия. Пустоты имеют ограниченную протяженность и не являются сквозными. Плотность расположения структурных элементов показывает, что твердость покрытия, определенная внедрением индентора должна быть ниже, чем твердость нитрида титана, несмотря на то что покрытие наноструктурировано. Такое строение покрытия из нитрида гафния свидетельствует, об отсутствии интенсивного ионного воздействия на строящееся покрытие тяжелыми ионами гафния, малым ионным током и пониженной температурой поверхности.

Многослойное покрытие, состоящее из повторяющихся слоев нитридов гафния и титана, не имеет сквозной проницаемости из-за перекрытия пустот-каналов другим типом покрытия, а именно нитридом титана. Чередующиеся наноразмерные слои нитридов скрепляют покрытие и прерывает рост пустот между столбчатыми кристаллами. Толщина слоев нитридов составляет от 14 до 25 нм. Структура столбчатых кристаллов с чередующимися областями

нитридов гафния и титана и наночастицами в покрытии хорошо видна на рисунке 3.24.

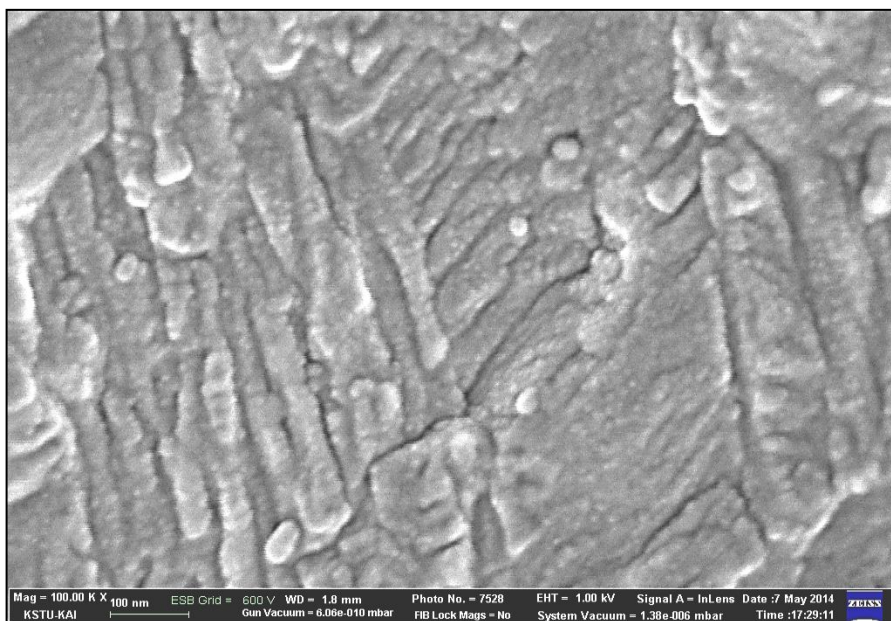


Рисунок 3.24 – Снимок среза многослойного покрытия при увеличении в 100 000 крат. Видны столбчатые кристаллы, состоящие из поперечных слоев нитрида гафния (светлый тон) и нитридов титана (темный тон). На границах слоев видны нанокристаллиты из нитрида гафния

В структуре покрытия на рисунках 3.25-3.26 так же видны шаровидные элементы, являющиеся наночастицами (нанокристаллитами) нитрида гафния, которые успели сконденсироваться из металлического пара гафния в среде азота. Эти наноразмерные структуры нитридов гафния обнаружены на поверхности покрытия. На рисунке 3.25 показана поверхность многослойного нитридного гафниево-титанового покрытия с наноконпонентами на поверхности. На фото рисунка 3.26 визуализации СЭМ поверхности подложки с покрытием нитридом гафния захвачен начальный момент образования покрытия и фрагменты образовавшихся наночастиц.

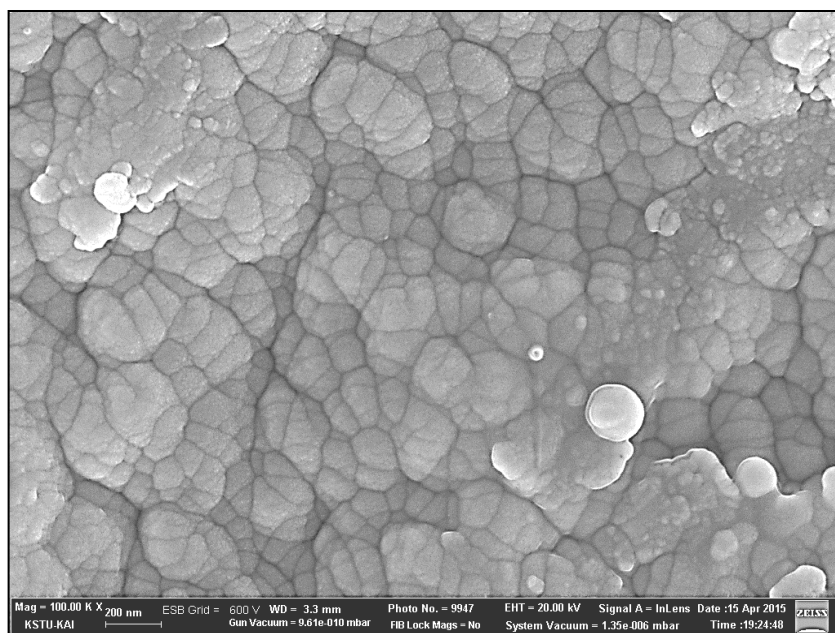
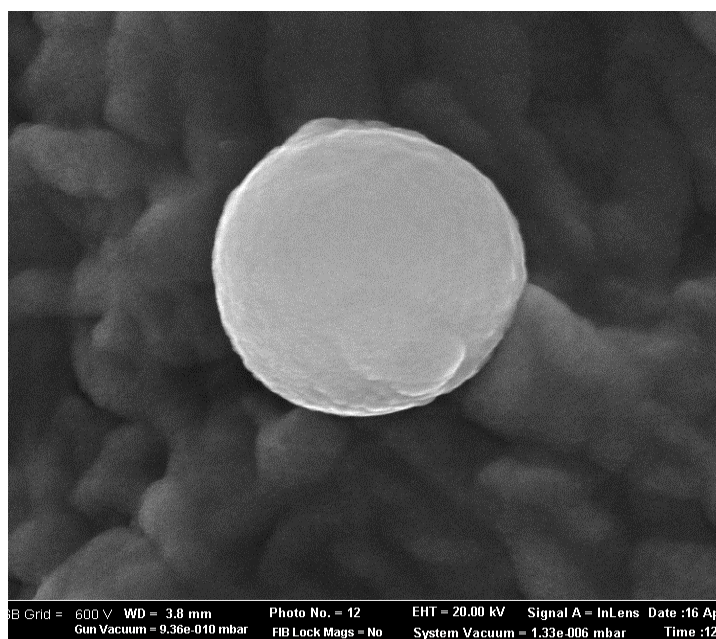
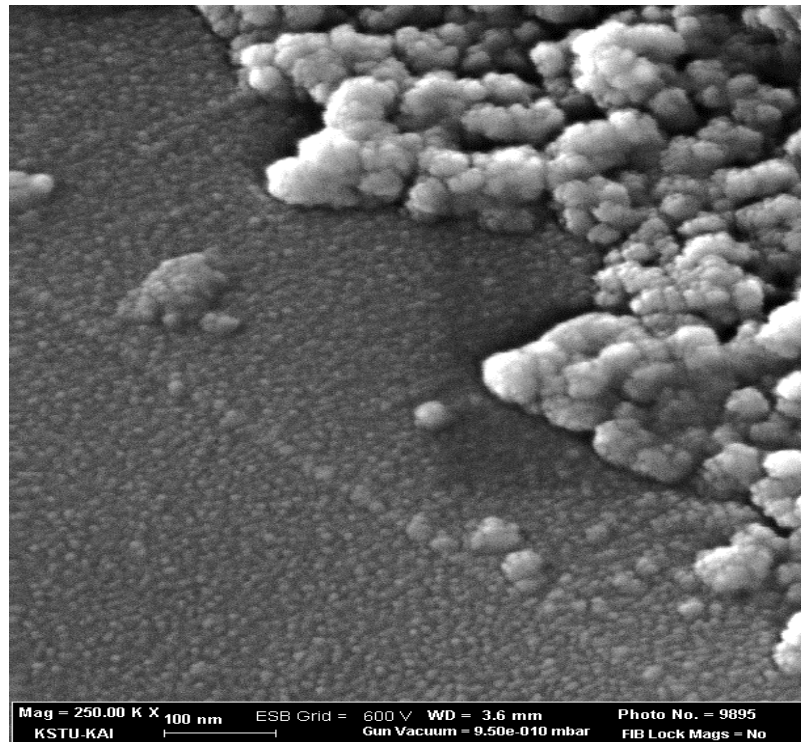


Рисунок 3.25 – Поверхность выходов нанокристаллов от верхнего нитридного гафниевого покрытия с нанокристаллитами при увеличении в 100 000 крат



a)



б)

Рисунок 3.26 – Крупная многослойная частица нитрида, сконденсированная в потоке металлической плазмы гафния (а). Поверхность подложки при конденсации многослойного HfN и TiN покрытия на стадии первоначального образования нанокристаллитов (б) с размером около 10 нм, увеличение 250000 крат

Оценка размеров нанокристаллитов показывает ее размер в диапазоне 6-20 нм. Такие же примерно размеры получены у наночастиц, мигрировавших с поверхности покрытия в изотонический раствор хлорида натрия при 30 суточной экстракции. Результаты зафиксированы на аналитическом оборудовании Nano Brook 90 Plus Zeta Particle Size Analyzer фирмы Z-PALS.

Идентификацию фазового состава и атомно-кристаллической структуры проводили методом рентгенодифракционного анализа. Дифрактограммы комбинированных покрытий представлены на рисунке 3.27. Покрытие содержит фазы HfN, TiN, $\text{TiN}_{0.9}$, HfTiN, HfTiN_2 с наиболее интенсивными рефлексами (111), однако значения их интенсивностей различаются. Интенсивность линии (110) фазы TiN в покрытии, конденсированном на вращающуюся подложку, примерно в 1,5 раза выше, чем фазы HfN. Такого

вида спектры, возможно, представлены рефлексами от очень тонких слоев, толщиной около 10-20 нм. Обнаруженная фаза HfTiN_2 является промежуточным слоем между фазами нитрида титана и гафния, и служит скрепляющим слоем [394].

Согласно базе данных ICDD PDF-2, все выявленные в покрытиях фазы нитридов имеют гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку типа NaCl (рисунок 3.27). На всех дифрактограммах максимальную интенсивность имеют линии (111), что говорит о преимущественном росте кристаллов в покрытии по этой кристаллографической плоскости.

Выявленное соотношение в соединении нитридов титана и гафния находится в пределах гомогенности нитридов с содержанием атомов $\text{Ti}1-40\text{Hf}1-3\text{N}_2-22$. Установленная фаза HfTiN_2 входит в данный диапазон. Идентификация состава методом рентгенодифракционного анализа показала, что исследуемые покрытия действительно состоят из фаз TiN и HfN не всегда со стехиометрическим соотношением элементов.

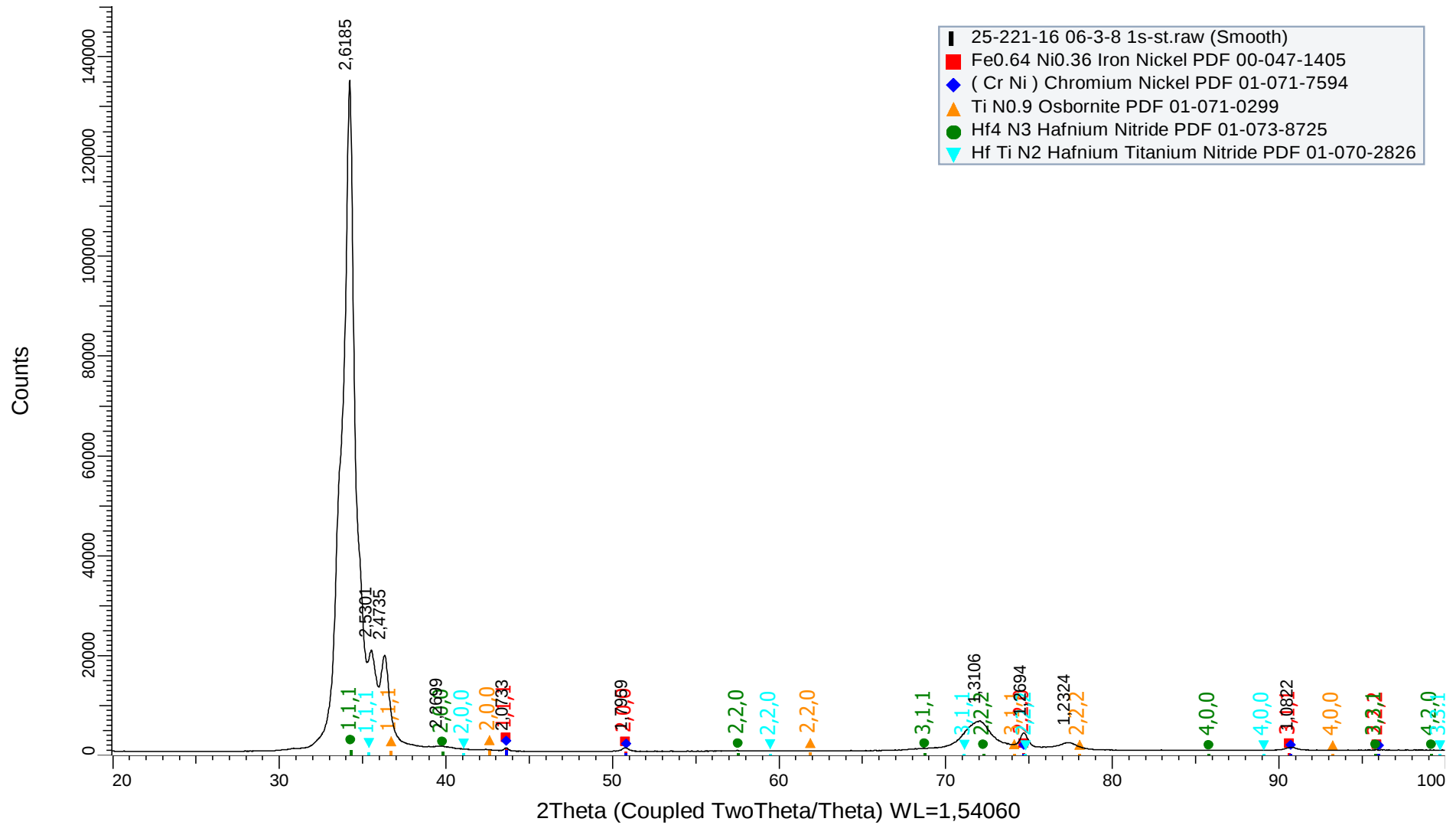


Рисунок 3.27 – Дифрактограмма покрытия $(\text{Ti}+\text{Hf})\text{N}_2$ и фазы HfTiN_2 на железной подложке

Спектры интенсивностей позволяют идентифицировать фазовый состав полученного покрытия. На рисунке 3.27 указана также маркировка идентифицированных фаз.

Плоскости и рефлексы от HfTiN_2 :

- 1.1.1 – (2θ -35,5)
- 2.0.0 – (2θ -41,0)
- 2.2.0 – (2θ --59,4)
- 3.1.1– (2θ —71,0)
- 3.2.2 – (2θ – 74,6)
- 4.0.0– (2θ – 89,0)
- 5.0.0 – (2θ – 100)

Мощные рефлексы от HfN 1.1.1— (2θ -34,4) с $d=2,6185$; рефлексы от TiN 1.1.1—(2θ – 36,7) с $d=2,4735$; между ними наблюдается слабый рефлекс, определяемый как рефлекс от HfTiN_2 1.1.1—(2θ – 35,4) с $d=2,5301$. Вероятность принадлежности этого рефлекса к фазе диоксида гафния HfO_2 проверялась по базе ICDD PDF 2 International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File с простановкой значений межплоскостных расстояний d (рис.3.28).

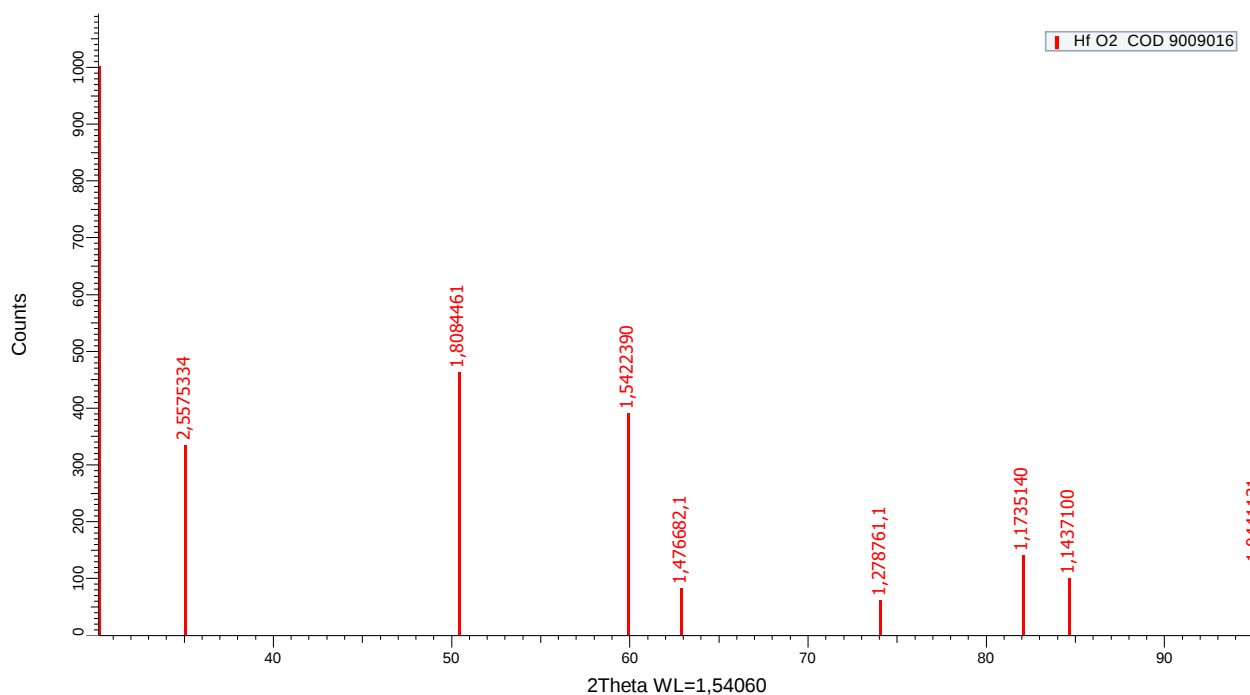


Рисунок 3.28 – Дифрактограмма диоксида гафния

Таким образом, наличие кристалла замещения с рефлексом 1.1.1—(2 Те-35,4) с $d=2,5301$ отличается от рефлекса 1.1.1 с $d=2,5575334$ для диоксида гафния и с большой вероятностью принадлежит соединению кристалла замещения с общей формулой HfTiN_2 . Так же, один из характерных пиков для идентификации HfO находится в $\sim 28^\circ$ 2θ , его отсутствие на дифрактограмме подтверждает предположение.

Далее, для уточнения состава слоев, провели элементный анализ с использованием оборудования Carl Zeiss, основной задачей которого было выявление наличия на объекте исследования химических элементов гафния и титана.

Условия подготовки пробы на металлической или поликорундовой подложке включали:

- 1) Прикрепление пробы к держателю в анализаторе электропроводным «скотчем» на органической углеродсодержащей основе.
- 2) Напыление поверхности пробы электропроводящим слоем углерода, что видно на цветной визуализации (красный цвет).
- 3) Срезы покрытия выполнены ионами галлия, выбранного за счет редкости вхождения в состав исследуемых проб и возможности получения тонких срезов.

Визуализация среза многослойного гафний-титанового нитридного покрытия с электропроводящим углеродным покрытием представлена на рисунке 3.29.

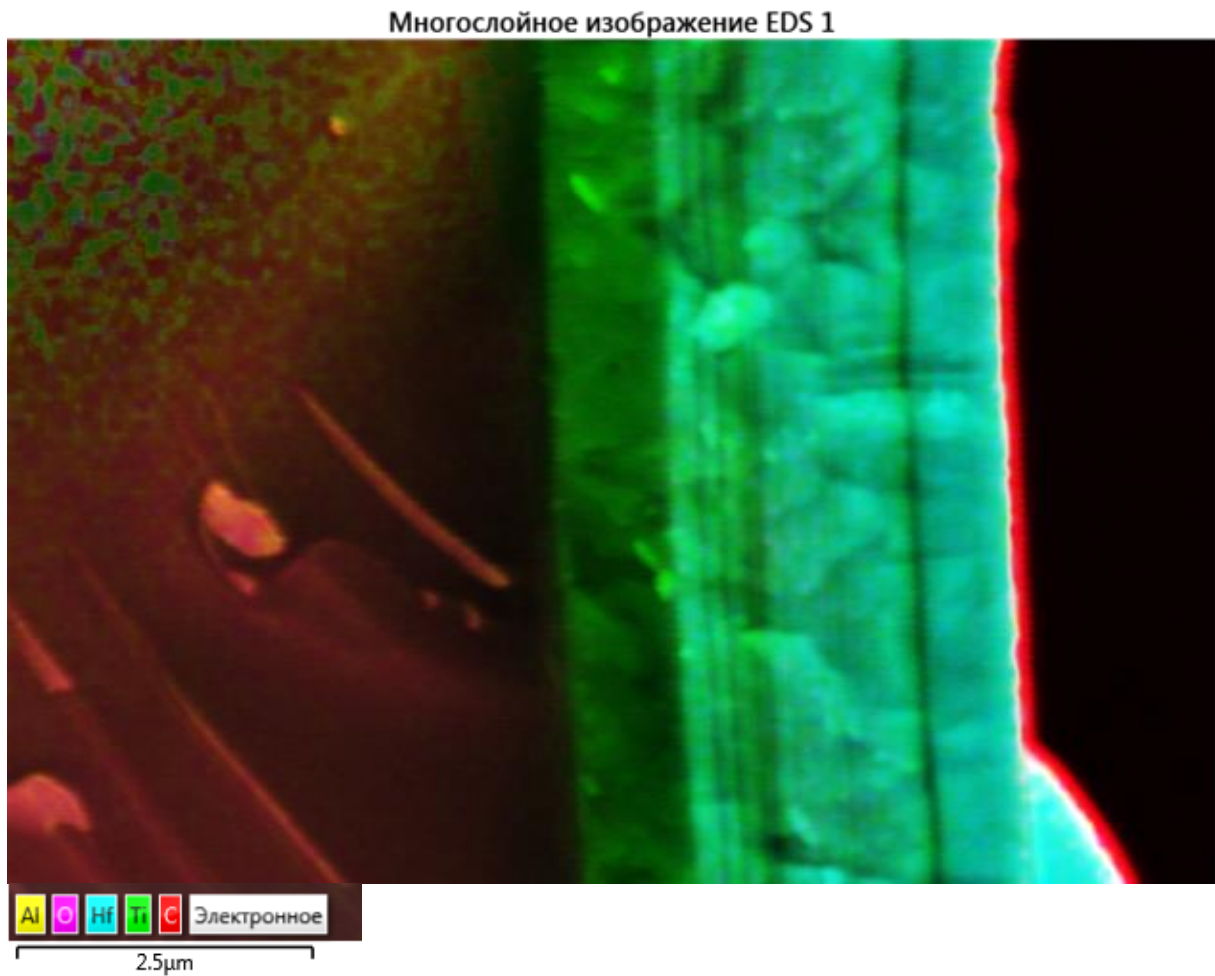


Рисунок 3.29 – СЭМ среза многослойного гафний-титанового нитридного покрытия толщиной 3 мкм на поликристаллическом корунде (Al_2O_3) и верхним углеродным слоем. Цветовая маркировка указана на рисунке

Элементный состав адгезионного слоя покрытия на поликристаллическом корунде приведен на рис.3.30.

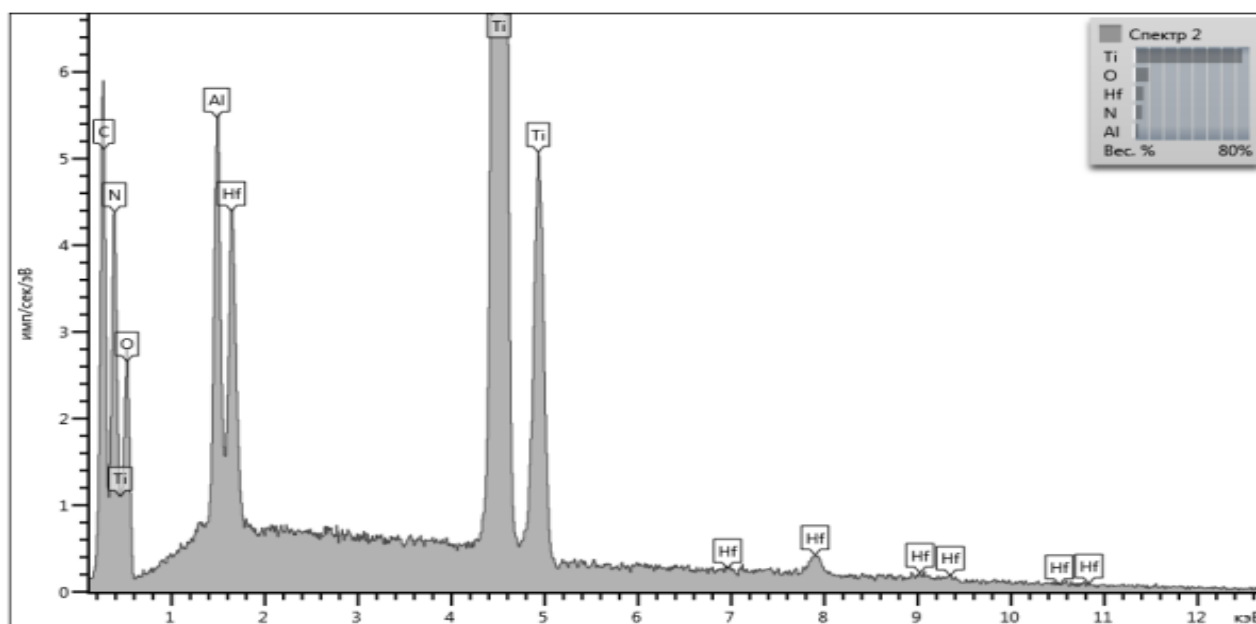
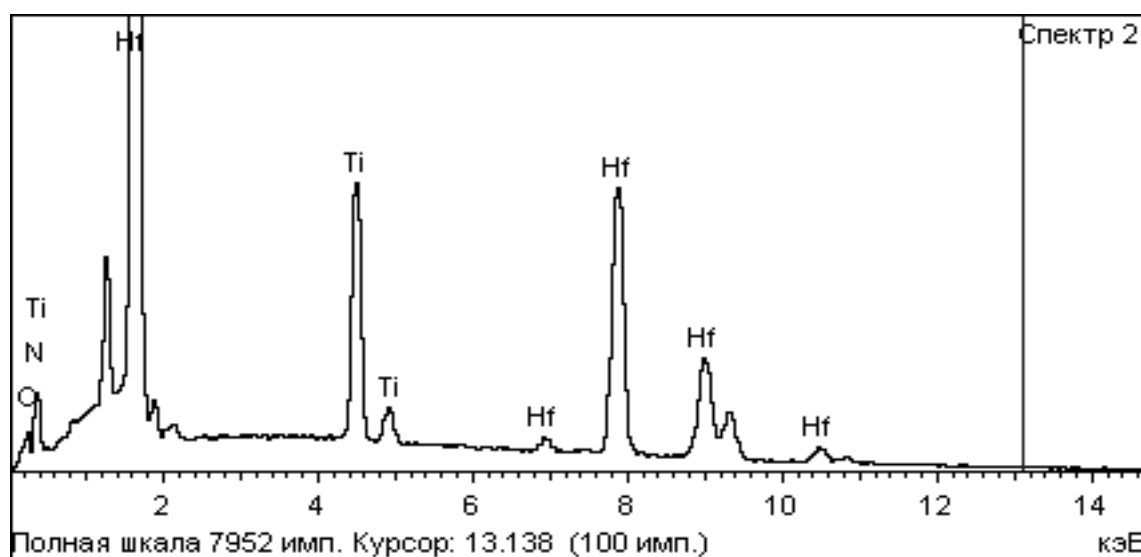


Рисунок 3.30 – Спектр ЭД по элементному составу адгезионного слоя многослойного покрытия на поликристаллическом корунде (Al_2O_3) и верхним углеродным слоем

Видно, что покрытие содержит химические элементы характерные для гафний-титанового нитридного покрытия: гафний, титана, азот. Далее просвечивают элементы подложки: алюминий и кислород. Незначительное содержание азота подтверждает предположение о металлической решеточной структуре адгезионного слоя. Такая первоначальная структура важна для построения на ней гранецентрированного кубического кристалла нитрида титана, как основы многослойного покрытия, что особенно важно для неметаллических и полимерных подложек.

На рисунке 3.31 показан ЭД спектр при анализе элементов на поверхности покрытия TiN и HfN, а на рисунке 3.32 – область анализа.

Отклик спектров титана на спектрограмме объясняется просвечиванием рентгеном слоев покрытия.



Элемент	Весовой %	Атомный%
С К	2.54	13.38
N К	10.27	46.36
Ti К	9.70	12.81
Hf L	77.49	27.45
Итого	100.00	

Рисунок 3.31 – Спектр энергии при анализе элементов на поверхности покрытия TiN и HfN с элементным составом

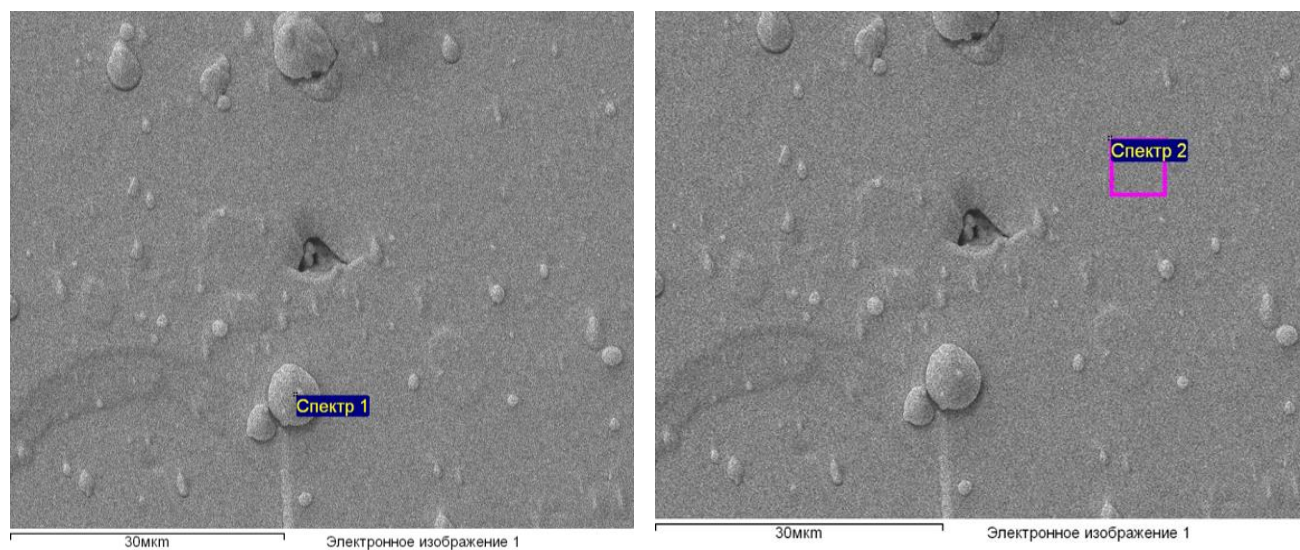
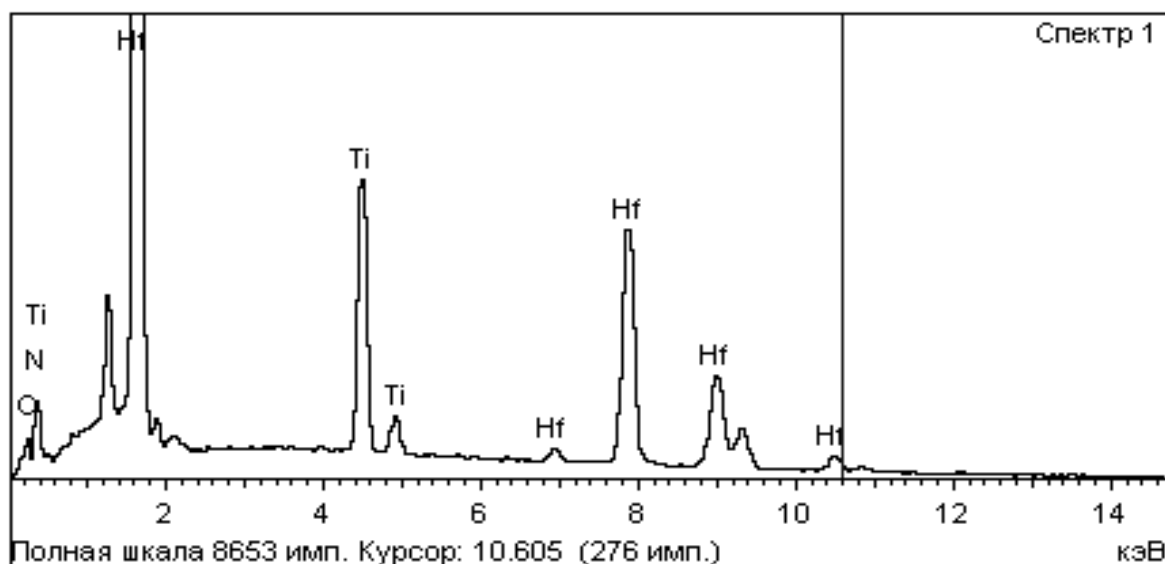


Рисунок 3.32 – Область поверхности исследуемого образца и площадка анализа спектра покрытия и частицы



Элемент	Весовой %	Атомный%
C K	3.20	16.21
N K	10.09	43.85
Ti K	11.18	14.20
Hf L	75.53	25.75
Итоги	100.00	

Рисунок 3.33 - Спектр энергии при анализе элементов у частиц на поверхности покрытия TiN и HfN с элементным составом

Элементный состав поверхностных частиц включает преимущественно спектр гафния с содержанием азота до 10% по массе (стехиометрия 5-7%) и спектр титана, наличие которого объясняется просвечиванием рентгеном слоев покрытия очень малой толщины. Значительное содержание избытка азота предполагает полную связь гафния с азотом отсутствие свободного металла и оксидов.

В результате исследования элементного состава многослойного гафниево-титанового покрытия установлено:

- 1) Наружные, верхние слои покрытия представлены нитридами гафния, в том числе и у нанокристаллитов на поверхности.
- 2) Внутренние слои покрытия представлены нитридами титана и гафния.
- 3) Адгезионный слой покрытия состоит в основном из тонкого металлического слоя титана кубической решеточной структуры с переходом в кубическую структуру нитрида титана.

Переменяемость нитридных слоев в многослойном покрытии подтверждается Оже спектроскопическими исследованиями. На рисунке 3.34 представлены результаты обработки электронных Оже спектров и распределение химических элементов вглубь покрытия.

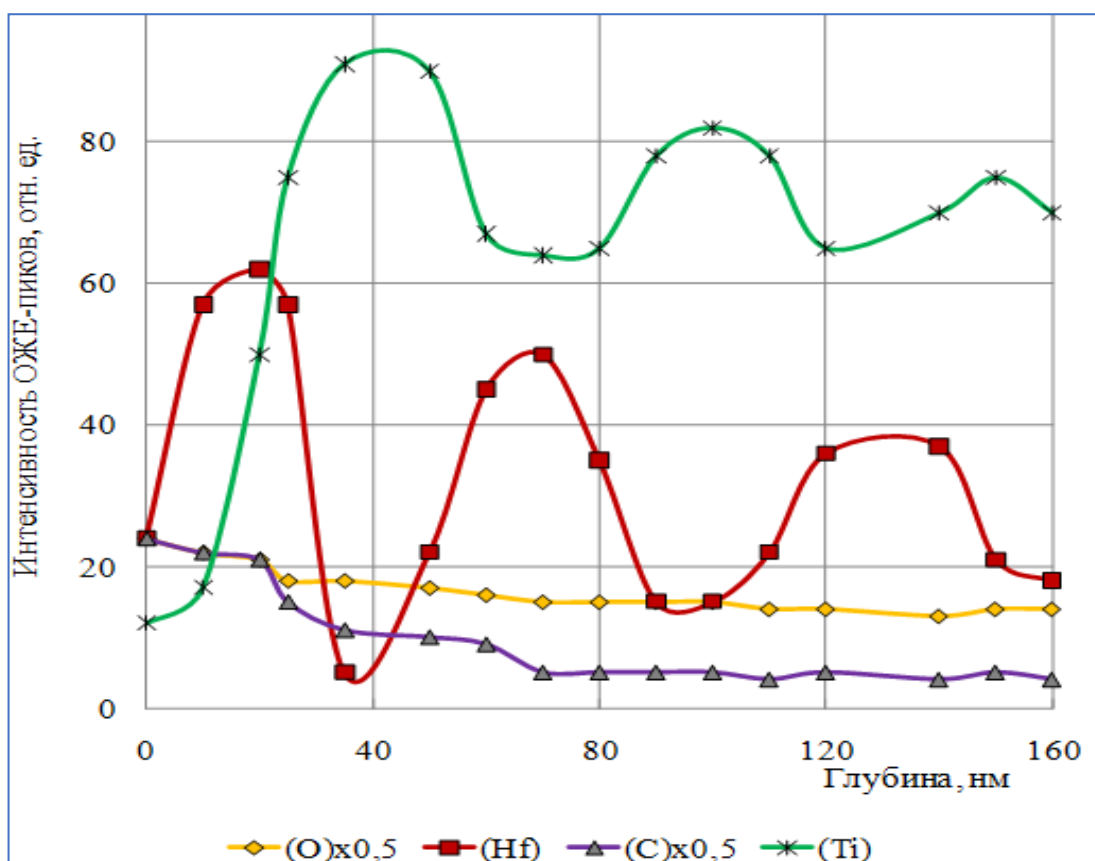


Рисунок 3.34 – Результаты обработки Оже спектров и распределение химических элементов по глубине покрытия.

Видна чередующаяся периодичность химических элементов титана и гафния в составе покрытия на глубину от 20 до 40 нм. Глубину измеряли, стравливая поверхностные слои в тлеющем разряде аргона. Результаты исследований показали, что периодичность изменения состава гафния и титана многослойного покрытия связана с частотой вращения подложки в центре вакуумной камеры и прохождении металлического плазменного потока над подложкой. Наличие загрязняющей атмосферы из кислорода и углерода связано с испарениями вакуумного масла откачной системы.

В приложении Е представлен протокол исследований Оже.

По результатам исследования установлено, что элементный состав покрытия содержит основные элементы N, Ti, Hf, в качестве примеси присутствуют – С и О в следовых количествах менее 1 ат.%; толщина покрытия изменяется от 2.6 мкм до 4.8 мкм, структура покрытия на образцах схожа – если общая толщина покрытия составляет более 3 мкм, то на изломе хорошо различается многослойная тонкопленочная структура покрытия (сэндвич), минимальная толщина слоев – ~15-20 нм для TiN (темный слой) и ~20-25 нм для HfN (светлый слой).

Важной и блокирующей характеристикой для изделий медицинского назначения является стойкость к коррозии при хранении и устойчивость многослойного покрытия из нитридов гафния и титана к циклам стерилизации. Исследование коррозионной стойкости по сульфату меди и циклам кипячения в воде показали высокую коррозионную стойкость покрытия. Наиболее агрессивным агентом дезинфекции-стерилизации по составам стерилизующих сред и режимам по ОСТ 42-21-2-85 и МУ 287-113-98 является пероксид (перекись) водорода. Для сравнения стойкости многослойных покрытий с однослойными их толщины были одного порядка 1,9-2,1 мкм. Результаты исследований по устойчивости многослойного покрытия из нитрида гафния и титана на подложке из титана и нержавеющей стали с вариантами различной толщины слоев в архитектуре покрытия показаны в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Устойчивость образцов с многослойным покрытием HfN+TiN к циклам стерилизации

Материал подложки	Характеристика Покрытия и слоя	Циклы обработки	Поражения подложки	Поражения покрытия
ВТ 6	Толщина 2мкм толщина слоя 19 нм, $R_a = 0,09$ мкм	0	Без поражений, металл блестит	Без поражений, ровный, желтый цвет
		3	Без поражений, металл, блестит	Без поражений, ровный желтый цвет

Продолжение таблицы 3.3

		5	Без поражений, металл блестит	Без поражений, ровный желтый цвет
		7	Без поражений, металл блестит	Очаговое потемнение, желтый цвет
		9	Без поражений, металл блестит	Потемнение пятнами, желтый цвет
		30	Поражения металла цвет серый	Темно-желтый цвет, сплошность сохранилась
ВТ 6	Толщина 2мкм толщина одного слоя 14 нм, $R_a = 0,09$ мкм	0	Без поражений, металл блестит	Без поражений, ровный, желтый цвет
		3	Без поражений, металл блестит	Без поражений, ровный желтый цвет
		5	Без поражений, металл блестит	Очаговое потемнение, желтый цвет
		9	Поражение металла цвет серый	Потемнение пятнами, темный цвет
		30	Поражения металла, цвет покрытия синесерый	Темный цвет, нет покрытия
12X18H9	Толщина 2мкм толщина слоя 19 нм, $R_a = 0,06$ мкм	0	Без поражений металла, блестит	Без поражений, ровный желтый цвет
		3	Без поражений, металл блестит	Без поражений, ровный желтый цвет
		5	Без поражений, металл блестит	Без поражений, ровный желтый цвет
		7	Поражение кромок. На кромках ржавые пятна	Без поражений, ровный желтый цвет
		9	Поражения, на кромках ржавые пятна	Потемнение пятнами, желтый цвет
		30	Поражения, на кромках ржавые пятна	Темно-желтый цвет. Потемнение пятнами покрытия.
12X18H9	Толщина 2мкм, толщина слоя 14 нм, $R_a = 0,06$ мкм	0	Без поражений, металл блестит	Без поражений, ровный желтый цвет
		3	Без поражений, металл блестит	Без поражений, ровный желтый цвет
		5	Без поражений, металл блестит	Без поражений, ровный желтый цвет
		7	Поражения кромок, металл блестит	Без поражений, желтый цвет
		30	Поражения металла на кромках, ржавые пятна на кромках	Потемнение пятнами покрытия

Из результатов, представленных в таблице 3.3 видно, что многослойное покрытие из TiN и HfN на нержавеющей стали стойко к реагентам, но теряет целостность покрытия по краям образцов после семи циклов обработки, а после

семи-девяти циклов темнеет, сохраняя покрытие. Через 30 циклов стерилизационной обработки покрытие не сходит с подложек. Обнажаются кромки металла и на стали появляются пятна ржавчины. Аналогичным образом покрытие растворяется с подложки из ВТ6. Отличительная особенность замечается потемнением кромки подложки после схода покрытия десятого цикла обработки. Покрытие проявляет себя устойчивым к пероксиду водорода. Покрытие выдерживает до 30 циклов стерилизации без внешних признаков изменения поверхности. Существенных отличий в стойкости покрытия в архитектуре с толщиной слоев TiN и HfN в 14 и 19 нм не замечено, хотя количество слоев в покрытиях отличается. Для реальных медицинских изделий средства стерилизации используют более щадящие, менее агрессивные, чем пероксид водорода, например, сухожаровую обработку горячим воздухом с температурой 130-180 °С или газовую стерилизацию в среде окиси этилена или автоклавирование паром.

На основании полученных результатов экспериментальных исследований составлен паспорт биомедицинского материала для имплантируемых изделий травматологии и ортопедии из титанового сплава с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана и с поверхностным слоем нанокристаллитов из HfN. Паспорт материала приведен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Паспорт металлического биомедицинского материала для имплантируемых изделий на основе титанового сплава с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана и с поверхностным слоем нанокристаллитов из HfN.

Наименование материала	Биомедицинский металлический материал с покрытием HfN+TiN
Назначение материала	Изготовление имплантируемых медицинских изделий
Химический состав основы (подложки) имплантатов	Титановые высокопрочные сплавы, легированные алюминием, ванадием, хромом, молибденом
Химический состав покрытия	Нитриды гафния и титана

Продолжение таблицы 3.4

Микроструктура основы	Титановые сплавы β структуры
Структура покрытия	Многослойный нанокompозит
Предел прочности на разрыв материала	0,8-1,0 ГПа
Относительная деформация материала	6-10 %
Срок службы	5 лет
Температура стабильности структуры материала	не менее 630 °С
Твердость основы	2,9-3,6 ГПа
Технология нанесения покрытия	Конденсация из плазменной фазы электродугового разряда при ионной бомбардировке (КИБ, MeVVA)
Элементный состав покрытия по массе, %	титана 10-12%, гафния 80-81%, азота 7-10%.
Цвет покрытия	Соломенно-желтый
Толщина покрытия	2-5 мкм
Толщина нанослоя в покрытии	14-25 нм
Микротвердость покрытия	30-50 ГПа
Адгезия между слоями	Когезионная при образовании совместного соединения
Адгезия покрытия к подложке	Не менее 0,4 ГПа
Температура стабильности покрытия	Не менее 630 °С
Структура покрытия	Многослойное, наноструктурированное
Устойчивость к средствам стерилизации материала	устойчив к паровой, сухожаровой, химической (H ₂ O ₂), газовой стерилизации
Коррозионная стойкость материала при кипячении	Устойчив при многократном кипячении
Биологическая инертность покрытия	Скорость миграции ионов гафния не более 10 ⁻¹⁷ моль/см ² час, ионов титана 10 ⁻¹⁴ моль/см ² час
Антимикробный эффект покрытия	Определен в отношении: <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Morganella morganii</i> , <i>Klebsiella spp.</i>

Окончание таблицы 3.4

Цитотоксичность по индексу пролиферации перевиваемых культур животных	Отсутствует к фибробластам человека, индекс пролиферации и перевиваемым культурам клеток животных 1-2
Барьерные свойства	Замедляет выход токсических ионов ванадия с титанового сплава на 4-5 порядков
Биологическая безопасность материала	Подтверждена в исследованиях на животных в эксперименте

3.5 Экспериментальные исследования характеристик биомедицинских материалов на основе металлов с многослойными покрытиями

3.5.1 Исследование физико-механических характеристик многослойных наноструктурированных покрытий

С помощью сканирующего электронного микроскопа во вторичных электронах получено изображение излома многослойного покрытия, видны его чередующиеся слои (рисунок 3.35).

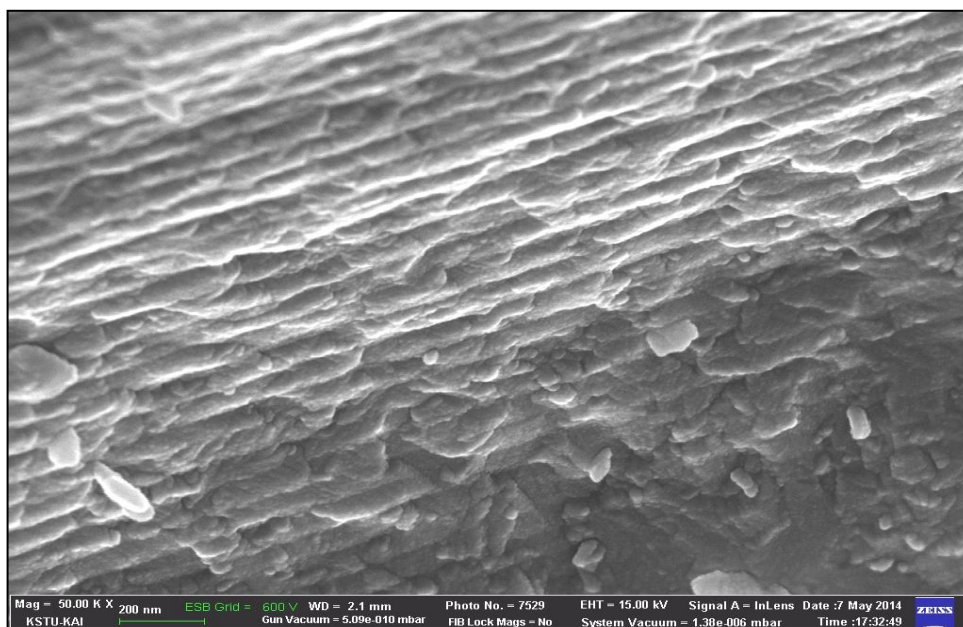


Рисунок 3.35 – Слои в покрытии $\text{HfN}+\text{TiN}$ с толщиной до 14-25 нм при увеличении 50000 крат. На границах слоев видны нанокристаллиты

На сколе видна многослойная архитектура покрытия с чередующимися регулярными слоями нитридов HfN и TiN , толщиной до 14-25 нм.

Наноиндентирование покрытия показывает периодическое изменение распределения твердости по глубине, как показано на рисунке 3.36. Видно, что изменение твердости слоев в образце по глубине повторяется поочередно при индентировании наноразмерных слоев нитридов титана и гафния.



Рисунок 3.36 – Результаты определения микротвердости многослойного покрытия из нитридов титана и гафния и динамика этого показателя в зависимости от глубины индентирования

Результаты определения толщин на сколе покрытия показали диапазон по толщине слоев 14-25 нм и их количестве более 50-200. Микротвердость покрытия составила 30-50 ГПа, параметр шероховатости по верхнему слою нитрида гафния составил 0,08-0,09 мкм. Визуализация скола СЭМ многослойного покрытия во вторичных электронах приведена на рисунке 3.37.

При сколе покрытия отчетливо видна разница в степени отражения от слоев нитрида титана и нитрида гафния во вторичных электронах. Так, визуализируются более темно окрашенные слои нитрида титана и относительно светлые слои нитрида гафния. Также можно заметить колонновидные кристаллы нитридов и столбчатые темные пустоты. На границах слоев видны нанокристаллиты светлого тона из HfN .

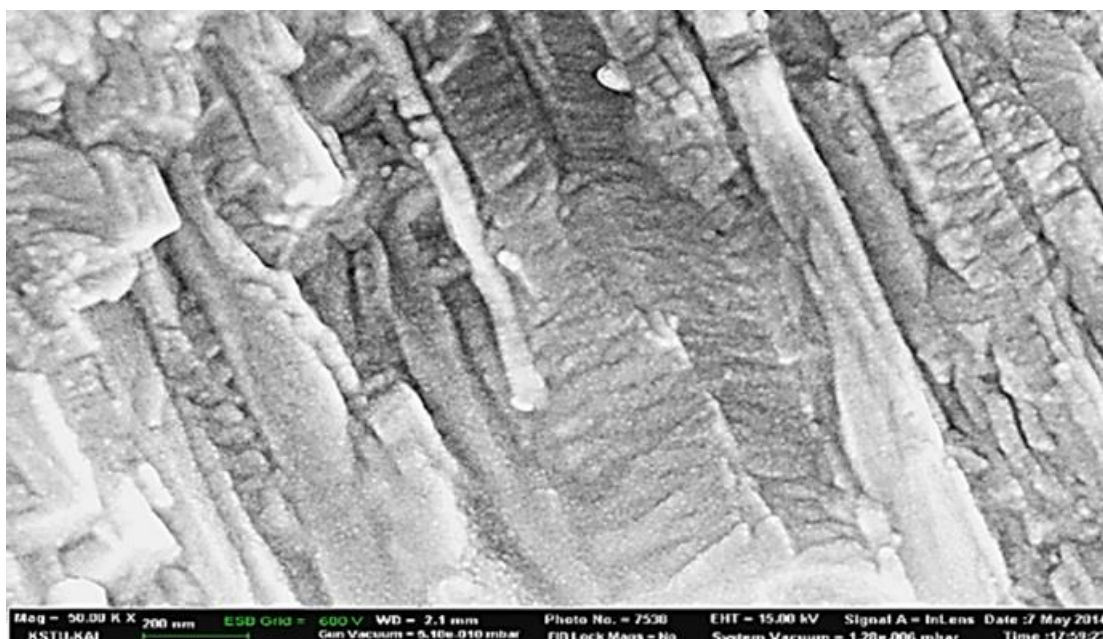


Рисунок 3.37 - Структура многослойного покрытия по толщине покрытия с СЭМ изображения, увеличение 50000 крат.

Повышение твердости многослойного покрытия связано с архитектурой чередующихся слоев нитридов титана и гафния с толщиной слоев 14-25 нм. Это подтверждается соотношением (эффектом) Холла-Петча. Поверхность верхнего слоя нитрида гафния покрыта нанокристаллитами нитрида гафния, которые играют важную роль для реализации медико-биологических характеристик [395, 396].

С помощью индентора для проведения склерометрии с акустическим щелчком при непрерывно увеличивающейся нагрузке нанесены риски-царапины, при следующих характеристиках (таблица 3.5)

Таблица 3.5 – Основные характеристики испытания адгезионного разрушения

Параметр	Величина
Нагрузка на алмазный индентор	0,9 -70 Н
Скорость перемещения алмазного индентора	1 мм/мин
Длина базы царапины	10 мм
Скорость нагружения индентора	6,91 Н/мин;
Частота дискретности сигнала	60 Гц
Сила акустического сигнала	9 дБ

Полностью методика оценки кривых зависимости адгезии и акустической эмиссии от нагрузки скрайбирования описана в главе 2.

Непосредственно с подложкой контактирует слой TiN многослойного покрытия HfN+TiN. Установлено, что когезионное разрушение покрытия из TiN происходит при нагрузке 2,38 Н, а его адгезионное разрушение происходит при 9,81 Н.

Проведено исследование образцов многослойного нитридного гафниево-титанового покрытия толщиной 3 мкм на подложке из титана ВТ6 при тех же самых условиях. Установлено, что адгезионное разрушение наступает при нагрузке на индентор в диапазоне усилий 7,2-10,5 Н. У покрытия толщиной 4,0-4,2 мкм эта величина уменьшается до 5,6- 8,2 Н. Сказывается отрицательное влияние по увеличению внутренних сжимающих напряжений. Измерение усилий когезионных разрушений между слоями нитридов титана и гафния показало значение нагрузочных показателей в диапазоне от 3,0 Н до 7,2 Н. Величина нагрузок отслоения покрытий многослойного гафниево-титанового нитридного покрытия меньше нагрузок отслоения нитрида титана, так как у этих покрытий монолитный адгезионный слой. Положительный эффект дает предварительная очистка поверхности подложек ионами титана с энергией до 0,7 кэВ. Когезионная прочность многослойного покрытия мало зависит от толщины покрытия и составляет те же 3,0-7,2 Н. Это свидетельствует о более высокой прочности нитрида титана в покрытии к сдвигающим усилиям, чем нитрида гафния. Качественная характеристика адгезионной прочности сцепления покрытия с подложкой определялась по трем признакам:

- косвенно по отслаиванию покрытия и сколам;
- прилегающей к индентированию площади вспучивания покрытия;
- конфигурации зоны вспучивания; равномерности и внешнего вида рельефа.

Определение адгезионного разрушения покрытий проведено алмазным конусообразным индентором типа «Роквелл С», имеющим радиус закругления 200 мкм. Продавливание покрытия совместно с подложкой позволило по трещинам покрытия на краях лунки оценить количественно адгезию многослойного HfN+TiN покрытия при очистке подложки из титана ВТ6 ионной бомбардировкой ионами титана.

Результаты индентирования показали, что отслаивание и вспучивание покрытия практически отсутствует. Об этом свидетельствует ровная без сколов зона вдавливания алмазного конуса. На границе вдавливания индентора в покрытие имеется адгезионное разрушение. Оценка по балльной системе адгезии гафниево-титанового нитридного многослойного покрытия при толщине 1 мкм на титановой подложке составила 9 баллов, при толщине покрытия 3 мкм оценка составила 8 баллов, а при большей толщине в 5-6 мкм оценка не превысила 6-8 баллов. В этих же условиях адгезия нитрида титана при толщине покрытия 1 мкм составляла 7-8 баллов, а при толщине 5-6 мкм уменьшилась до 4-6 баллов. Такие сравнительные результаты связаны с более прочной структурой многослойного покрытия и прерыванием развития трещин при переходах от одного слоя покрытия к другому.

3.5.2 Экспериментальные исследования зависимости характеристик биомедицинских материалов на основе металлов с многослойными покрытиями от режимов нанесения

Отличительной особенностью покрытий на металлических материалах для медицинских целей является соответствие архитектуры покрытия требованиям и назначению биомедицинских материалов. При производстве материала возникает необходимость операций по формированию дополнительных структур и слоев к основному многослойному функциональному покрытию. Так, для адгезионного подслоя, наделение наружного слоя покрытия декоративными или другими специфическими свойствами, например определенной шероховатостью, составом, блеском или адсорбцией наночастиц.

Ионное травление поверхности с одновременным разогревом ионами титана хорошо изучено для установки ННВ6,6 И1 [397]. Это следующие режимы:

- Ток дугового испарителя 60-80 А;
- Потенциал подложки 600-1200 В;
- Давление остаточной атмосферы 5×10^{-3} – 5×10^{-2} Па
- Частота вращения подложки (изделия) 1,0-2,5 об/мин.

-Время травления (очистки) 5-10 мин до достижения критической температуры подложкой. (титан β структуры-630 °С)

-Дистанция подложки до катода 360-400 мм.

Типовая зависимость влияния потенциала подложки на изменение ее толщины от травления и конденсации покрытия приведена на рисунке 3.38.

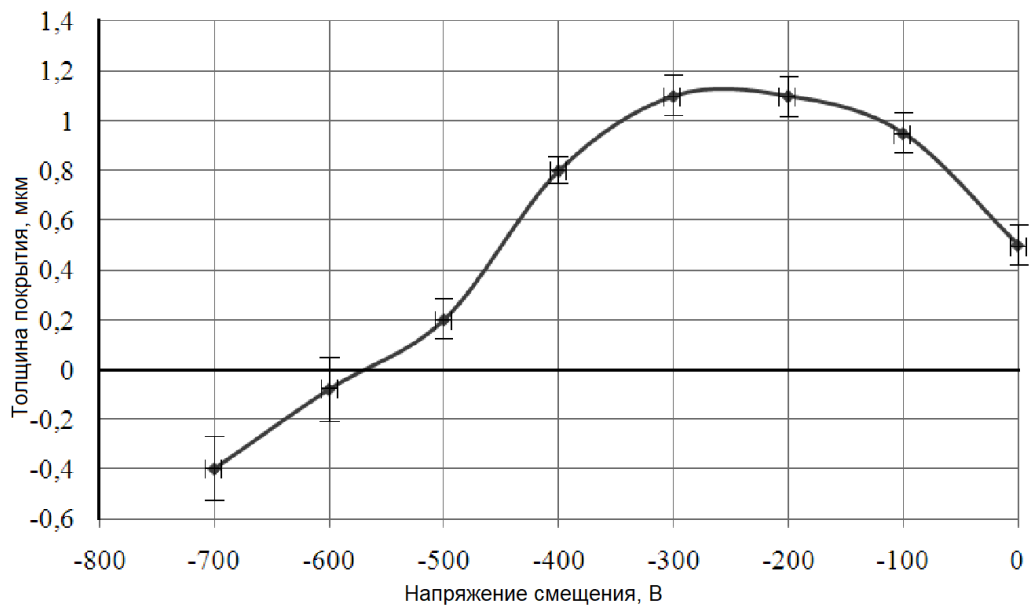


Рисунок 3.38 –Зависимость влияния потенциала подложки на изменение ее толщины от травления и конденсации покрытия ионами титана в остаточной атмосфере при $I=80\text{А}$, $L=360\text{мм}$, $P=5 \times 10^{-3}\text{ Па}$, $t=10\text{ мин}$

Регулируемая скорость травления находится в диапазоне потенциала подложки 600-800 В. С понижением потенциала подложки уменьшается энергия ионов титана и их осаждение с формированием металлического покрытия меняется. Оптимальный потенциал подложки в области роста покрытия составляет для установки ННВ 6,6 составляет 220-250 В в соответствии с паспортом установки.

Архитектура многослойного покрытия состоит из трех составляющих ее участков.

Первый – адгезионный слой. Его режимы конденсации следующие:

Ток дугового испарителя титана 60 А;

Потенциал подложки 230 В;

Давление азота 5×10^{-3} – 0,1 Па

Частота вращения подложки (изделия) 2,0-2,5 об/мин.

Время обработки 5-10 мин

Дистанция подложки до катода 360 мм.

Структура соответствует конфигурации нанокompозита по градации стандартов ТК 441 «Нанотехнология». Кроме того, дифракционными исследованиями идентифицируется фаза замещения HfTiN_2 на участках, граничащих со слоями нитрида титана и нитрида гафния. Этот скрепляющий нанослой состоит из кристаллов замещения HfTiN_2 . Слой из кристаллов замещения имеет толщину менее 1 нм и не воспроизводится на СЭМ, но обнаруживается дифрактометрией.

Адгезионный слой, который состоит из исходных островковых образований кристаллизующегося титана, перекрывается кластерными структурами титана с образованием решеточной металлической структуры на основе ионных связей. Она является основой для роста столбчатых кристаллов нитрида титана при повышении давления азота и уменьшении потенциала подложки. Переход структуры хорошо виден по столбчатой и слоистой структуре самого покрытия на рисунке 3.39.

Под этим слоем находится поверхность подложки, которая в реальных изделиях представлена сплавом титана. Сверху адгезионного слоя наносится функциональный композиционный участок слоев нитридов титана и гафния.

Функциональные участки покрытия

Функциональные участки покрытия находятся в наноструктурированном состоянии, которому у нитридов соответствует сверхтвердое состояние. Столбчатые кристаллы имеют поперечные размеры 20-50 нм и длину в толщину нанослоя покрытия. Суммарная толщина покрытия составляет 2-5 мкм с количеством слоев нитридов от 50 до 200.

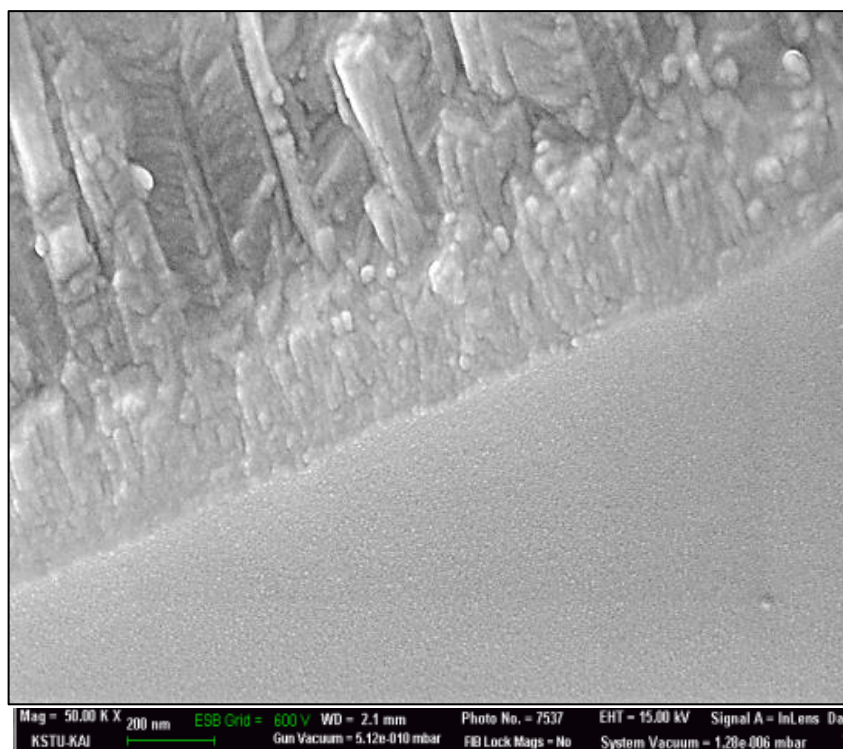
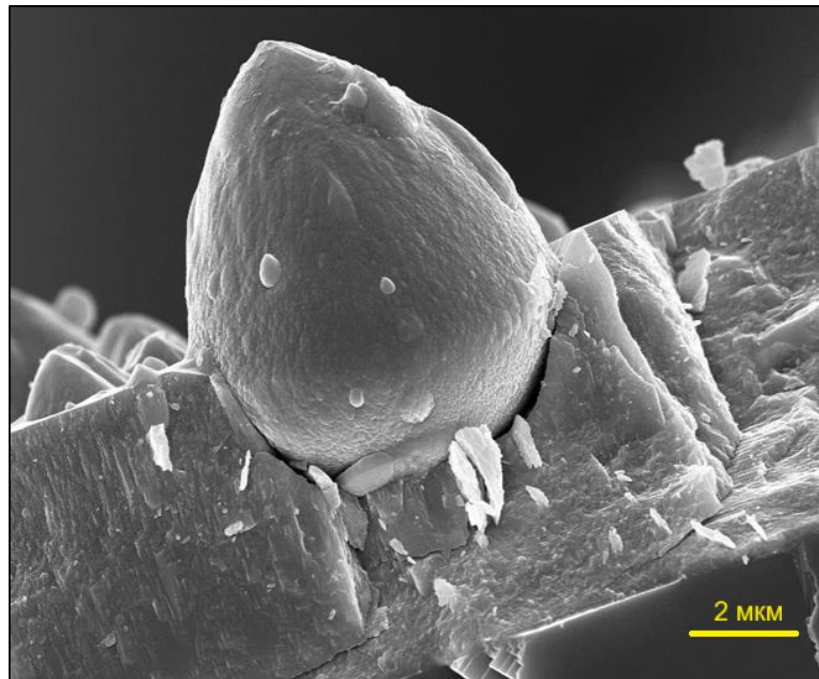


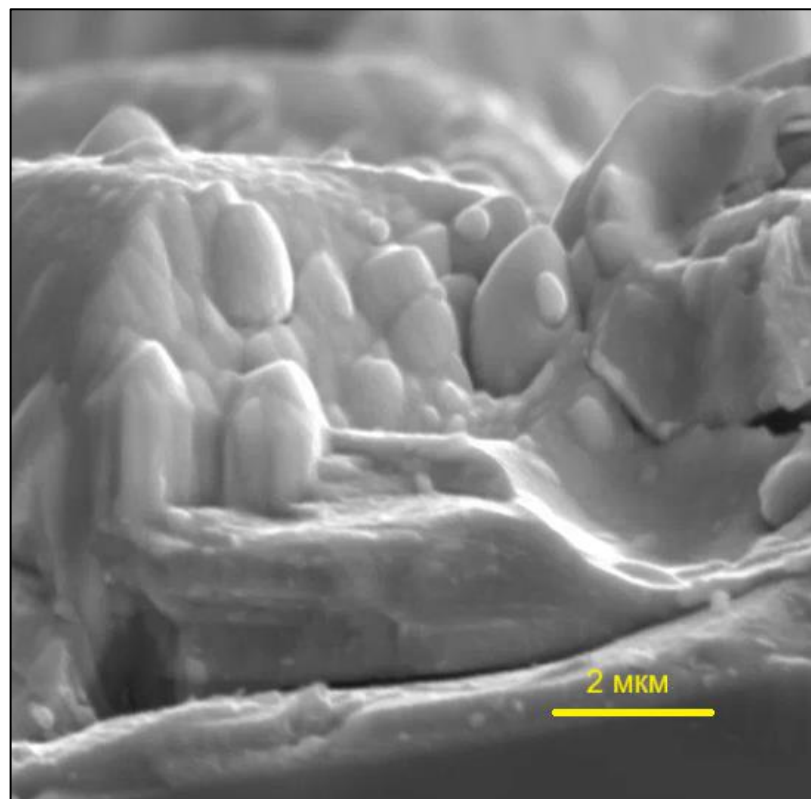
Рисунок 3.39 – Адгезионный слой на сколе керамической подложки и многослойного покрытия, состоящего из столбчатых кристаллов нитридов титана и гафния. Во вторичных электронах титан отражается темными очертаниями, а гафний – светлыми из-за поглощения электронов. Увеличение 50000 крат

Режимы конденсации многослойного функционального нитридного покрытия представлены в таблице Приложения Д. Режимы выбраны в результате подбора наиболее оптимальных параметров на основании анализа свойств формирующегося многослойного покрытия. На рисунке 3.40 представлены микрокапли нитрида титана, образующиеся в покрытии, при увеличении тока, подаваемого на титановый испаритель. Такие микрокапли нарушают целостность и сплошность покрытия.

Толщина покрытия зависит в первую очередь от времени конденсации, и влияет на функциональные свойства биомедицинского материала.



а)



б)

Рисунок 3.40 а, б – Микрокапли нитрида титана, формирующиеся в покрытии при нарушении режимов конденсации

Наружная часть функционального слоя покрытия состоит из слоя нитрида гафния. Слой имеет толщину около 40 нм и содержит нанокристаллиты нитрида гафния с размерами в диапазоне от 6 до 20 нм. Частицы адсорбированы на поверхности покрытия и в структуре.

Для получения этого слоя титановый испаритель отключают, оставляя включенными гафниевые испарители.

При включенных титановых испарителях поверхность может иметь вид, представленный на рисунке 3.41.

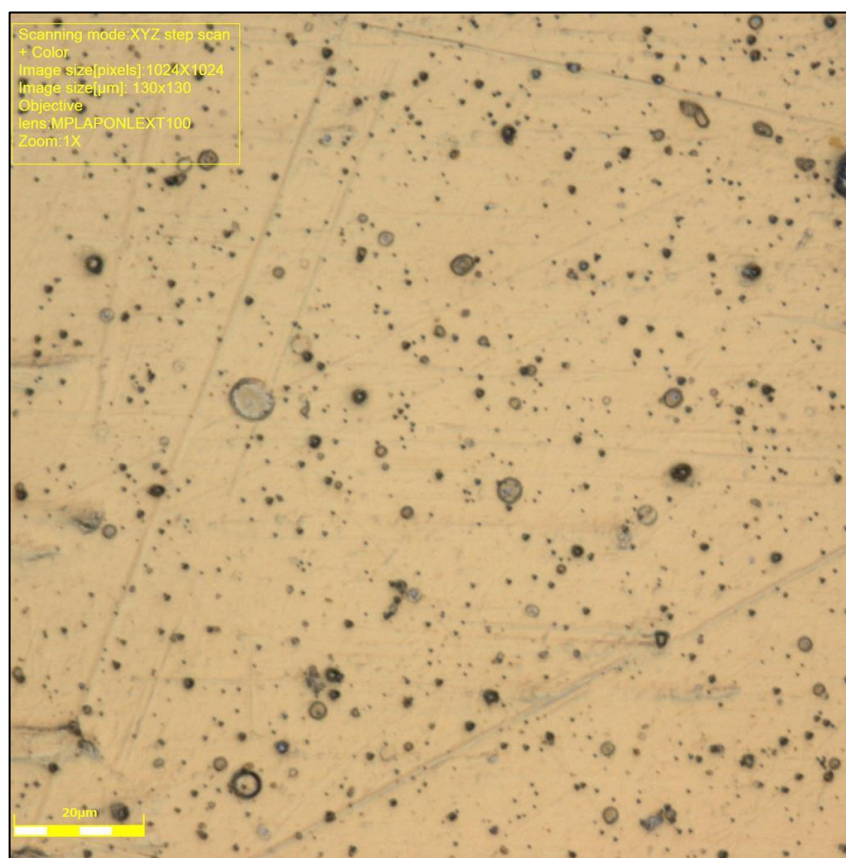


Рисунок 3.38 – Поверхность с нитридным покрытием. Видны пятна от микрокапельной фазы и полосы от абразивной полировки подложки

Такие покрытия могут иметь функциональные свойства, однако не выдерживают циклов стерилизации. На рисунке 3.42 представлена поверхность нитрида титана, после стерилизации.

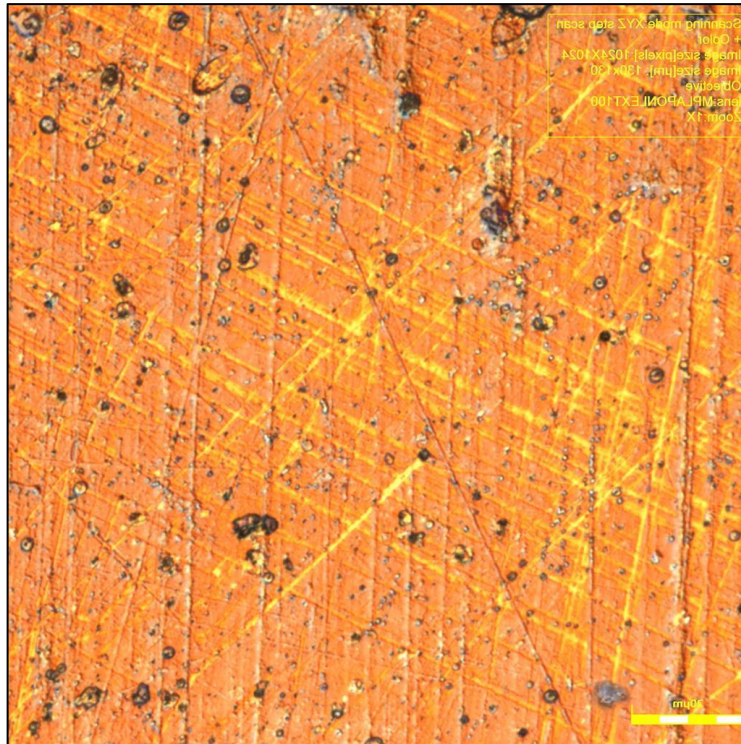


Рисунок 3.42 – Поверхность титановой пластины с покрытием из нитрида титана, после стерилизации

Многослойное покрытие из чередующихся слоев нитридов гафния и титана с верхним слоем из нитрида гафния обладает значительно большей стойкостью. Верхний нитридгафниевый слой сформирован столбчатыми кристаллами нитрида гафния и не оказывает существенного влияния на механические характеристики покрытия и подложки с покрытием в целом. Его важными свойствами являются поверхностная структура и ее показатели, а именно наличие на поверхности нанокристаллитов из нитрида гафния и стойкость к средствам стерилизации.

Исследовали влияние режима нанесения покрытия на двух дуговых испарителях гафния, при характеристиках работы установки, представленных в приложении В, на параметр шероховатости поверхности R_a . Результаты измерения параметра шероховатости поверхности R_a показали диапазон значения величины $R_a = 0,08 - 0,09$ мкм при толщине наружного слоя нитрида гафния 38 нм. Толщина слоев нитридов в многослойном покрытии составляет 14 нм по замеру на срезе покрытия показанного на рисунке 3.43.

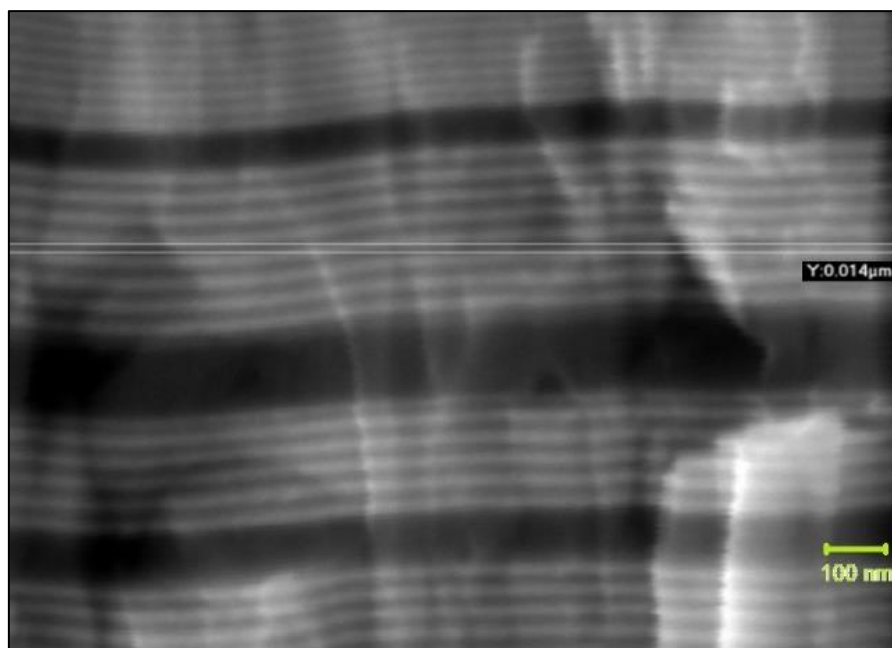


Рисунок 3.43 – Скол многослойного нитридного гафний-титанового покрытия с размерной характеристикой толщины слоя нитрида в 14 нм. Светлым тоном отражены слои с нитридом гафния, а темным – слои с нитридом титана

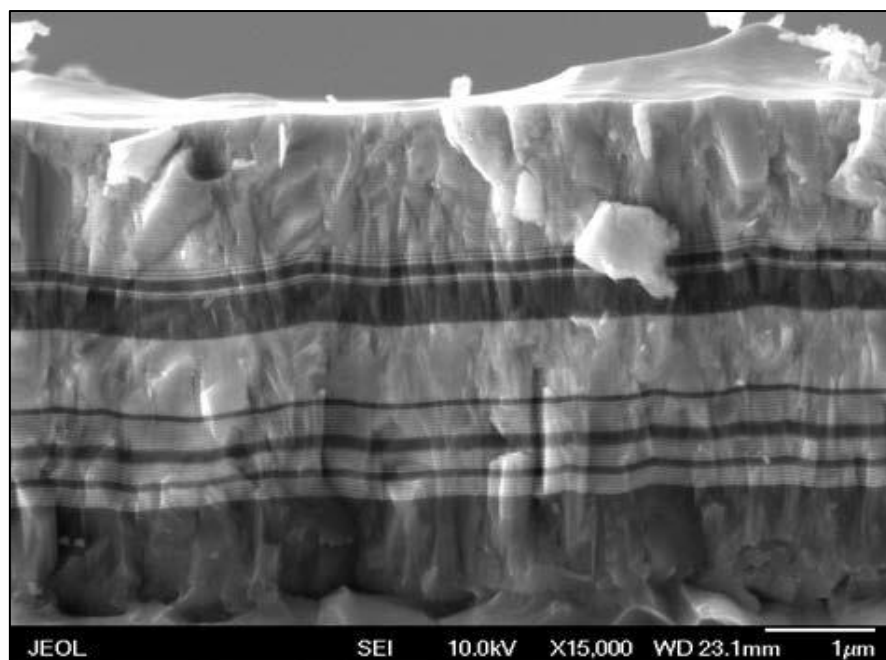


Рисунок 3.44 - Скол многослойного нитридного гафний-титанового покрытия при увеличении 15000 крат. Электронно-микроскопические изображения поверхности покрытия во вторичных электронах.

Многослойное покрытие на подложке из титанового сплава ВТ6 с наличием всех трех архитектурных построений – адгезионного слоя, функционального

построения из нанослоев, специального бактерицидного построения с адсорбированными наночастицами, конденсировано на режимах, указанных в таблицах приложения Д.

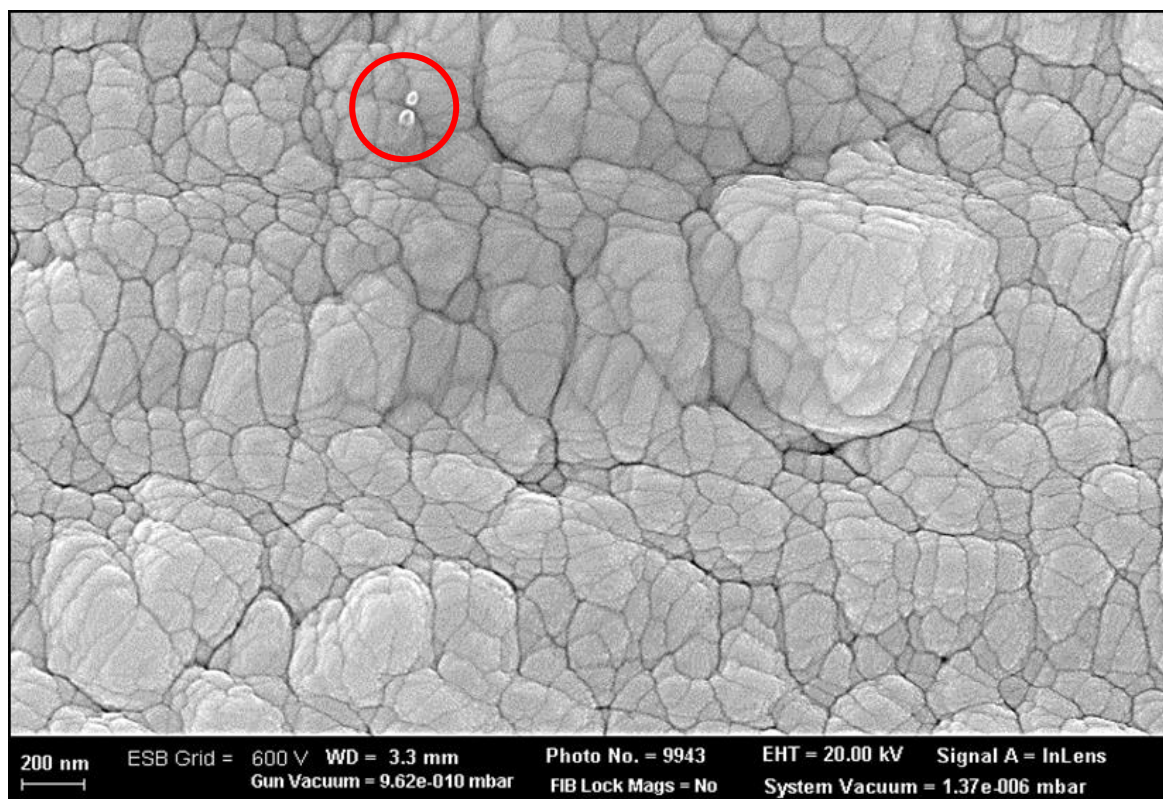


Рисунок 3.45 – Наноразмерная частица размером около 6 нм (отмечена красным) среди выходов кристаллов нитрида гафния, визуализированных на СЭМ, увеличение 50 тыс крат

Определяли технические характеристики многослойного покрытия на подложке из титана ВТ6, как биомедицинского материала, а именно прочность покрытия на разрыв на подложке, шероховатость, твердость, микротвердость, адгезию, устойчивость к стерилизации. Результаты представлены в таблицах 3.6 и 3.7.

Таблица 3.6 – Сведения об основных характеристиках новых биомедицинских материалах с многослойным покрытием на основе HfN-TiN

Стандарты. Патенты по материалу	Основа материала	Покр ытие на подло жке	Структу ра покрытия Толщина слоев, нм, количес тво	Про чнос ть На разр ыв, МПа	Твердость поверхнос ти при нагрузке 0,198 Н, ГПа	Адгез ия покры тия, на отрыв	Собственн ая шероховат ость покрытия, R _a , мкм
Подложка титан ВТ6 ГОСТ 19807-91, Бактерицидное покрытие, патент RU2801170	Ti-6Al- 4V	HfN- TiN	Многосл ойная нано, 14- 25/ 50-200	1080	30 - 50	0,4 ГПа	0,08-0,09
Подложка Кожа хромовая ГОСТ 3674-74, Стежка ортопедическая, патент RU 118861	Кожа хромовая, ортопедич еская	HfN- TiN	Многосл ойная нано, 14- 25/ 30-50	15	Не измеряют	Более 15 МПа	Без контроля

Таблица 3.7 – Медико-биологические показатели новых биомедицинских материалов с многослойным покрытием на основе HfN-TiN

Основа материала	Устойчи вость к циклам стерилиз ации в перокси де водород а 6%, циклы	Барьерные свойства по уменьшению концентрации ионов ванадия и хрома, мол/литр за 30 суток	Цито токсичн ость по перевив аемым культура м, индекс пролифе рации	Бактер иостат ически й эффект по КОЕ , %	Концентр ация токсичны х химическ их элементов в вытяжке имитатора крови, моль/л	Коррозион ная стойкость по циклам кипячения в воде, циклы	Состав покры тия
Ti-6Al- 4V	30, без отслоен ий и следов коррози и	$2,4 \times 10^{-7}$ при отсутствии покрытия и $1,54 \times 10^{-12}$ за покрытием. Снижение на 5 порядков	1,2 -1,8	Остаток КОЕ, менее 5 На сроках более 24 час	Ванадий $1,54 \times 10^{-12}$	30, без коррозии	HfN- TiN
Кожа хромовая, ортопеди ческая	Протирка а спиртом без отсл	Уменьшение концентрации хрома в 35 раз	1,2 -1,8	Не замеря ется	Хром 0,03-0,06. Без покр 0,24 ммол с покр.	Протирка спиртом, без отслоений	HfN- TiN

Биомедицинские материалы соответствуют по медико-биологическим показателям требованиям паспорта на биомедицинские материалы.

3.6 Экспериментальная оценка биологической стойкости материалов с многослойными покрытиями на основе нитридов гафния и титана

В соответствии с [81, 247, 252], биологическая совместимость – это одно из обязательных требований для клинического использования материалов в ортопедии. Это способность материала выполнять свои функции, не проявляя токсичные эффекты в биосистеме и при этом вызывая должный отклик у организма хозяина. В настоящее время концепция биосовместимости включает в себя не только биоинертность, но также и биофункциональность и биостабильность. От новых биомедицинских материалов требуются высокая биосовместимость и функциональные свойства. Таким образом, для полной оценки биосовместимости необходимо исследовать параметры токсичности, антимикробности, устойчивости к экстрагированию, к стерилизации.

Для определения биологической стойкости и биологической активности биомедицинских материалов с многослойными нитридными покрытиями были применены специальные и стандартные методики, они представлены в главе 2.

В исследовании применялись подложки из стали 12Х18Н9Т, титанового сплава ВТ6 и поликристаллического оксида алюминия (поликорунд) с нанесенным на их поверхность многослойным покрытием. Выбор поликорунда объясняется тем, что при тех же параметрах нанесения покрытий, что и на металлическую основу, поликорунд обладает хрупкостью, термостойкостью и химической и биологической инертностью, что позволяет исследовать сколы покрытия на его поверхности.

Для того, чтобы провести исследование биовзаимодействия коллагенсодержащего материала с тканями живого организма, необходимо кожные материалы поместить во влажную среду, что вызывает размножение на материале микрогрибковой флоры и возможны искажения результатов в связи с

биоразложением и активностью микроорганизмов. В связи с этим исследования проводятся на химически и биологически инертных подложках.

3.6.1 Экспериментальные исследования биосовместимости биомедицинских материалов на основе металлов с покрытиями

Известно, что возникновение аллергических реакций, местных воспалений есть результат воздействия металлических имплантатов [398, 399]. Отторжение является следствием растворения металлов, выщелачивания сплавов имплантата и взаимодействия продуктов с иммунной и кровеносной системами живого организма. Ванадий, хром, никель, титан, содержащиеся в высокопрочных металлических сплавах, токсичны и подвержены миграции в живой организм. Поэтому нанесение покрытий, обладающих защитными, барьерными свойствами, и не позволяющими металлам из материала имплантата взаимодействовать с тканями и жидкостями живого организма, является важной задачей. Такие покрытия придают изделию биологическую стойкость, то есть защищают его от изменений, связанных с выщелачиванием, коррозионным растворением материала. Выходы токсических продуктов определяются как следовые, что сопряжено со значительными методическими и техническими трудностями их анализа.

С целью установления биологической стойкости материала имплантатов с нитридными гафниево-титановыми покрытиями и барьерных свойств покрытий, исследовали количественно миграцию ионов металлов из покрытий и материала подложек из титана марки VT6 и стали марки 12X18H9T, заведомо токсичной меди, применяемых в медицине. В исследовании использованы три различные методики, поскольку определение сверхмалых концентраций сопряжено с зависимостью результатов от метода исследования.

Для приготовления жидких экстрактов металлические образцы с покрытием или без покрытия, как контроль, погружали в физиологический изотонический раствор хлорида натрия или воды и экстрагировали в течение определенного времени, до исследования была проведена их предстерилизационная очистка, а также стерилизация методом кипячения в воде. Объемы экстрагирующей жидкости

(10 мл) и площади поверхности образцов (10 см²) имели соотношение 1:1 (см² /мл) по рекомендациям ГОСТ /ISO 10993.

Определение следовых концентраций металлов в воде выполнено с использованием биохимического сенсора на основе иммобилизованной холинэстеразы [400]. Результаты представлены в таблице Л1 Приложения Л, в которой также указаны материалы, из которых изготовлены объекты исследования. Нитриды испытаны как покрытия с толщиной 4 мкм по всей поверхности подложки из титана толщиной 0,5 мм.

Из результатов, представленных в таблице следует, что количество ионов Си в растворе с временем увеличилось на порядок. Образец стали также неустойчив к коррозии в водных растворах и выделяет ионы хрома. Концентрация ионов от нитридов титана и гафния ни через 60, ни через 90 суток не достигла пределов чувствительности метода ($\leq 10^{-10}$ моль/л), наличие которых показало бы их миграцию в исследуемых растворах и условиях. Эти соединения, исходя из результатов, являются наиболее стойкими к взаимодействию с водными средами в течение длительного периода времени и могут обеспечить биостойкость материалов имплантатов к жидким средам живого организма.

С использованием рентгенофлуоресцентного метода (РФА) спектроскопом «S2 Picofox» с полным отражением определяли количественно C_{me} при температуре 35-37°C жидкой среды (0,9 % раствора хлорида натрия) и длительности экстрагирования в 30 суток. Для этого исследуемые объекты (материалы с покрытием и «свидетели» - без покрытия) загружали в полимерные шприцы-контейнеры.

Далее проводили исследование C_{me} токсических элементов – ванадия и хрома из образцов материалов без защитных покрытий, а затем исследовали C_{me} из образцов с нитридным покрытием. Также в тех же экстрактах исследовали C_{me} ионов титана и гафния для подтверждения безопасных концентраций этих химических элементов выходящих из покрытий по нормативам для имплантатов по ГОСТ Р 52770 и зарубежным данным [401]. Для ванадия она составляет не более 1мкг/дм³, а для титана 0,1 мг/дм³.

Определение сопровождалось выявлением дополнительных химических элементов из аптечного раствора NaCl и экстрагируемыми из шприц-контейнера с резиновым уплотнением. Результаты определения концентраций элементов из образцов титана ВТ 6 с покрытием и без покрытия приведены на рисунке 3.39.

Концентрация титана в экстракте из металлического титана без покрытия составила 235×10^{-6} г/литр, а ванадия 12×10^{-6} г/литр, что по их соотношению 90:4 близко к соотношению этих элементов в титановом сплаве. У экстракта от образцов с многослойным покрытием концентрация титана составила 139×10^{-11} г/литр, а ванадия $76,5 \times 10^{-12}$ г/литр. Видно, что концентрация ванадия в экстракте от образца с покрытием на пять порядков ниже, чем от образца без покрытия для тех же условий экстрагирования. Следовые измеренные концентрации ванадия свидетельствуют о значительном барьерном эффекте от многослойного нитридного гафниево-титанового покрытия в отношении миграции ванадия. Понижение концентрации титана с 235×10^{-6} г/литр до 139×10^{-11} г/литр от многослойного нитридного гафниево-титанового покрытия объясняется более высокой стойкостью к водной коррозии нитрида титана во взаимодействии с нитридом гафния на наноуровне в многослойном наноструктурированном состоянии. Отсутствие нормативных предельных концентраций для вытяжек гафния как материала имплантатов позволяет предложить эту величину в 0,1-0,4 мг/дм³. Наличие титана и гафния в водном экстракте минимально и их молярная концентрация (М) составляет соответственно $2,9 \times 10^{-11}$ моль/литр и $4,1 \times 10^{-12}$ моль/литр. По таким концентрациям можно судить о значительной стойкости многослойного покрытия к коррозии в условиях живого организма, то есть биостойкости. Замечено так же, что скорость выхода ионов гафния замедляется примерно в два раза в изотоническом растворе хлорида натрия, применявшемся в эксперименте как имитатор плазмы крови.

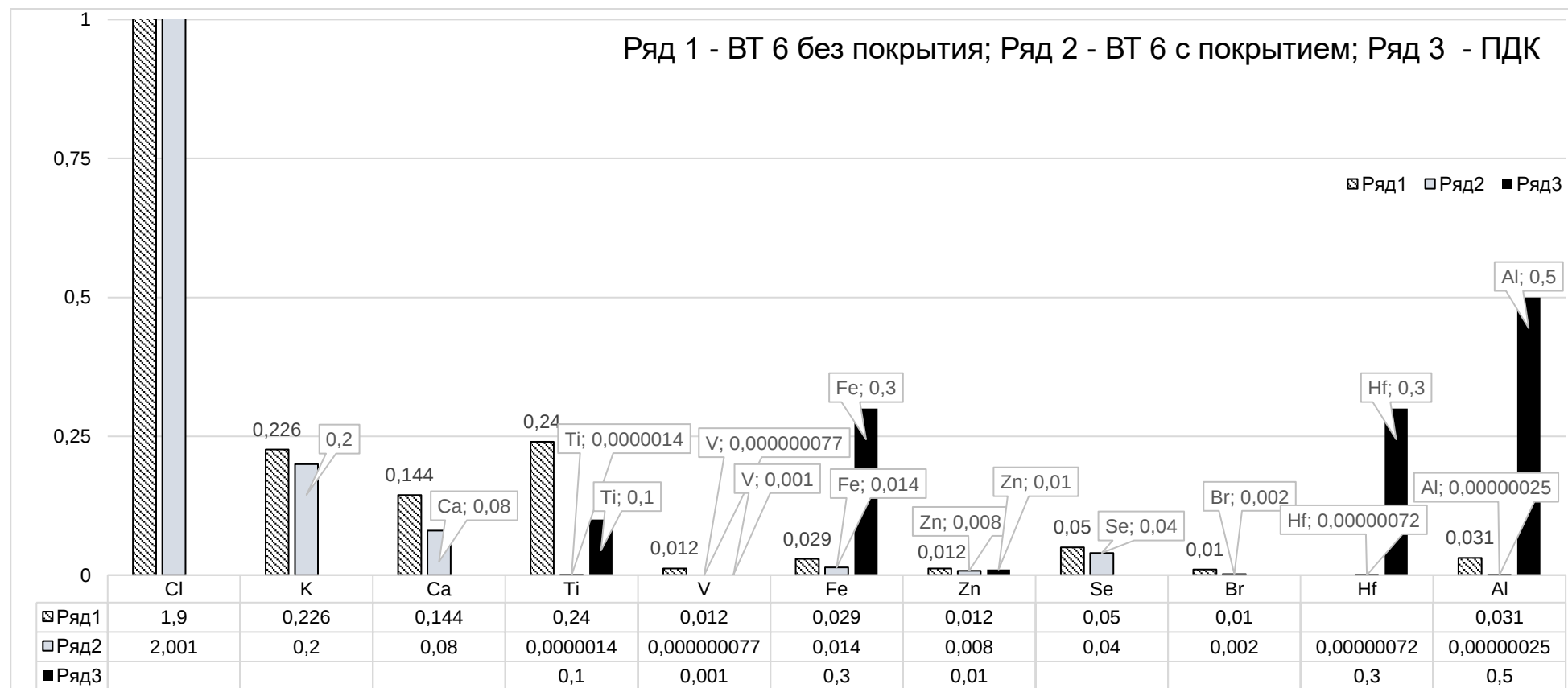


Рисунок 3.46 – Определение концентраций элементов

Аналогичное исследование для образцов на основе кожевенного материала установило, что при наличии нитридных покрытий на поверхности кожевенного материала, количественное определение ионов хрома, попадающего в экстрагирующую жидкость, снижается в 35 раз. Выявлено, что при экстрагировании в воду с образца с покрытием, концентрация хрома (Cr) за 30 суток составляет 245 мкг/л, а при отсутствии покрытия - 8720 мкг/л. Меньший барьерный эффект от многослойного нитридного гафниево-титанового покрытия на коже ортопедической связан с пористой структурой покрытия, обеспечивающей паро- и воздухопроницаемость полимерного материала.

Динамику скорости изменения выхода ионов титана и гафния из материала покрытия на титановой подложке проводили массспектрометром «NexION 300D», при этом экстрагирующей жидкостью была сверхчистая вода. Установлены в пробах следовые концентрации этих элементов со значениями от 0,29 до 0,68 нмоль/л для титана и от 0,041 до 0,084 нмоль/л для гафния. Результаты расчета скорости миграции при температуре 35-37 °C приведены в таблице 3.9, скорость миграции приведена по массе ($\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$) и в молях ($\text{моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$), для удобства анализа.

Таблица 3.9 – Результаты оценки скорости миграции титана и гафния в зависимости от времени взаимодействия с водой

№	Материал покрытия/ $T_{\text{экстр}}$, час	$V_{\text{мигр Ti}}$		$V_{\text{мигр Hf}}$	
		$\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$	$\text{моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$	$\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$	$\text{моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$
1	(Ti+Hf)N ₂ /24	$1,33 \cdot 10^{-10}$	$2,80 \cdot 10^{-12}$	$6,23 \cdot 10^{-11}$	$3,50 \cdot 10^{-13}$
2	(Ti+Hf)N ₂ /72	$2,75 \cdot 10^{-11}$	$5,75 \cdot 10^{-13}$	$2,32 \cdot 10^{-11}$	$1,30 \cdot 10^{-13}$
3	(Ti+Hf)N ₂ /720	$1,9 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$5,62 \cdot 10^{-15}$

В результате эксперимента наличия линейной зависимости между $T_{\text{экстр}}$ и $C_{\text{ион}}$ не выявлено. Это можно объяснить тем, что в процессе выхода нанокристаллитов с поверхности их количество в составе верхнего слоя уменьшается с концентрации и скорости миграции уменьшаются.

При исследовании покрытия, в состав которого входит только HfN , миграция ионов гафния в водную среду из него составляет около одного нмоль/л за 10 суток экстрагирования, что превышает миграцию гафния из композиционного многослойного покрытия на один-полтора порядка.

Результаты определения сверхнизких концентраций ионов металлов показали высокую устойчивость нитридов титана и гафния к миграции в водные растворы, стойкость которых превышает стойкость нержавеющей хромоникелевой стали на два порядка.

Антимикробные свойства исследуемых материалов с многослойными покрытиями на основе нитридов титана и гафния определяли на музейных культурах микроорганизмов и полученных в ГАУЗ ДРКБ г. Казани.

Результаты исследований представлены в таблицах Л2 и Л3 Приложения Л. Антимикробным эффектом, судя по данным, обладает большинство металлических образцов с покрытием. При этом эффект их взаимодействия с госпитальной микрофлорой неоднозначен. Так, многослойные покрытия из нитридов титана и гафния обладают наиболее широким спектром действия, при этом их эффект существенней и лишь в 40 крат меньше, чем у бензилпенициллина. Самым бактерицидным материалом, ожидаемо, в связи с токсичностью является медный образец.

В эксперименте с 24-х часовым водным экстрактом после термостатирования водный экстракт смешивали с культурой клеток и высевали на питательные среды. Минимальный рост, а значит, максимальное снижение количества микроорганизмов было при взаимодействии *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa* с водным экстрактом из

TiN+HfN. Т.е. именно эти материалы обладают максимальным антимикробным эффектом.

Антимикробная активность (биоактивность) титанового материала с многослойным гафниево-титановым нитридным покрытием, проявляется за счет воздействия нанокристаллитов на микрофлору, а не за счет токсического эффекта. Материал перспективен для производства имплантируемых винтов и пластин для остеосинтеза. Прогнозируется снижение на 10-15 % осложнений и повторных операций от бактериальных и аллергических абсцессов при операциях остеосинтеза в травматологии.

Углубленные исследования антимикробной активности многослойного покрытия из нитридов титана и гафния на музейных штаммах культуры приведено на рисунке 3.47 в обработанном для наглядности виде.

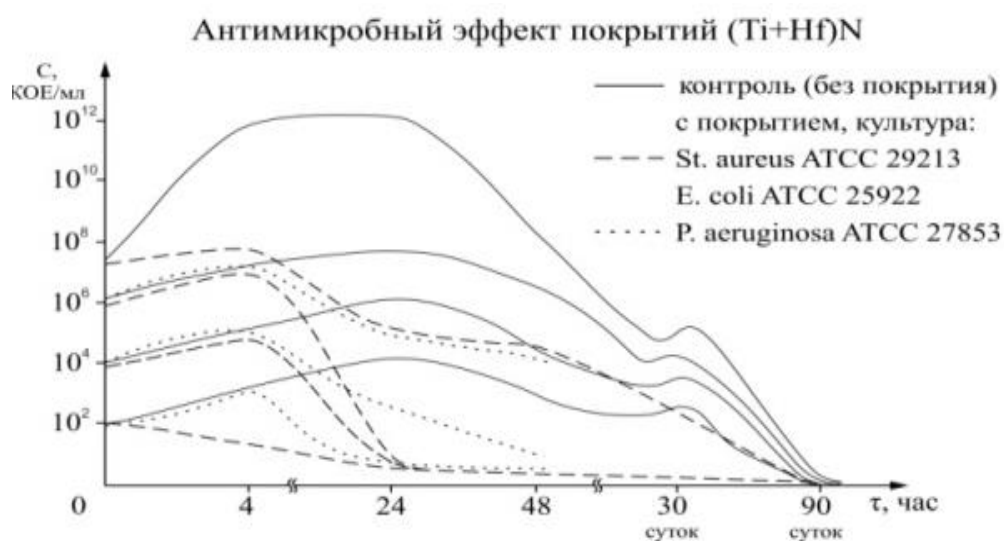


Рис. 3.47 – Антимикробная активность многослойного покрытия из нитридов гафния и титана на музейных штаммах болезнетворной микрофлоры разной исходной концентрации.

В течение четырех часов начинается прирост микроорганизмов, он длится до тех пор, пока питательная среда не будет исчерпана, далее на графике видно падение линий прироста, заключительный небольшой подъем

связан с размножением микроорганизмов на собственных отмирающих клетках. Иначе выглядит картина на гафниевых покрытиях. В самые первые часы происходит увеличение численности микрофлоры (КОЕ) примерно на порядок, но затем происходит интенсивное отмирание болезнетворных культуральных структур вплоть до полной гибели культуры. Так происходит со стафилококком и в меньшей степени с синегнойной палочкой, что связано с различием строения оболочки микроорганизма. Штаммы госпитального происхождения более устойчивы к внешним воздействиям и порой не реагируют на антибиотики. Госпитальные штаммы микрофлоры показали аналогичную чувствительность к материалу покрытия в эксперименте и был подтвержден антимикробный эффект от покрытия нитридов гафния и титана, несмотря на определенную устойчивость госпитальной инфекции к антибиотикам. Антимикробный эффект от покрытий из нитрида титана не выявлен. Фунгицидный эффект от нитридного гафниево-титанового покрытия оценивали на образцах из натуральной кожи с TiN+HfN покрытием. Покрытие имело блочную, а не сплошную структуру и размеры его структурных элементов не превышали 1 мкм [403]. Особенности экспериментов с микозными патогенными культурами заключаются в малой скорости их роста и устойчивости к внешним факторам. В эксперименте использовали патогенную микозную культуру из семейства трихофитонов. Оценочные результаты эксперимента показали наличие фунгицидных свойств у HfN-TiN покрытия.

Исследование клеточной токсичности (цитотоксичности) проводили на перевиваемых культурах клеток животных (таблица Л 4), выбранных из-за их способности к неограниченному росту и делению вне организма. При индексе пролиферации менее 1 материал считается токсичным для перевиваемых клеточных культур. Использование этой методики позволяет с высокой достоверностью определять токсичность биомедицинских материалов. Установлено, что материал покрытия из нитрида гафния и титана не

способствует ускоренному росту культур, что устраняет бесконтрольный рост на материале.

Подробно исследовали эпителиоподобные и фибробластные клетки ТР и НГУК на пролиферацию, которые схожи с клетками человека. По методике исследований образцы заливали экстрактом гафниево-титановых нитридных покрытий осажденных на титановой основе. Результаты представлены в виде гистограмм на рисунке Л1.

Установлено, что трехдневные вытяжки из исследуемых покрытий также не оказывают токсического действия на исследуемые культуры клеток, однако тридцатидневные вытяжки не показали таких же однозначных результатов. Установлено снижение на 20% индекса роста эпителиоподобных культур клеток, что связано с особенностями культур. Исследование клеточной токсичности показало, что многослойные гафний-титановые нитридные покрытия по индексу пролиферации не обладают угнетающим действием к перевиваемым клеткам, а также не вызывают их патологического, ускоренного роста.

Отсутствие токсичности покрытия HfN-TiN позволили проводить исследования в эксперименте на теплокровных животных. В качестве тест-объекта использованы половозрелые белые крысы, самцы с массой тела в диапазоне от 250 до 300 г. При исследовании металлические образцы из меди и титана с покрытием из нитрида титана и гафния в виде скоб вводили животным в кость в верхней трети голени. Исследование проводили в течение 3 месяцев, с фиксацией поведения, изменения массы тела, состава крови, а также проведены гистологические исследования внутренних органов.

Визуально, через десять суток на группе с имплантатами из HfN-TiN мягкие ткани животных вокруг места операции соответствовали послеоперационным нормам. Группа с медью дала абсцессы, воспаление и инфильтрацию у всех животных в группе. Эта разница в эффектах сохранялась и через тридцать дней, а через 60 дней в группе с нитридом титана и гафния

имелось лишь одно животное с признаками воспаления, к девяностому дню таковых не было, так как имплантат полностью прижился. Медные имплантаты после их изъятия показали частичное разрушение. Внешне группа с медными имплантами дала воспалительную реакцию, а к 60 дню проявилось облысение в местах имплантации.

Хорошо перенесли имплантацию животные из группы материала из нитрида гафния и титана, рисунок Л2. В этой группе животных не обнаружено статистически достоверной разницы по сравнению с контрольной ни в одном из показателей поведенческих характеристик и характеристик крови животного на протяжении всего эксперимента.

Через 10 суток после операций по имплантации подопытные животные в равной степени реагировали на пребывание инородного тела и на операционную травму: незначительно понижалась масса тела, в среднем на 5-10 г, увеличивалось содержание гемоглобина, эритроцитов, усиливалась фагоцитарная активность за счет тканевых повреждений – увеличивалось число лейкоцитов. Результаты по анализу крови показаны на рисунках Л3 и Л4.

У группы животных с медными имплантами определено повышенное содержание лейкоцитов в крови и снижение гемоглобина. Это признак продолжающегося воспаления и наличия хронической токсичности. Положительная картина по составу крови в группе с имплантатами с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния. В экспериментах не обнаружено воспаления, что говорит об отсутствии биологического воздействия многослойного покрытия из нитридов гафния и титана в эксперименте на теплокровных.

3.6.2 Экспериментальные исследования безопасности биомедицинского материала на основе натуральной кожи с покрытием

С целью получения данных о биологической активности и совместимости кожаного материала с многослойным покрытием из нитрида титана и гафния с кожей человека проведено исследование защитных функций кожи по изменению pH поверхности кожи. Для этого из кожаного материала с покрытием были изготовлены обувные стельки (рисунок 3.48), и проведена экспериментальная носка в летний период и оценен водородный показатель смывов с поверхности стопы после контакта.



Рисунок 3.48 – Стельки ортопедические (а) и стельки ортопедические с биоактивным и биостойким HfN-TiN покрытием (б)

Установлено, что покрытие на коже имеет блочную структуру и отличается по структуре от покрытия на металле-титане ВТ6. Это связано с особенностями формирования покрытия, содержащего в составе оксиды, синтезированные из кислорода подложки-кожи.

На рисунке 3.49 представлен график изменения pH стопы человека во время носки стелек с покрытием HfN-TiN и без покрытия.

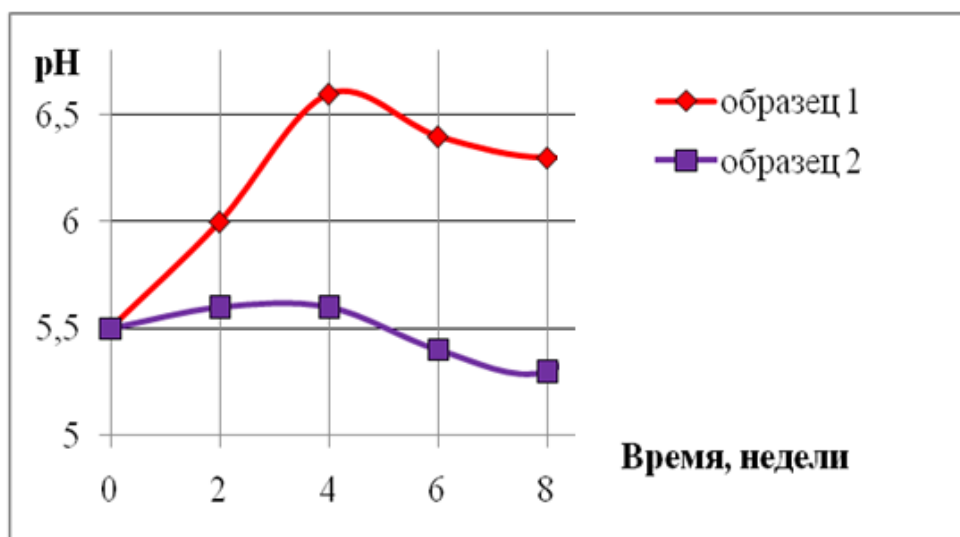


Рисунок 3.49 – Колебания уровня pH кожи стопы с течением времени при носке обуви со стельками без нитридного слоя (образец 1) и стельками с покрытием многослойным из нитридов титана и гафния (образец 2)

Установлено, что pH кожи стоп после взаимодействия с кожаным материалом с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния и без покрытия показало незначительное отклонение кислотности кожи стопы от контрольного образца в первые недели исследования. Далее, видно, что образцы с покрытием из нитрида гафния и титана дают более кислую среду, чем контрольная стелька без покрытия, что позволяет не нарушать защитную среду по показателю pH для кожи стопы человека.

В соответствии с лабораторными испытаниями центра ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в РТ» (№ 48605), Приложение Ж, ортопедическая стелька из натуральной кожи хромовой для протезов по ГОСТ3674-74 с покрытием из нитридов титана и гафния установлена как нетоксичная, согласно МР №29ФЦ/2688-03. Миграция химических веществ в воздушную и водную среды составляет: формальдегида менее 0,003 мг/м³, титана менее 0,0001 мг/л, хрома 0,0004 мг/м³ (в пересчете на оксид хрома (VI)). Определенные концентрации не превышают предельно-допустимых концентраций и соответствует требованиям ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно

допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест», ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». Стелька может быть допущена к долговременному контакту с кожей человека.

Проведенное исследование взаимодействия кожи стоп человека с изделиями в виде стелечной продукции на основе разработанных кожевенных материалов с конденсированными покрытиями на поверхности установило, что при присутствии покрытия, кожа стоп защищена от изменений pH поверхности взаимодействия кожи человека и изделия, что благотворно сказывается на процессе ношения обуви, т.е. стелечная продукция, изготовленная на основе кожевенных материалов с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния может применяться для ортопедических изделий.

Выводы по 3 главе

1) Проведено формирование методом КИБ многослойного нанокпозиционного покрытия на основе на основе нитридов гафния и титана. При этом количество слоев составляет от 50 до 200 ед., толщина одного слоя покрытия находится в диапазоне от 14 до 25 нм, общая (суммарная) толщина всех слоев, составляющих целое покрытие 2-5 мкм, с микротвердостью в 30-50 ГПа. Покрытие имеет нанокпозиционную структуру. Суммарное содержание химических элементов в покрытии на титановой подложке по массе: титана 10-12%, гафния 80-81%, азота 7-10% и наличием в зоне контакта слоев нитридов титана и гафния фазы замещения составом TiHfN_2 и толщиной слоя не более 1 нм. Получен патент на бактерицидное покрытие (приложение И).

2) Разработана и экспериментально подтверждена наиболее оптимальная технология конденсации многослойного покрытия на основе нитридов гафния и титана. Давление азота составляет 0,2 Па, опорное напряжение - 220-240 В, частоте вращения манипулятора 2,0-2,4 мин⁻¹ и токи дуговых испарителей гафния 2х75 А, титана 60 А. Скорость конденсации нитрида титана при этом составляет 1,25 нм/с, нитрида гафния 0,44 нм/с от двух испарителей.

3) Обоснованы условия осаждения на поверхности слоя нитрида гафния толщиной 40 (28-50) нм с нанокристаллитами нитрида гафния размером 6-20 нм в процессе формирования многослойного покрытия.

4) Экспериментально определена толщина слоев многослойного покрытия в диапазоне 14-25 нм, столбчатая наноструктура покрытия и ее архитектура, состоящая из трех основных групп слоев: адгезионного, функционального прочностного и малопроницаемого и наружного биологически активного с нанокристаллитами на поверхности и захороненными в покрытии.

5) Энергодисперсионным и методом Оже-спектроскопии определен состав слоев покрытия как нитриды металлов титана и гафния. В наночастицах нитрида гафния обнаруживается избыток азота, металлическая фаза не обнаруживается. Покрытие на коллагеновой подложке содержит в составе оксиды титана и гафния. Покрытие на коллагене сформировано отдельными блоками с ГЦК структурой, прикрепленными к карбоксильным группам в молекуле белка и имеющим отрицательный заряд. Блоки имеют размеры в толщину покрытия 0,7-0,9 мкм, многослойную структуру и подвижны друг относительно друга, что обеспечивает влаго- и газопроницаемость коллагена кожи как натурального паропроницаемого материала.

6) Многослойное покрытие замедляет миграцию ванадия с титанового сплава для костных имплантатов на 4-5 порядков, а миграцию ионов хрома из кожи хромовой для протезов в 35 раз. Скорость миграции гафния с

поверхности покрытия 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. Покрытие устойчиво к средствам стерилизации, включая устойчивость к химическим агентам на основе пероксида водорода.

7) Многослойное гафниево-титановое нитридное покрытие проявляет антимикробные бактериостатические свойства и угнетает рост болезнетворной микрофлоры: стафилококка золотистого, синегнойной палочки, кишечной палочки, клебсиеллы. Антимикробная активность гафниево-титанового нитридного покрытия по стафилококку оценивается в 40 меньшей, чем у бензилпенициллина.

8) Покрытие нетоксично и проявляет биостойкость на клеточном уровне по величине индекса пролиферации от 1 до 2 по перевиваемым клеточным культурам животных и поддерживает рост фибробластов человека.

9) Многослойное гафниево-титановое нитридное покрытие при имплантации в эксперименте не оказывает токсического и отрицательного влияния на поведенческие, массовые, ростовые характеристики теплокровных животных. Имплантация покрытия отрицательно не влияет на компоненты крови животных с имплантатами.

10) Многослойное нитридное гафниево-титановое покрытие на натуральной коже стелек ортопедических защищает кожу стоп от изменения водородного показателя на границе кожа человека – коженный материал стельки и рекомендуется для использования в ортопедии. Материал стельки с покрытием зарегистрирован как патент и имеет гигиенический сертификат.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРИДНЫХ ГАФНИЕВО-ТИТАНОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

В главе приведены энергетические параметры неравновесной плазмы пониженного давления, 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. Приведены результаты исследования влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики натурального коллагенсодержащего полимера с наноструктурированным покрытием для ортопедии. Представлена физическая модель взаимодействия потока низкоэнергетических ионов с поверхностью материала с многослойными нитридными гафниево-титановыми покрытиями и влияние плазменной обработки на выход наночастиц из покрытия. Основные результаты представлены в [404-416].

4.1 Энергетические параметры неравновесной плазмы пониженного давления (НППД)

В настоящее время появились работы, указывающие, что основной вклад в модификацию твердых тел при использовании струйных высокочастотных разрядов, работающих при пониженных давлениях, вносят низкоэнергетические ионы (с $W_i = 30 - 100$ эВ) и $j_i = 0,5 - 25$ А/м². [417, 418].

4.1.1 Изменение усредненного по времени ВЧ потенциала плазмы ($\phi_{пл}$)

Из постановки задачи следует, что для определения ВЧ потенциала плазмы в окрестности обрабатываемого тела необходимо выполнить следующие условия:

- 1) Достоверность измерений во всем диапазоне варьирования параметров описанной выше ВЧ-плазменной установки пониженного давления;
- 2) Иметь координатное устройство для измерения пространственных зависимостей ВЧ потенциала плазмы $\phi_{пл}$ от входных параметров установки в окрестности обрабатываемого тела;
- 3) Обеспечить защиту от ВЧ-наводок.
- 4) Для использования значения усредненного потенциала плазмы в качестве непрерывно контролируемого технологического параметра, необходимо, чтобы схема регистрации давала его значение без дополнительной обработки результатов измерений.

С целью определения $\phi_{пл}$, усредненного по t около обрабатываемого тела разработан одиночный зонд с координирующим устройством для его перемещения. При этом необходимо выполнить условие, чтобы d зонда был значительно меньше $l_{св.э.}$. При рабочем давлении в разрядной камере 0,5 Торр длина свободного пробега электрона составляет около 0,5 мм. В качестве токообразующего проводника зонда была использована молибденовая проволока диаметром 30 мкм, т.е. обеспечивалось надежное выполнение указанного соотношения. Длина не покрытого стеклом конца проволоки составляла около 5 мм.

При этом наиболее серьезным препятствием для проведения корректных измерений усредненного по времени потенциала является влияние высокочастотных токов, стекающих из плазмы на зонд. Т.е. даже в случае, когда постоянный ток, протекающий в электрической цепи имеет нулевое значение, однако наложение на зонд приводит к смещению $\phi_{пл}$ на

неизвестную величину, что в результате дает смещение сигнала с зонда усредненного по времени потенциала плазмы. В связи с этим в данной работе предложена схема (рис.4.1). Зондовое устройство через сопротивление R подключается к кабелю, другой конец которого через микроамперметр (Щ4313) подключался к источнику питания Б 5-50, напряжение на котором измерялось цифровым мультиметром В 7-20. Конденсатор $C1$ емкостью 6800 пф вместе с сопротивлением R выполнял роль высокочастотного фильтра.

Изменением величины R можно было влиять на величину высокочастотного тока, стекающего на зонд и наблюдать за изменением при этом значения плавающего потенциала. Поскольку модификация металлических поверхностей на установке ПУ-ВЧ мед. проводится на частоте 13,56 МГц, отладочные эксперименты проводились на установке «ВЯЗ» - 13,56 МГц.

Изменение величины R оказывало весьма значительное влияние на измеряемую вольтамперную характеристику зонда и на величину $\phi_{пл}$ - значение плавающего потенциала. Данные представлены на рисунках 4.2 – 4.4.

ВЧ-наводка (рис.4.4-4.5) существенно влияет на величину $\phi_{пл}$, а следовательно, на измеряемую величину усредненного во времени потенциала плазмы. При увеличении R с 1 кОм до 51 кОм величина плавающего потенциала увеличивалась с 5 В до 55 В. Зонд во время проведения эксперимента устанавливался в середине междуэлектродного промежутка, напряжение на электродах составляло 205 В, рабочее давление - 0,5 Торр. Из рисунка 4.3, показывающего ход ВАХ зонда вблизи нуля тока, можно заключить, также, что измерение R оказывает влияние и на измеряемое значение концентрации электронов. Влияние R на значение измеряемой электронной температуры выражено меньше. Для выяснения оптимального значения величины сопротивления R получена зависимость плавающего потенциала на зонде от сопротивления R , показанная на рис.4.5. Хорошо видно, что при увеличении развязывающего сопротивления выше 200 кОм

значение плавающего потенциала выходит практически в насыщение и достигает 55 В. Очевидно, что при таких значениях R регистрировать всю ВАХ зонда затруднительно из-за значительного падения напряжения на этом сопротивлении, но измерение точки плавающего потенциала никаких трудностей не вызывает.

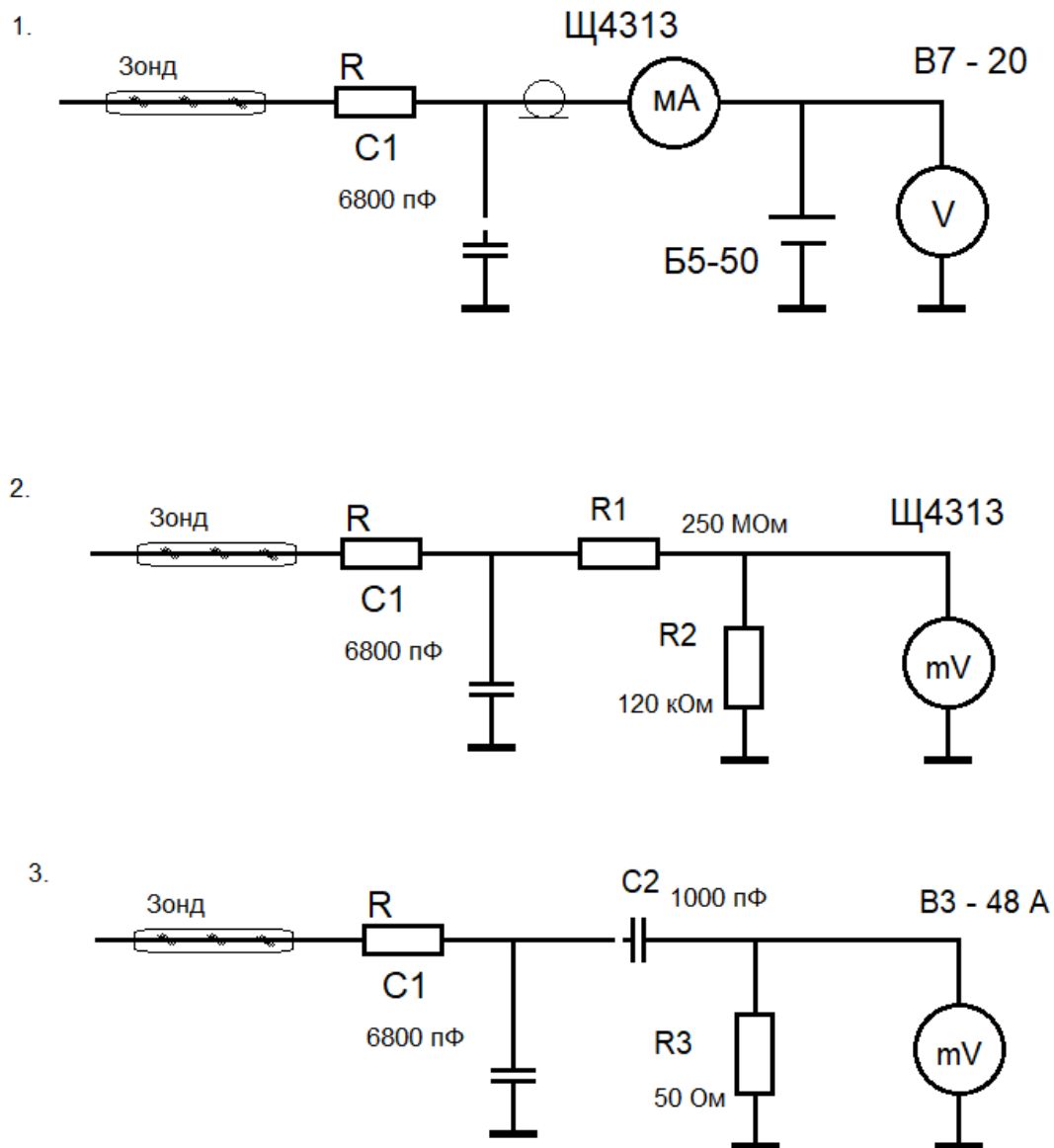


Рисунок 4.1 – Схемы зондовых измерений:

1. Измерение плавающего потенциала по измерению нуля на зонд;
2. Измерение плавающего потенциала с помощью высокоомного делителя;
3. Измерение ВЧ-потенциала.

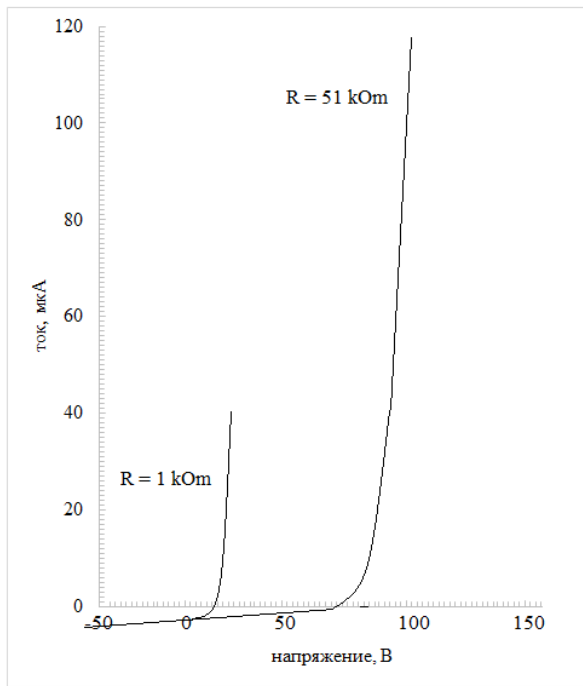


Рисунок 4.2 – Вольтамперные характеристики зонда при различных значениях развязывающего сопротивления. Частота - 3,1 МГц, давление – 0,5 Торр, напряжение на электродах – 205 В, расстояние между электродами – 21 мм.

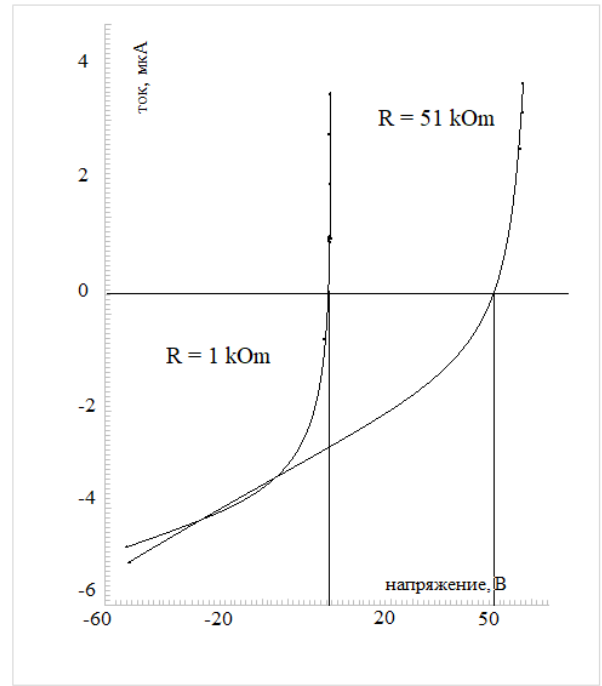


Рисунок 4.3 – Вольтамперные характеристики зонда при различных значениях развязывающего сопротивления. Частота - 3,1 МГц, давление – 0,5 Торр, напряжение на электродах – 205 В, расстояние между электродами – 21 мм.

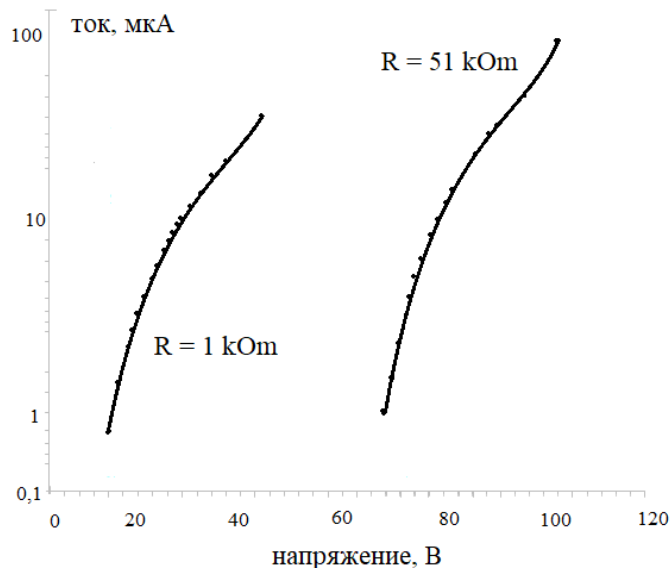


Рисунок 4.4 – Вольтамперные характеристики зонда при различных значениях развязывающего сопротивления. Частота – 3,1 МГц, давление – 0,5 Торр, напряжение на электродах – 205 В, расстояние между электродами – 21 мм.

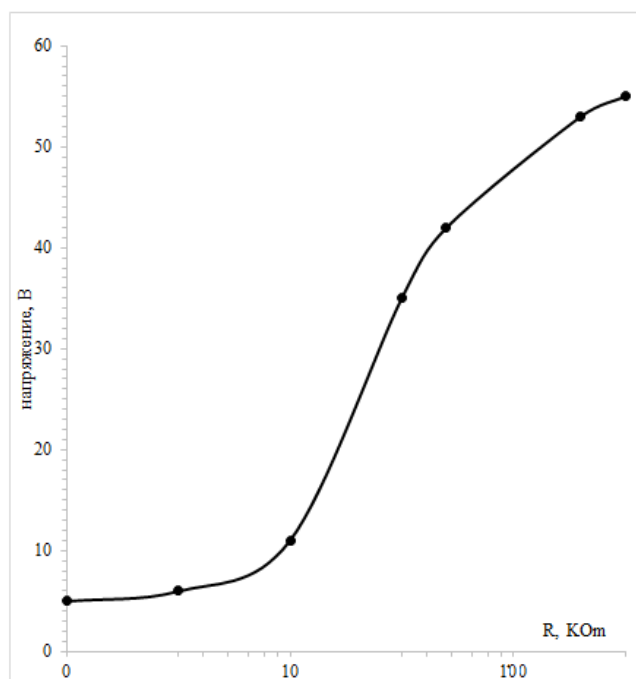


Рисунок 4.5 – Зависимость плавающего потенциала на зонде от сопротивления развязывающего резистора

При этом, значение постоянного потенциала плазмы больше регистрируемого значения плавающего потенциала на величину $6,3 \cdot T_e$. Значение T_e , измеренное по полученным ВАХ, составило 1,5 эВ, поэтому для получения постоянного потенциала плазмы необходимо к измеренному значению плавающего потенциала добавлять 9,45 В. Для удовлетворения требования простоты измерительной схемы и проведения прямых измерений плавающего потенциала, схема видоизменена и приведена к виду 2 (рис.4.1). Последовательно с сопротивлением R подключался резистивный делитель со входным сопротивлением около 250 МОм (R_1). Напряжение измерялось на сопротивлении 120 кОм мультиметром Щ313, имеющем входное сопротивление 10 МОм. Высокое входное сопротивление измерительной схемы снижало стекающий на зонд постоянный ток до величины значительно меньше 1 мкА. Измеряемое на R_2 напряжение при этом в $R_2/(R_1+R_2)$ раз было меньше величины плавающего потенциала. Такое решение позволило

отказаться от измерения ВАХ вблизи нуля тока и упростить схему за счет отказа от использования источника питания.

Схему 2 (рис.4.1) можно использовать для прямых измерений распределения усредненного по времени потенциала плазмы вблизи модифицируемой поверхности. На рисунке 4.6 приведены полученные результаты в случае напряжения на электродах 300 В и 205 В. При напряжении 205 В наблюдалась слаботочная форма ВЧЕ разряда, когда свечение в непосредственной близости от электрода отсутствовало. Хорошо видно, что в большей части разрядного промежутка усредненный по времени потенциал практически не зависит от расстояния до электрода. Падение его величины начинается лишь на расстоянии менее 4 мм от электрода, при входе в слои с пониженной яркостью свечения. Режим с напряжением на электродах 300 В соответствовал переходу из слаботочной формы разряда в сильноточную.

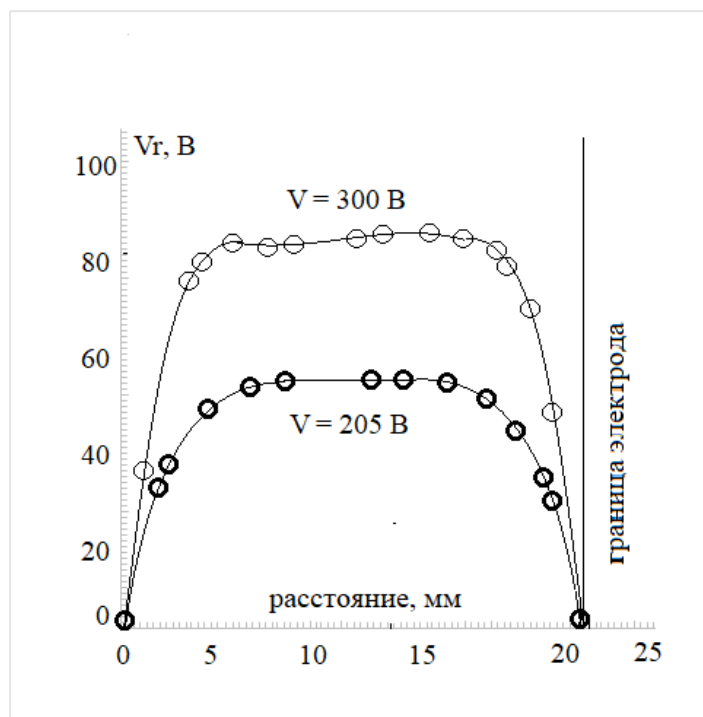


Рисунок 4.6 — Зависимость плавающего потенциала от расстояния до нижнего электрода при различных напряжениях на электродах

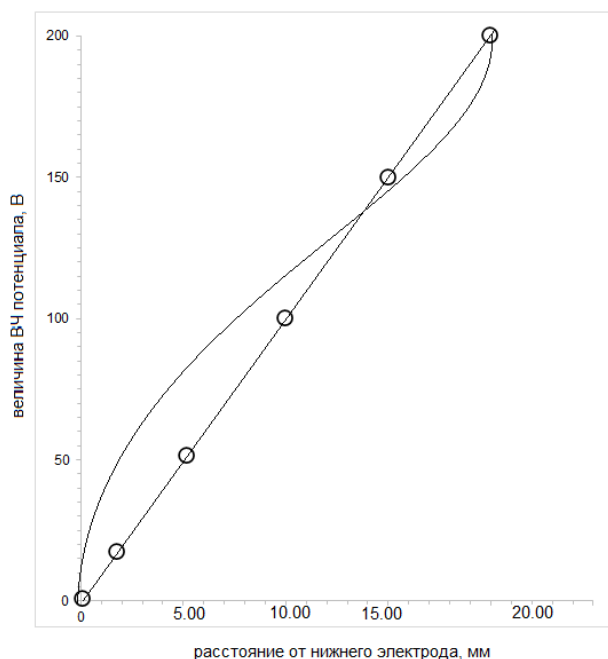


Рисунок 4.7 – Распределение ВЧ потенциала в междуэлектродном промежутке

При этом толщина темных приэлектродных слоев резко уменьшалась, что хорошо коррелировало с полученным распределением потенциала в междуэлектродном промежутке. Резкое падение $\phi_{пл}$ наблюдается в окрестности электрода менее 1 мм. Из этого следует, что в струйном ВЧЕ разряде пониженного давления повышение кинетической энергии ионов (W_i) происходит вблизи приэлектродных слоев, размер которых в значительной степени определяется поданным ВЧ напряжением $U_{ВЧ}$. В связи с этим увеличением $U_{ВЧ}$ на электродах приводит как к возрастанию величины усредненного $\phi_{пл}$, так и к созданию безстолкновительного режима движению ионов плазмы к образцу.

Использование схемы регистрации 3 (рис.4.1) позволило также применить зонд для измерения распределения ВЧ потенциала в приэлектродном слое. Предварительно проведена калибровка схемы регистрации зонда. Результаты приведены на рис. 4.7. Хорошо видно, что в средней части разряда, характеризующейся однородным свечением плазмы,

ВЧ электрическое поле достаточно однородно (скорость приращения ВЧ потенциала постоянна). Существенный рост поля наблюдается лишь в приэлектродных слоях. Характер этих изменений качественно соответствует ходу усредненного по времени потенциала плазмы в приэлектродных областях.

Для исследования величины среднего значения $\phi_{пл}$ по t распределения $\phi_{пл}$, применялась схема 2 (рис. 4.1). Данные, по $\phi_{пл}$, фиксируемые от плавающего потенциала от величины развязывающего сопротивления R приведены на рис.4.8. Условие проведения эксперимента указано в подписи к рисунку. При проведении измерений в ВЧЕ разряде (рис.4.5), значения плавающего потенциала перестают зависеть от величины R при $R > 100$ кОм. Поэтому все дальнейшие измерения потенциала проводились при значениях $R = 100$ кОм.

Для установления среднего распределения $\phi_{пл}$ около обрабатываемого материала использовалась координатная система движения зонда с точностью $\pm 0,1$ мм. При этом варьировалось расстояние (l) между зондом и материалом от 0 до 15 мм. Экранирование выводных проводов обеспечивалось помещением их в медные трубки.

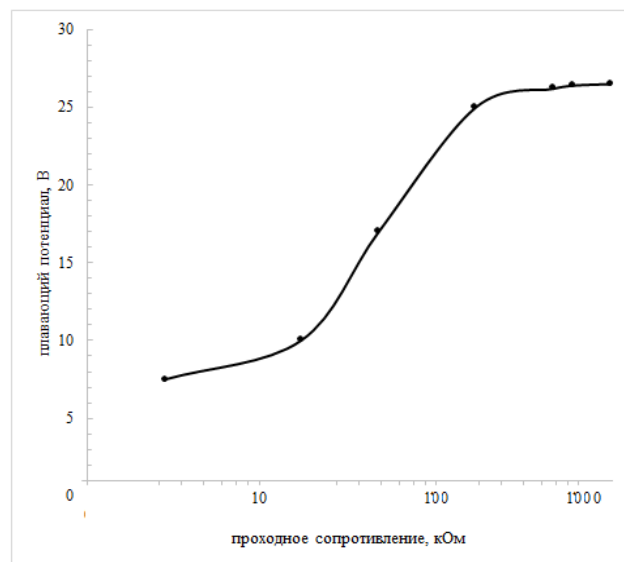


Рисунок 4.8 – Зависимость плавающего потенциала плазмы вблизи обрабатываемой детали от разделительного сопротивления в цепи зонда. Разряд емкостного типа, $I_a = 0,38$ А, $P=0,5$ Торр, $G = 0,077$ г/сек

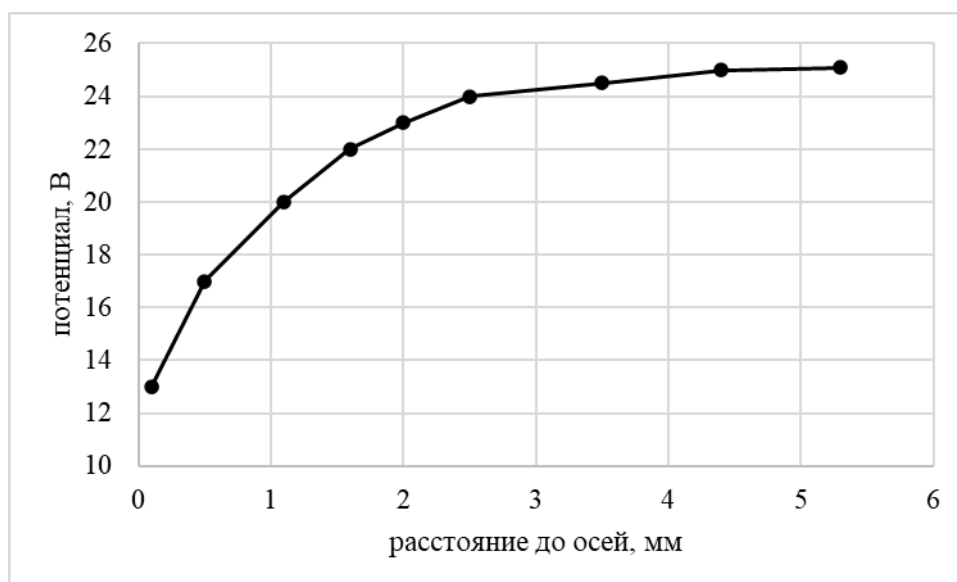


Рисунок 4.9 – Пространственное распределение плавающего потенциала плазмы вблизи обрабатываемой поверхности в емкостном разряде $I_a = 0,38$ А, $P = 0,5$ Торр, $G = 0,077$ г/сек

Результаты исследования в окрестности тела предоставлены на рис. 4.9. Как видно из рис. 4.9, значительные изменения $\phi_{пл}$ наблюдаются в слое положительного заряда (СПЗ) размером до 2 мм. Именно в СПЗ повышается кинетическая энергия ионов, бомбардирующих поверхность.

Как видно из рис. 4.9, при $l > 5$ мм, $\phi_{пл}$ неизменен, поэтому для исследования влияния входных характеристик ВЧ - установки на $\phi_{пл}$ зонд зафиксировали на $l = 10$ мм от обрабатываемого материала. Результаты исследований влияния режима установки на $\phi_{пл}$ представлены на рис. 4.10 - 4.12. Данные экспериментов показали, что одной из характеристик входных параметров ВЧ установки, существенно влияющих на $\phi_{пл}$, т.е. и на W_i , является расход плазмообразующего газа (G). Установлено (рис. 4.10), что величина $\phi_{пл}$ изменяется на порядок при изменении G в 2 раза. При $P=53,2$ Па $\phi_{пл}$ более экстремально зависит от G , чем при $P=93,1$ Па. Следовательно варьированием G можно существенно влиять на W_i , при сохранении остальных параметров режима. Значение анодного тока ВЧ генератора в этих экспериментах поддерживалось равным 1 А.

$\varphi_{пл}$ меньше зависит от P , чем от G . Наблюдается монотонная зависимость $\varphi_{пл}$ от P при $I_a = \text{const}$ и $G = \text{const}$ (рис.4.11). Изменения, однако, незначительные, особенно при минимальных расходах газа.

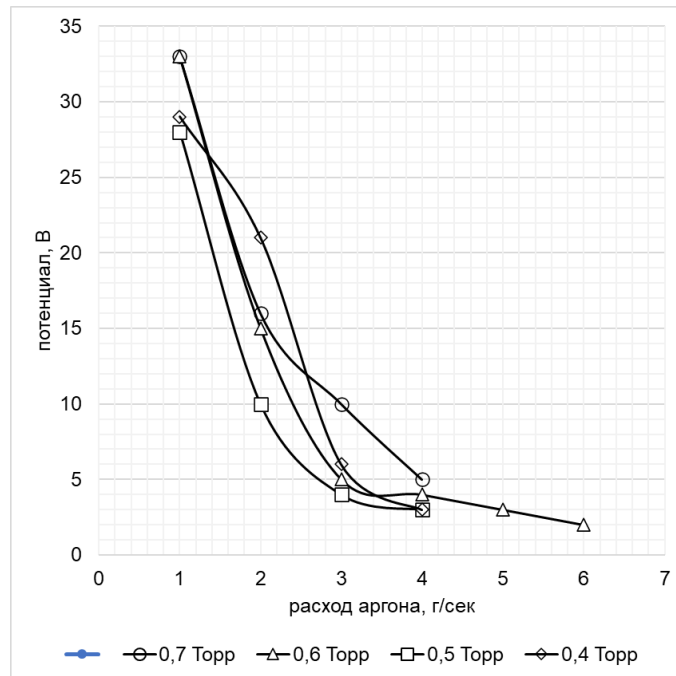


Рисунок 4.10 – Зависимость потенциала плазмы вблизи обрабатываемой детали от расхода Ar при различных давлениях, $I_0 = 1A$.

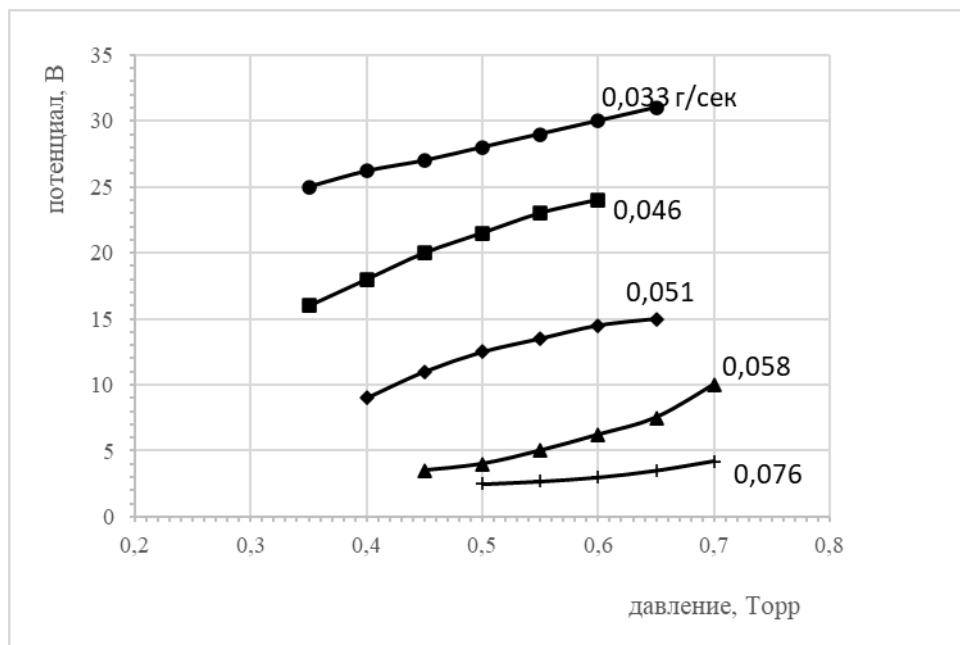


Рисунок 4.11 – Зависимость потенциала плазмы вблизи обрабатываемой детали от давления в камере при различных значениях расхода аргона $I_a = 1A$

Проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы:

1. Сконструирован и изготовлен перемещаемый в пространстве вблизи модифицируемого образца зонд, который позволяет проводить корректные измерения усредненного по времени значения потенциала и определять таким образом W_i .
2. Аппаратура, фиксирующая значения $\varphi_{пл}$, позволила проводить измерения практически без влияния ВЧ помех. Данные, фиксируемые аппаратурой напрямую определяли $\varphi_{пл}$ и W_i .
3. При изменении схемы регистрации зонд может быть использован для получения распределений ВЧ потенциала вблизи модифицируемой поверхности.

4.1.2 Разработка конструкции и изготовление анализатора энергии ионов

Для исследования W_i и j_i , а также зависимости j_i от модифицируемой поверхности разработаны и изготовлены две конструкции анализаторов энергии ионов. В первой из них в качестве элемента, анализирующего ионы по энергиям, использовался цилиндрический конденсатор, а во второй, анализ проводился с помощью сеток, поддерживаемых под заданным электрическим потенциалом.

Анализатор энергии сеточной конструкции

Конструкция анализатора этого типа изображена на рис.4.12. Выбрана конструкция, включающая коллектор и три сетки -1 и 2, находящиеся внутри анализатора и входная сетка 3. В качестве сеток выбраны сетки из нержавеющей стали с диаметром ниток 67 мкм и коэффициентом прозрачности около 0,5. Сетка 1 использовалась для запираания вторичных электронов, выбитых из коллектора под действием потока ионов, падающих на коллектор, сетка 2 предназначена для отражения потока электронов из плазмы внутрь анализатора. Сетка 3 взаимодействовала непосредственно с плазмой и находилась под потенциалом «земли».

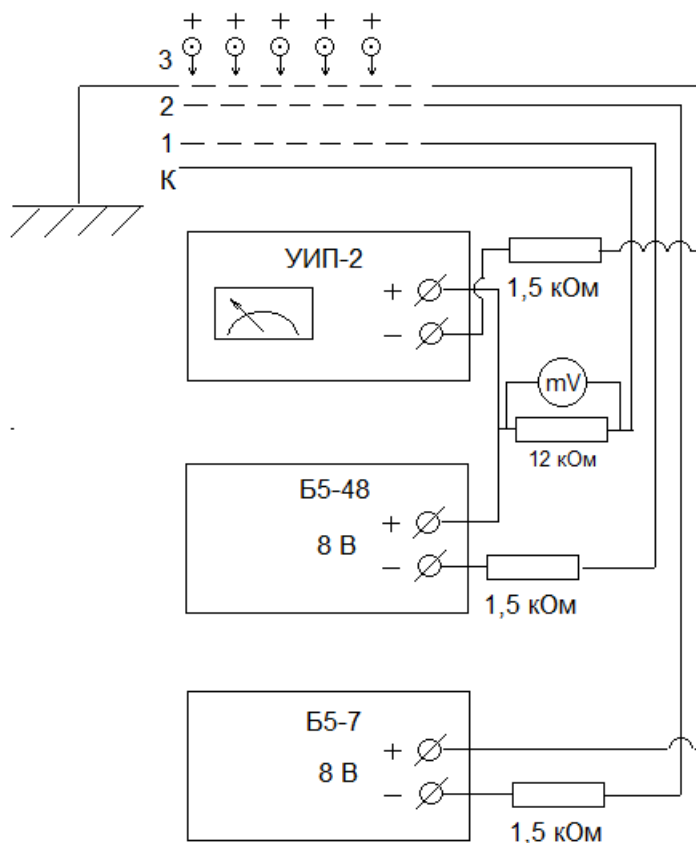


Рисунок 4.12 – Схема подключения анализатора ионов сеточной конструкции

Для обеспечения локальности измерений обеспечены размеры конструкции по толщине 1 мм. Поперечный диаметр анализатора составлял 27 мм, диаметр входного отверстия 10 мм. Анализатор помещался в кожух из медной фольги для экранировки от высокочастотных наводок. Соединение датчика с измерительной аппаратурой осуществлялось при помощи специально изготовленного кабеля наружным диаметром 1 мм. Оболочка кабеля изготовлена из медной трубки толщиной 0,25 мм, внутри которой располагались эмалированные провода диаметром 0,07 мм. Оболочка кабеля подпаивалась к корпусу датчика, проволоочки припаивались к коллектору и сеткам. Вакуумное уплотнение капилляра осуществлялось на противоположном от датчика конце кабеля при помощи пирекса. Этот конец

кабеля вводился в распаечную металлическую коробку. Особое внимание уделялось надежной экранировке всех цепей. В результате во время испытаний не было обнаружено никакого влияния ВЧ наводок на регистрируемый сигнал.

4.1.3 Аппаратура для исследования энергии ионов в струйном ВЧ разряде пониженного давления с несимметричным полем

Анализатор энергии ионов (АЭИ), которым исследовано электрическое поле с осевой симметрией, создан совместно ФГБОУ ВО «КНИТУ» и МФТИ. Он предназначен для измерения W_i и j_i . Применен цилиндрический конденсатор, в котором напряженность поля E зависит от r по следующему закону:

$$E(r) = E_0 R_0 / r, \quad (4.1)$$

Здесь R_0 – радиус конденсатора, а r – радиальная переменная, E_0 соответствует R_0 .

В этом случае движение иона можно математически описать:

$$d^2 r / dt^2 + V_i^2 R_0^2 / r^4 + E_0 e R_0 / m_i r$$

при следующих предположениях:

- 1) Траектория иона полностью определяется W_i
- 2) Ион движется по R_0 , траектория его const.

Принцип работы АЭИ заключается в том, что частицы имеющие заряд движутся в электростатическом поле, где $E_0 \sim 1/R_0$ от некоторой точки.

Диэлектрическое поле, где $E_0 \sim 1/R_0$ можно создать в цилиндрическом конденсаторе.

В том случае, если направление иона определяется W_i и не меняется при его траектории вдоль R_0 , тогда это движение иона можно представить:

$$\frac{d^2 r}{dt^2} - \frac{V_i^2 R_0^2}{r^4} r + \frac{E_0 e R_0}{m_i r} = 0, \quad (4.2)$$

4.5 при обезразмеривании можно записать как:

$$\frac{d^2 \zeta}{d\tau^2} - \frac{1}{\zeta^3} + \frac{k}{\zeta} = 0, \quad (4.3)$$

где

$$\zeta = \frac{r}{R_0}; \quad \tau = \frac{t V_i}{R_0}; \quad k = \frac{W_{\text{электр.}}}{W_{\text{кинет.}}}; \quad W_{\text{электр.}} = \frac{U_k e}{2 \ln \frac{r_2}{r_1}}; \quad W_{\text{кинет.}} = \frac{m_i V_i^2}{2},$$

Здесь $r_1 = 6,35$ см и $r_2 = 6,55$ см радиальные координаты обкладок конденсатора, а U_k напряжение на них, ζ - радиус в безразмерном виде.

U_k в 6,3 раза меньше W_i . Фокусировка ионов происходит при 127° . Вакуум в аппаратуре достигается диффузионным насосом, который обеспечивает длину свободного пробега $l_{\text{св}} = 100$ мм больше, чем расстояние на которое перемещается ион. Кроме того $l_{\text{св}}$ зависит от диаметра входа $d_{\text{отв}} = 0,4$ мм анализатора.

4.2 Влияние энергии ионов и плотности ионного тока на модификацию тел различной физической природы

Экспериментальные исследования влияния W_i и j_i на тонкопленочные структуры исследовано на металлических (Al, Cu) покрытиях и покрытиях из диэлектриков (SiO_2 , Al_2O_3 , TiN, HfN, TaC, ZnS, YF_3), а также покрытиях из полупроводниковых (Si, Ge) материалов.

Исследовались электрофизические и физико-механические характеристики проводящих покрытий.

Исследования велись при варьировании W_i от 30 до 100 эВ и j_i от 0,5 до 25 А/м², в качестве плазмообразующего газа применяли аргон. Установлено, что при $W_i \geq 71$ эВ наблюдается распыление покрытия, а поверхностное сопротивление существенно возрастает. Поэтому модификацию следует

осуществлять при варьировании W_i от 50 до 70 эВ и j_i от 1 до 1,5 А/м². Для реализации этого диапазона энергий в струйном ВЧЕ разряде пониженного давления, мощность в разряде должна составлять $W_p = 1,5-2,8$ кВт, температура $t_{wp} = 10-240$ °С, $G = 0-0,2$ г/с.

Установлено, что поверхностное сопротивление немонотонно меняется от j_i (рис 4.13).

Как видно из рис. 4.13 такая обработка позволяет достичь существенного уменьшения $R_{\square}$. Однако это уменьшение также зависит от толщины покрытия. Чем толще покрытие, тем существеннее происходит уменьшение $R_{\square}$, однако при этом возрастает длительность обработки.

Одновременно с изменением $R_{\square}$ происходит изменение адгезионной прочности (АП). Кривая АП от j_i имеет максимум ($\delta_{ap} / \delta_{ap0} = 1,8$, рис.4.14), а от t монотонно возрастает до 1,8 раз (рис.4.15). В дальнейшем рост не наблюдается.

Воздействуя потоком низкоэнергетических ионов в покрытиях происходит уменьшение термических напряжений до трех раз. В результате плазменного воздействия, как показали электроннографические исследования происходит изменение фазового состава. Так, для пленок алюминия и оксида алюминия возникает высокотемпературная фаза оксида, а также в ряде режимов соединение $-\text{Y-AlO}(\text{OH})$. При этом сложные продукты наблюдаются как при обработке сразу после нанесения покрытия, так и после воздействия атмосферы.

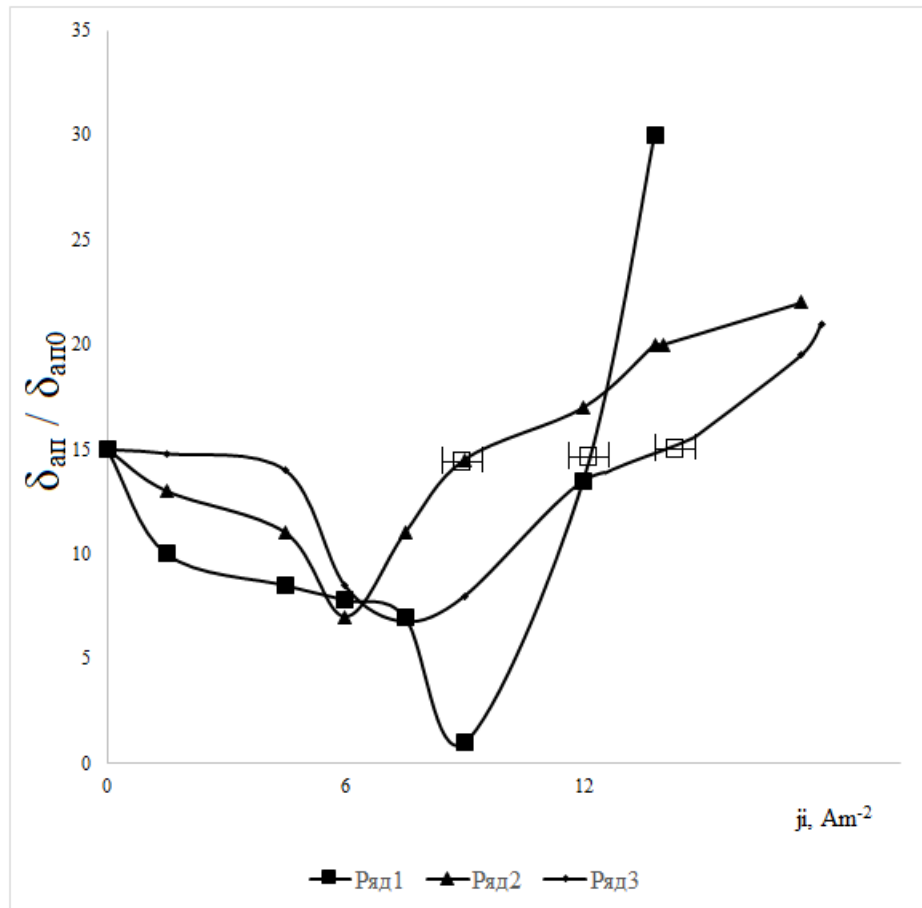


Рисунок 4.13 – Зависимость удельного сопротивления металлических пленок от плотности ионного тока в ВЧЕ-плазме аргона при $T_e/T = 30$, $W_i = 30$ эВ, ряд 1 – $t_0 = 2000$ с, $d_n = 9000$ Å; ряд 2 - $t_0 = 300$ с, $d_n = 570$ Å; ряд 3 - $t_0 = 600$ с, $d_n = 1200$ Å

По аналогичной схеме обрабатывались диэлектрические покрытия. При этом, как показали исследования структуры с использованием электронной микроскопии, наблюдалось максимальное уменьшение шероховатости поверхности и одновременно увеличение АП в 1,8 раз ($W_i=40$ эВ и $j_i=5$ А/м²) при этом возможно управление остаточными напряжениями. Модификация полупроводниковых покрытий из германия и кремния позволила за счет увеличения их плотности повысить показатель преломления и улучшить однородность поверхности. Оптимальный режим $w_i=55$ эВ и $j_i = 1$ А/м². Физическая модель обработки покрытий с помощью ПНЭИ представлена в

следующем подразделе. При воздействии ПНЭИ наблюдается модификация кристаллической решетки, что вызывает увеличение локальной температуры, которая соответствует локальному оплавлению микропор и распылению микронеровностей. При этом поверхность становится более однородной.

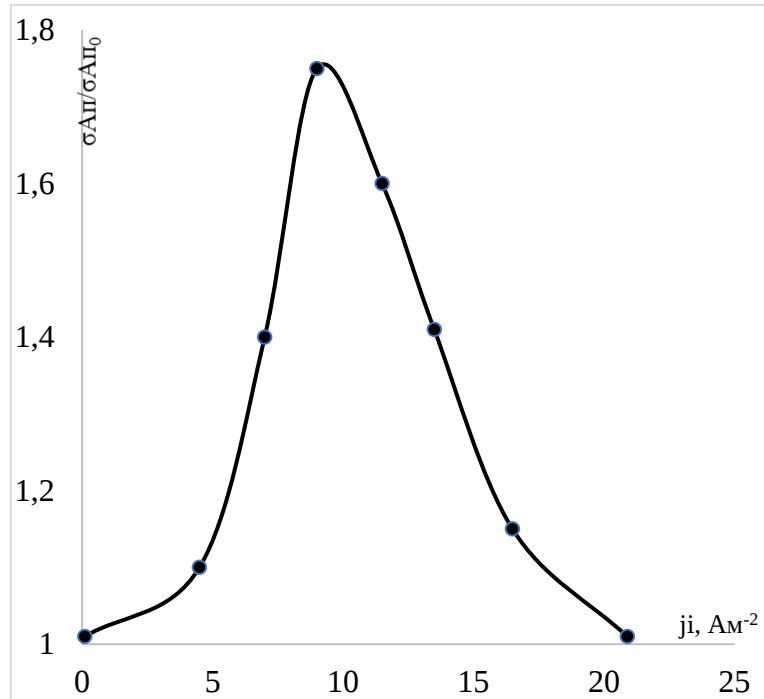


Рисунок 4.14 – Зависимость адгезионной прочности металлических пленок от плотности ионного тока в ВЧ-плазме аргона при $T_e/T = 30$, $W_i = 30$ эВ, $\tau = 900$ с

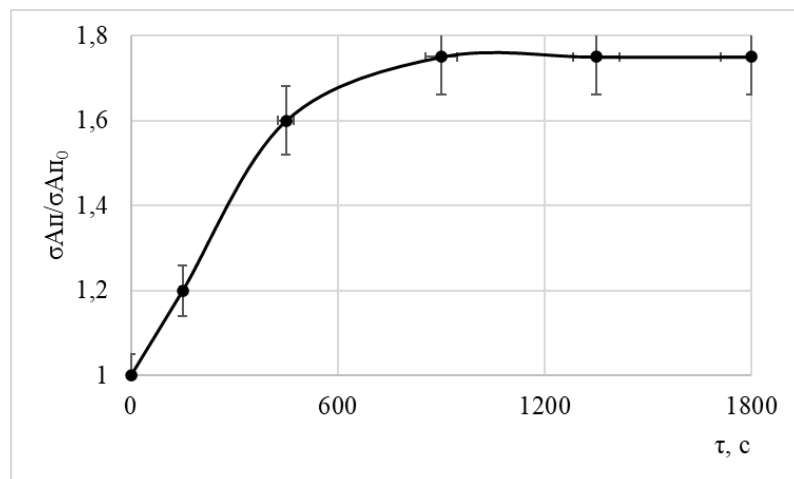


Рисунок 4.15 - Зависимость адгезионной прочности металлических пленок от продолжительности обработки ВЧ-плазмой аргона при $T_e/T = 30$, $W_i = 30$ эВ и $j_i = 9 \text{ A/m}^2$

Повышение энергии кристаллической решетки вызывает миграцию атомов и наночастиц, одни из которых диффундируют к поверхности, формируя конгломераты [516], при этом R_a поверхности снижается, а АП увеличивается. При увеличении $W_i > 40$ эВ возрастает бомбардировка ионами, что приводит к уменьшению АП. Таким образом сначала увеличение энергии потока ионов повышает миграцию атомов и наночастиц, в случае покрытий из алюминия, уменьшает количество примесей которые образуются при бомбардировке ПНЭИ, что уменьшает рассеяние носителей зарядов на тепловых колебаниях решетки и в итоге приведет к уменьшению R_a .

Повышение АП связано с формированием переходного слоя между подложкой и покрытием, так для алюминиевого покрытия – это формирование гамма фазы Al_2O_3 , что происходит за счет диффузии газовых включений в покрытие и подпиптке к пограничному слою покрытия. Установленные закономерности справедливы и для диэлектрических и полупроводниковых покрытий. Таким образом исследования ПНЭИ с покрытиями разной физической природы позволили установить:

1. Основным процессом ответственным за модификацию покрытий является воздействие ПНЭИ генерируемых в струйном ВЧЕ разряде пониженного давления при $W_i = 50-70$ эВ и j_i от 1 до 1,5 А/м².
2. ВЧ плазменная обработка при пониженном давлении позволяет запустить механизм миграции и активации наночастиц к поверхности покрытия за счет чего, например, удаляют примесные дефекты.
3. Происходит повышение электрофизических и физико-механических параметров покрытий.
4. Принципиальным отличием данной обработки является возможность ее проведения после нахождения объекта вне вакуумной камеры.

4.3 Исследование влияния потока низкоэнергетических ионов на биологическую активность многослойных нитридных гафниево-титановых покрытий

На основании проведенных в разделе 4.2 исследований, сделан вывод о целесообразности обработки верхнего, нитридгафниевого слоя многослойного покрытия биомедицинского материала в струйном ВЧЕ разряде пониженного давления. Это связано с необходимостью регулирования биоактивных свойств гафния и его нитрида в наноразмерном состоянии. Для подтверждения активации поверхности нитридгафниевого верхнего слоя потоком низкоэнергетических ионов и усилением выхода нанокристаллитов нитрида гафния из этого слоя, изготовили образцы для исследования, их состав и режим модификации представлены в таблице 4.1.

Проведены эксперименты по определению выхода HfN в раствор. Результаты исследований выхода наночастиц в раствор хлорида натрия (буфуса) позволили измерить размеры нанокристаллитов, вышедших из верхнего слоя HfN, подвергавшегося воздействию ионов аргона, генерируемых в ВЧЕ-разряде пониженного давления.

После обработки образцы помещены в капсулу с 0,9 % раствором NaCl на 30 суток. После выдержки образцов в капсуле с 0,9 % NaCl, сформировавшийся раствор с нанокристаллитами HfN подвергался исследованию по измерению размеров наночастиц в жидкости на анализаторе наночастиц Nano Brook 90 Plus Zeta Particle Size Analyzer, данные анализа представлены в таблице 4.1.

Значительный разброс размеров частиц укладывается в определение основного свойства наночастиц – неопределенность параметров и свойств. Измерение размеров частиц до плазменной обработки показало отличие их размеров, которое находилось в области 200-1500 нм. Высокочастотная

плазменная обработка позволила частично освободить поверхность нитрида гафния от адсорбированных на поверхности наночастиц нитрида.

Таблица 4.1 – Размер наночастиц из HfN покрытия в 0,9 % растворе NaCl после воздействия ПНЭИ

№	Параметры обработки	Эффективный диаметр частиц, нм	Средний эффективный диаметр частиц, нм
1	$W_p = 1750$ Вт	7,3	8,3
	$G = 0,06$ г/с	7,6	
	Газ – смесь аргон+азот (70:30)	8,1	
	$\tau = 20$ мин	6,8	
	$P = 30$ Па	6,2	
	$j_i = 0,83$ А/м ²	13,8	

Визуализация поверхности нитрида гафния в 3D формате приведена на рисунке 4.16. В таблице 4.2 представлено наименование образцов.

Таблица 4.2 - Режимы обработки покрытий ПНЭИ из ВЧЕ разряда пониженного давления

Название	Материал подложки	Материал покрытия	ВЧЕ-плазменная обработка
Образец №1	Сталь 12X18H9T	(Ti+Hf)N	Без обработки
Образец №2	Сталь 12X18H9T	(Ti+Hf)N	ПНЭИ из ВЧЕ
Образец №3	BT6	(Ti+Hf)N	Без обработки
Образец №4	BT6	(Ti+Hf)N	ПНЭИ из ВЧЕ

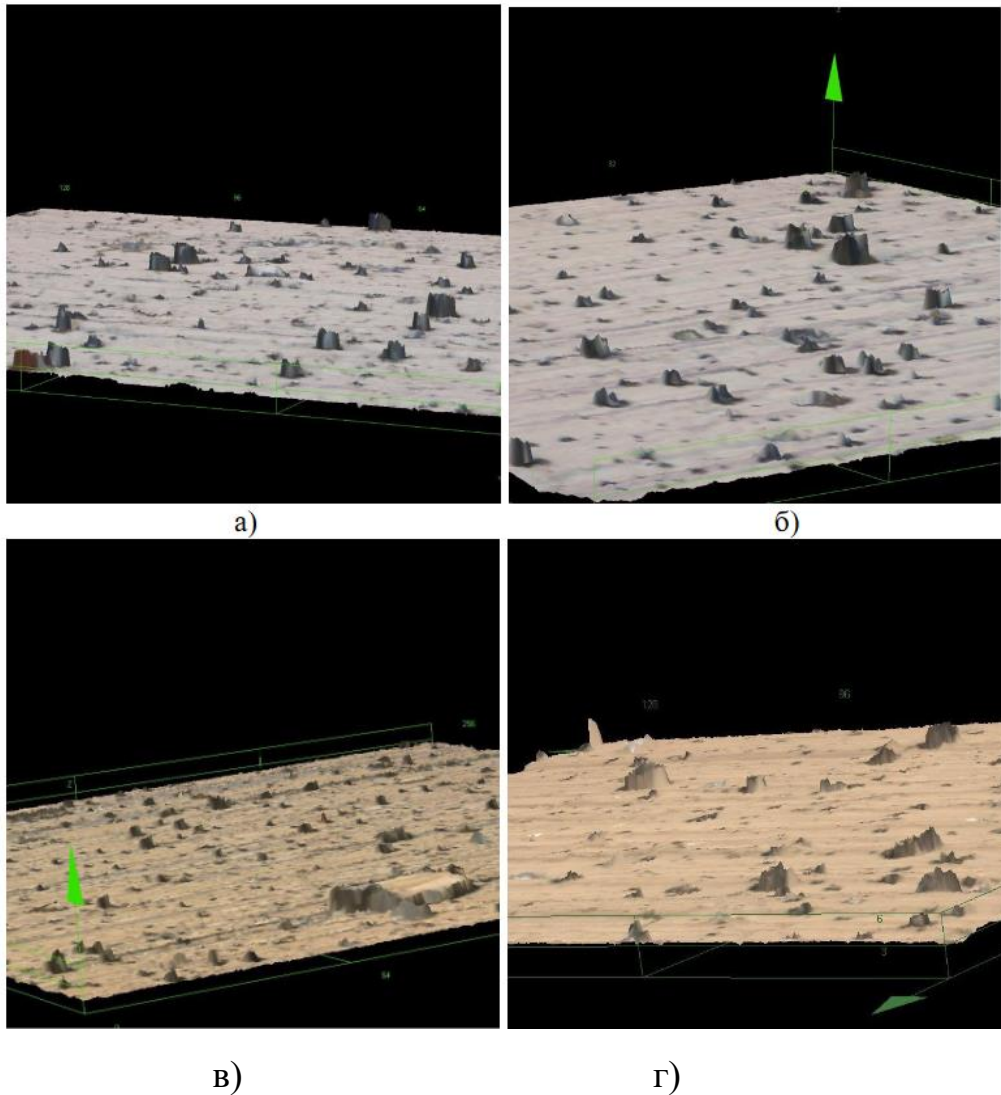


Рисунок 4.16 - 3D - изображения поверхности образцов: а) образец №1, б) образец №2, в) образец №3, г) образец №4. Увеличение 1200 крат

Видно, что образцы после ВЧ плазменной обработки имеют меньшее количество микрокапельной фазы на поверхности. На поверхности появились лунки-места прикрепления отделившейся микрофазы. Аналогичное явление происходит и с нанофазой на поверхности. Визуально можно отметить более гладкую поверхность образцов, обработанных в ВЧЕ разряде, что говорит о финишной обработке поверхности.

Методом рентгенфлюоресцентного анализа исследованы водные экстракты из образцов, активированных в ПНЭИ из ВЧЕ разряда пониженного давления.

На рисунке 4.17 представлена динамика изменения концентраций химических элементов в растворе от модификации поверхности многослойного покрытия в потоке высокочастотной плазмы пониженного давления. Поскольку покрытие наносилось в соответствии с технологическими параметрами, позволившими сформировать верхний слой из нитрида гафния, то модификация проводилась на глубину нитридгафниевого слоя (40 нм). Активация ПНЭИ поверхности очистила ее от загрязнений, в т.ч. остатков осевшего нитрида титана, и позволила высвободить нанокристаллиты нитрида гафния, о чем свидетельствует увеличение его концентрации более чем в 10 раз.

Для оценки биологической активности материалов с покрытиями, модифицированных в ВЧЕ разряде пониженного давления, провели ряд исследований.

Проведенные исследования позволяют утверждать, что ПНЭИ из ВЧЕ разряда пониженного давления высвобождает нанокристаллиты нитрида гафния из покрытия (рис.4.17). Из графика видно, что концентрация гафния в растворе, определенная методом рентгенофлуоресцентного анализа, увеличивается в 14,5 раз после высокочастотной плазменной модификации, при этом концентрация титана и ванадия уменьшается, т.е. барьерные свойства в результате модификации поверхности и приповерхностного слоя нитридного гафниево-титанового покрытия на титановой подложке – увеличиваются. Увеличение концентрации нанокристаллитов нитрида гафния сообщает биоактивность материалу и в поисках оптимального режима ПНЭИ из ВЧЕ разряда пониженного давления обработки поверхности многослойного наноструктурированного покрытия для получения биологически активного биомедицинского материала, проведена активация поверхности в различных режимах, варьируя мощность в разряде ВЧ от 0,2 до 2,5 кВт.

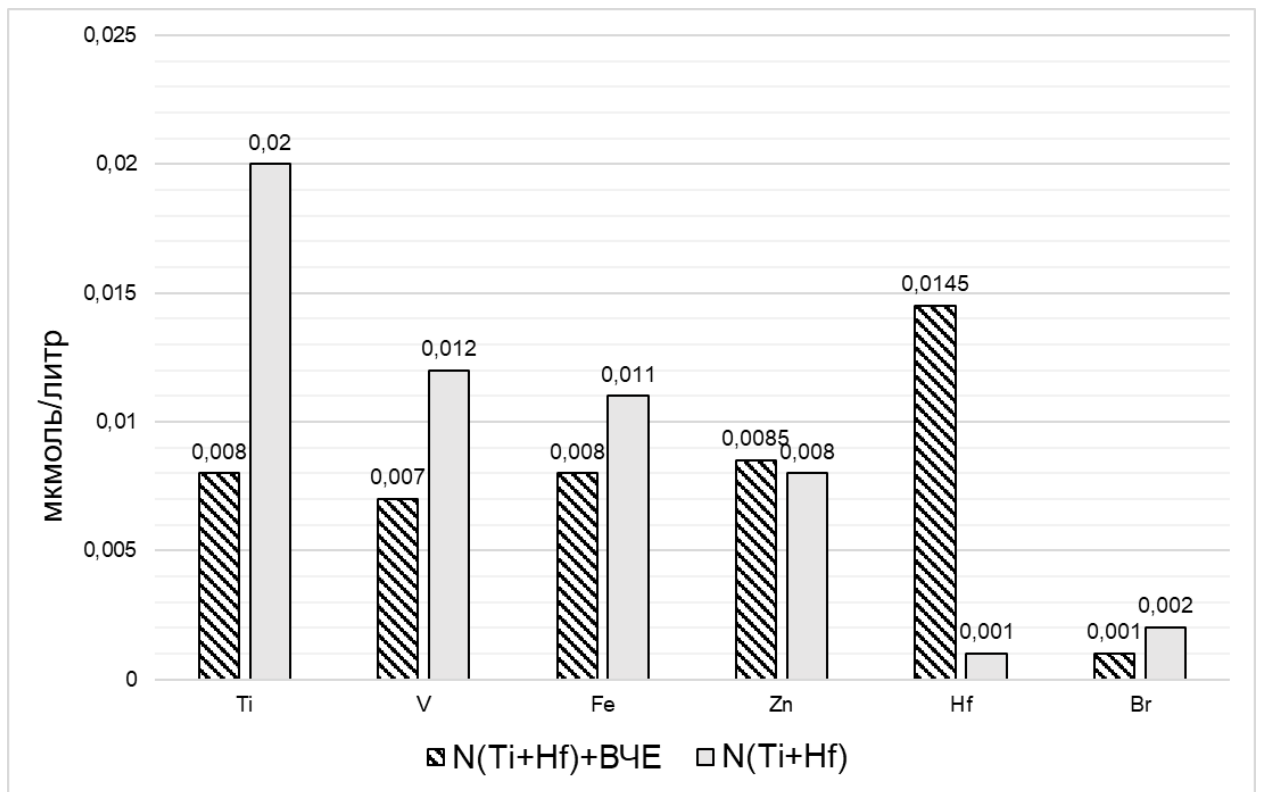


Рисунок 4.17 – Распределение концентраций химических элементов в растворе в результате перемещения ионов, в зависимости от активации ПНЭИ

В качестве функции отклика принята количественная характеристика образования нанокристаллитов нитрида гафния, определенная рентгенфлуоресцентным методом. Таким образом, получены три образца с наноструктурированным покрытием из TiN и HfN на подложке из ВТ6. Наружный слой состоит из HfN. Эти образцы активировали в струйном ВЧЕ разряде пониженного давления в режимах : плазмообразующий газ: смесь аргон + азот (в соотношении 70:30), энергия ионов 50, 60, 70 эВ; расход газа 0,06-0,08 г/с.

Полученные образцы после выдерживания в физиологическом растворе исследовали на количественное содержание наночастиц нитрида гафния методом РФА. Результаты представлены на рис.4.18. Видно, что увеличение W_i до определенного значения приводит к увеличению выхода наночастиц гафния из покрытия в 10 раз.

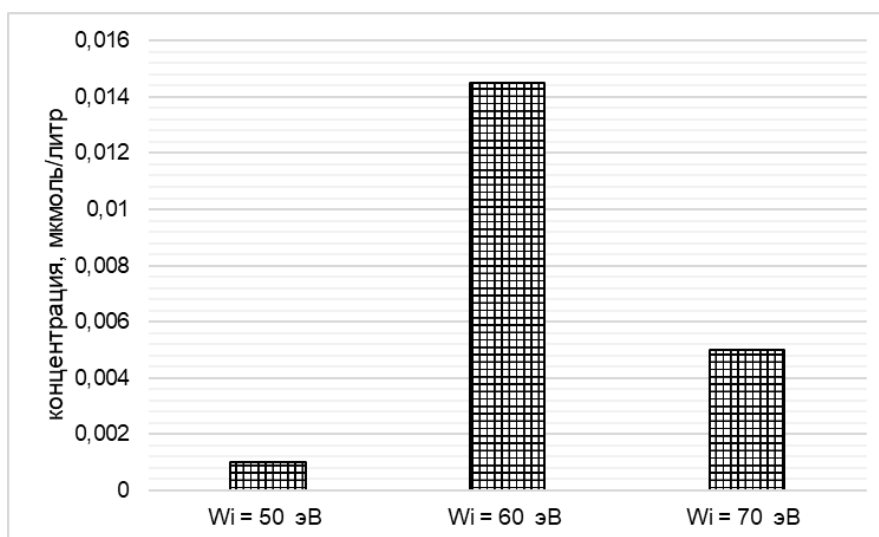


Рисунок 4.18 – Концентрация гафния в растворе при различных режимах обработки, ряд 1 – $W_i = 50$ эВ, ряд 2 – $W_i = 60$ эВ, ряд 3 – $W_i = 70$ эВ

С целью установления продолжительности выхода наночастиц гафния из покрытия, дополнительно через 30 суток заменили воду в контейнере, и выдерживали еще 30 суток, после чего эксперимент повторили. На рисунке 4.19 показана динамика накопления нитрида гафния в растворе в течение 90 суток после активации ПНЭИ.

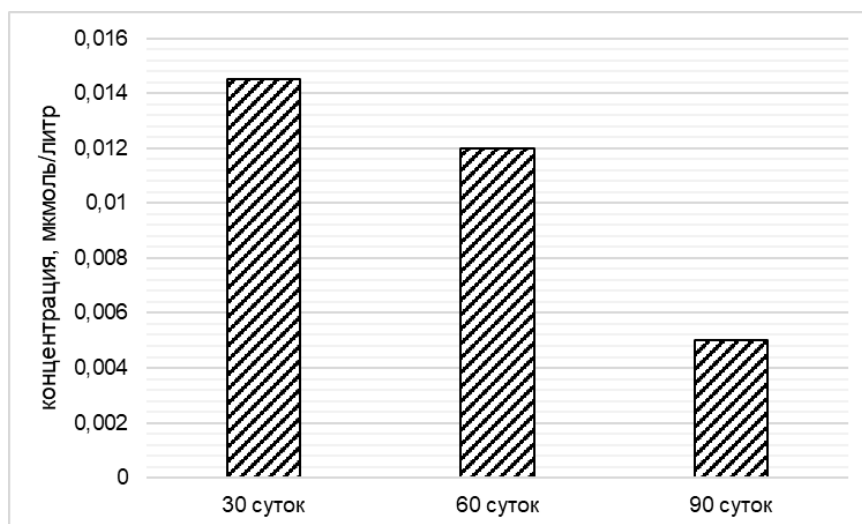


Рисунок 4.19 – Динамика изменения концентрации гафния из активированного ПНЭИ покрытия во времени

Скорости миграции гафния в жидкость составили от 10^{-16} до 10^{-14} моль/см²час (рисунок 4.20).

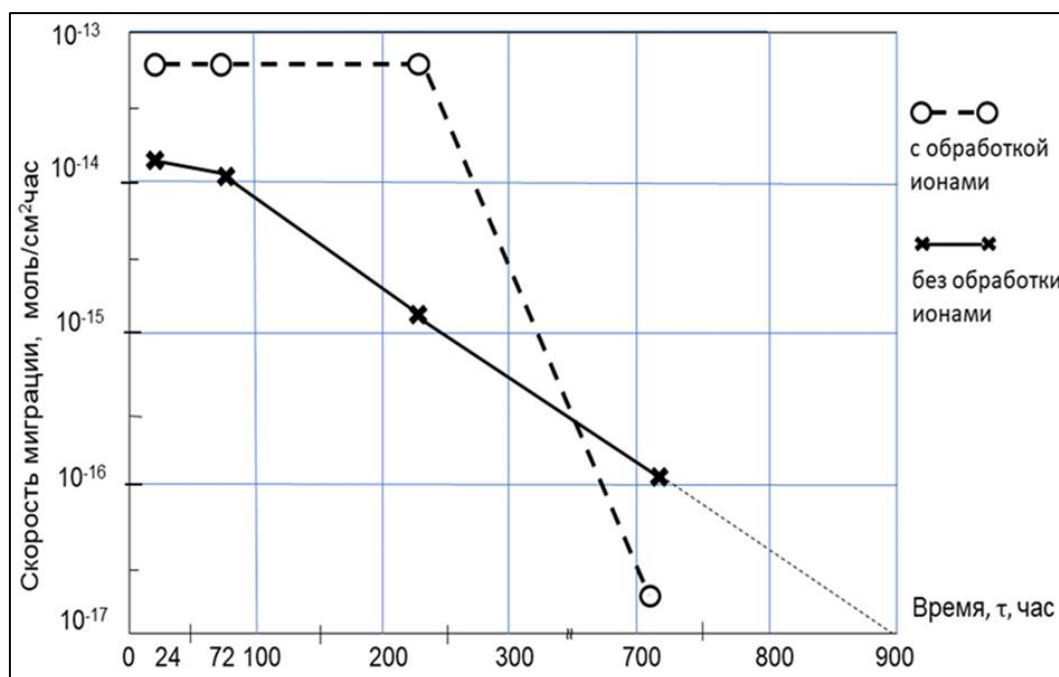


Рисунок 4.20 - Динамика изменения концентрации гафния из активированного ПНЭИ покрытия во времени

Дальнейшее пребывание в растворе до сроков в 900 часов понижает скорость миграции до 10^{-17} моль/см²·час, 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/см²·час, 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 имплантата, и в конечном итоге приведет к отторжению биоматериала из организма.

Исходя из полученных данных, можно утверждать, что эффект от активации, вызывающий повышенный выход нанокристаллитов нитрида гафния держится менее 60 суток, и в последующие 30 дней резко сокращается, т.е. имеет место временный эффект, а значит, в результате ВЧЕ плазменной модификации поверхности можно регулировать продолжительность

биологической активности имплантов и материалов для ортопедии. Поскольку процесс послеоперационного заживления длится от нескольких суток до 20-25 дней, то в случае высокой биоактивности импланта именно в этот период времени, вероятность осложнений сократится. Провели оценку биологической активности полученных материалов. Биоактивность проверяли на микроорганизмах, по росту КОЕ – (колониеобразующих единиц), методика эксперимента описана в главе 2. В соответствии с результатами эксперимента, покрытия, активированные ПНЭИ, обладают наибольшей антимикробной активностью, в начальный период погружения в жидкие среду, существенно замедляя рост микроорганизмов. Результаты исследований приведены на рисунке 4.21.

Далее проводили экспериментальные исследования на теплокровных. Оценивали изменение массы тела лабораторных животных – белых крыс, и показатели крови в течение срока имплантации. Результаты приведены на рисунке 4.22.

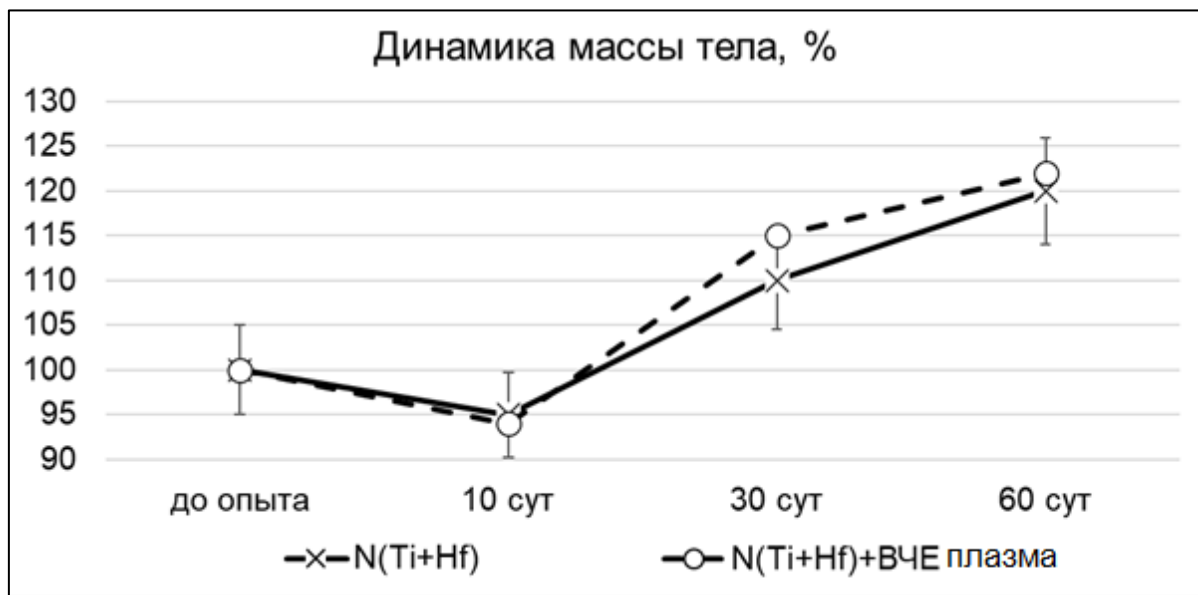


Рисунок 4.22 – Изменение массы тела лабораторных животных с течением времени эксперимента, в зависимости от материала импланта

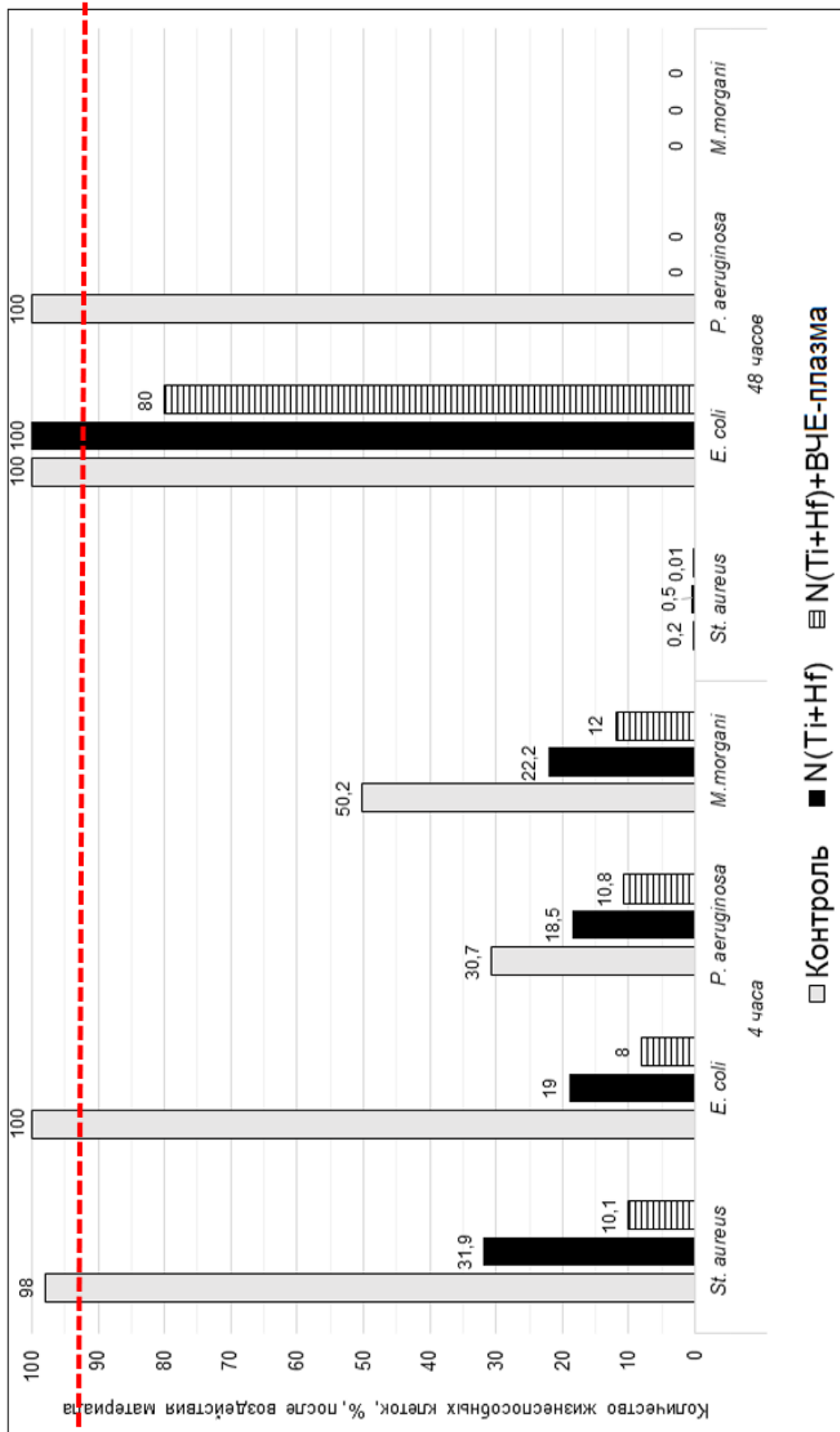


Рисунок 4.2.1 - Динамика антимикробной активности материала с многослойным покрытием из нитрида титана и гафния при активации ПНЭИ, красным пунктиром отмечена зона сплошного роста

В среднем, ни импланты из нитрида титана и гафния, ни импланты из активированного материала не повлияли на этот показатель, что говорит о хорошей приживаемости таких имплантов.

Далее, по изменению показателей крови, определенным методом иммуноферментного анализа – эозинофилам, и С-реактивному белку, содержание которого ассоциировано с острой фазой воспаления и является наиболее явным фактором воспаления, провели оценку состояния прооперированных животных. Аналогичное исследование провели у группы интактных животных. На рисунке 4.23 представлена комплексная диаграмма процесса заживления.

Структурные изменения тканей

Для оценки системного влияния имплантов при длительном нахождении в организме на 60 сутки наблюдения отобраны образцы тканей, находящихся в области имплантации. На основании этого проведен гистологический анализ тканей.

Проведено гистологическое исследование частей эпидермиса, а также мягких тканей, расположенных рядом. Образцы получены от двадцати белых крыс, исследование проводилось в течение 60 суток. Для этого применялся 10 % формалин (по Лилли) [517]. Образцы обрабатывали в ксилоле и далее заливались парафином для микротомирования с применением микротом Leica SM 2000R. Толщина парафиновых срезов – от 4 до 5 мкм. Полученные препараты окрашивали гематоксилином и эозином. Исследование проводили с использованием микроскопа «Carl Zeiss Axioscope». В зависимости от структуры импланта все животные разделены на 4 группы по таблице 4.2.

В результате гистологических исследований установлено:

1 группа: в данной группе имелись повреждения кожи и подлежащих тканей. Все микрофотографии гистосрезов представлены в приложении К. Так, на некоторых участках определялась десквамация и деструкция эпидермиса (рисунок К 1). В гиподерме определялись очаги некроза жировой

ткани (рисунок К 2, К 3) и выраженная диффузная воспалительная клеточная инфильтрация с наличием лимфоцитов, макрофагов, плазматических клеток, а также нейтрофилов (рисунок К 4). Кроме того, обнаруживались значительные скопления тучных клеток. 2 группа: гистоархитектоника кожи в целом сохранялась (рисунок К 5). Эпидермис состоит из многослойного плоского ороговевающего эпителия (рисунок К 6). Глубже располагалась дерма. В норме гиподерма состоит из жировой ткани, а также коллагеновых и эластических волокон. Однако в исследуемой группе в гиподерме были выявлены выраженные склеротические процессы с наличием плотной грубоволокнистой соединительной ткани с минимальным количеством или отсутствием жировой клетчатки (рисунок К 7, К 8). Имелось хроническое гранулематозное воспаление с формированием эпителиоидно-клеточных гранул (рисунок К 9, К 10).

Кроме того, в гиподерме выявлялись значительные скопления тучных клеток, некоторые из которых были в состоянии дегрануляции (рисунок К 11). В расположенной глубже гиподермы мышечной ткани встречались очаги некроза и деструкции (рисунок К 12, К 13).

3 группа: кожный покров в целом имел нормальное гистологическое строение. Основные морфологические изменения наблюдались в подлежащих тканях – гиподерме и мышцах. На фоне выраженной воспалительной лимфогистиоцитарной и нейтрофильной инфильтрации определялись обширные очаги некроза жировой клетчатки и мышечной ткани с участками деструкции и лизиса (рисунок К 14, К 15). В большом количестве встречались тучные клетки. В некоторых наблюдениях имелась грануляционная ткань, которая трансформировалась в соединительную, что приводило к полному замещению жировой клетчатки гиподермы (рисунок К 16).

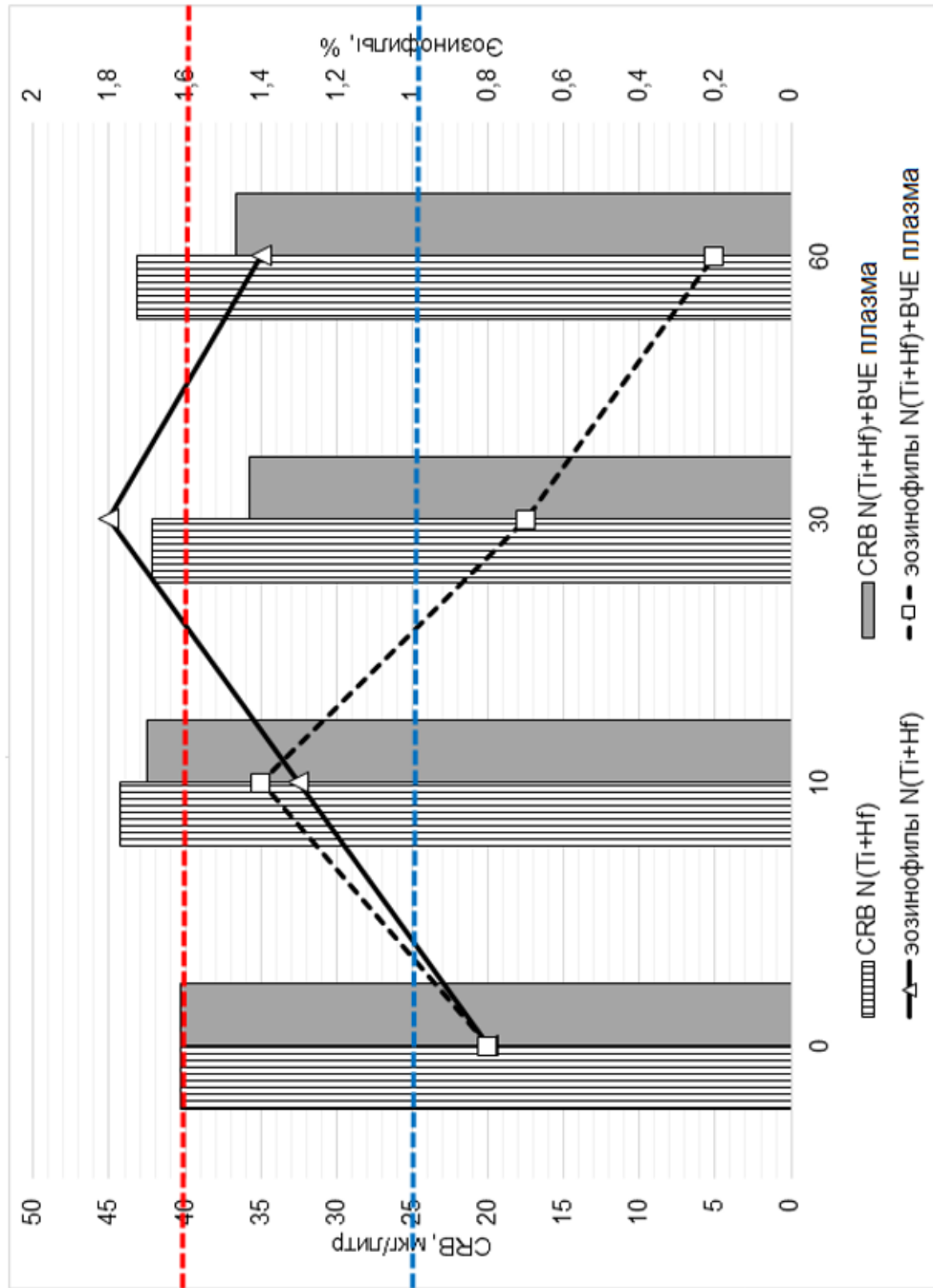


Рисунок 4.23 – Динамика показателей воспаления в зависимости от времени и вида материала (комплексно показатель заживления), красная линия – показатель CRB intactных животных, синяя – норма эозинофилов.

4 группа: в отличие от других групп, во всех наблюдениях полностью отсутствовали грубые склеротические и деструктивно-некротические изменения, как в коже, так и в подлежащих тканях. Установлено, что в многослойном плоском ороговевающем эпителии были определены и имели четкие контуры такие слои как: базальный, шиповатый, зернистый и роговой. В дерме определялись сосочковый и сетчатый слои неизмененного гистологического строения. Подкожная жировая клетчатка (гиподерма) состояла из жировой ткани и соединительно-тканых волокон (рисунок К 17). Подлежащие мышцы также имели нормальную структуру.

В тоже время, во всех наблюдениях обнаруживались скопления тучных клеток (рисунок К18). В ряде случаев имелась диффузная лимфогистиоцитарная инфильтрация с примесью нейтрофилов, хотя и менее выраженная, чем в других группах (рисунок К19). Также встречались эпителиоидно-клеточные гранулемы (рисунок К20).

Из проведенного гистологического исследования можно сделать вывод, что наиболее приемлемым вариантом является использование имплантата из титанового сплава ВТ6 с покрытием (TiN+HfN), обработанного ПНЭИ из ВЧЕ плазмы пониженного давления, что морфологически обосновывается отсутствием склеротических и деструктивно-некротических изменений, как в коже, так и в подлежащих тканях. В случае редкой воспалительной реакции, данный процесс можно скорректировать медикаментозно в процессе имплантации.

Далее животные были выведены из эксперимента, пластины извлечены и проведено определение микротвердости и шероховатости Rz Ra имплантов. На рисунках 4.24 и 4.25 можно видеть результаты эксперимента.

Видно, что контрольные образцы с покрытием, которые не подвергались имплантации, имеют шероховатость на уровне с образцами обработанными ПНЭИ из ВЧЕ плазмы пониженного давления после имплантации, при этом, образцы, не обработанные в ПНЭИ после имплантации, стали более шероховатыми, примерно в 2,5 раза. То есть, можно сказать, что ПНЭИ

обработка дополнительно полирует покрытие, уплотняет его, и при взаимодействии с тканями и органами живого организма, не позволяет начаться процессам биокоррозии, которые приводят к повышению шероховатости.

В среднем микротвердость не меняется, а если и меняется, то в пределах ошибки. В целом, судя по отпечаткам, покрытие не трескается при вдавливании, продавливается вовнутрь. Разница между двумя видами образцов в основном от разности твердости титана и стали, т.е. подложки.

Это, в совокупности с малыми изменениями в шероховатости, постимплантационно, говорит о том, что покрытие из нитрида титана и гафния, модифицированное ПНЭИ из ВЧЕ плазмы пониженного давления, устойчиво к внешнему воздействию активных сред живого организма.

Выводы

1) Высокочастотная емкостная плазменная обработка в смеси аргона и азота 70/30 многослойного покрытия с поверхностным слоем из нитрида гафния при мощности в разряде 1,75 кВт, энергии ионов $W_i = 77$ эВ и $j_i = 0,83$ А/м² и давлении около 30 Па в течение 20 мин способствует отделению микро и нанокристаллитов с поверхности покрытия. Отделение микрофазы фиксируется съемкой поверхности в 3Д формате на оптическом микроскопе, а отделение нанокристаллитов фиксируется выходом в жидкую среду и замером на анализаторе наночастиц. Размер нанокристаллитов находится в диапазоне от 6 до 20 нм.

2) Взаимодействие нитридного гафниево-титанового покрытия на подложках из титана и хромоникелевой стали показало отсутствие отрицательного воздействия образцов с покрытием на теплокровных животных по реакциям на весовые, поведенческие показатели животных и биохимические показатели крови в частности реактивного белка СРБ (CRB).

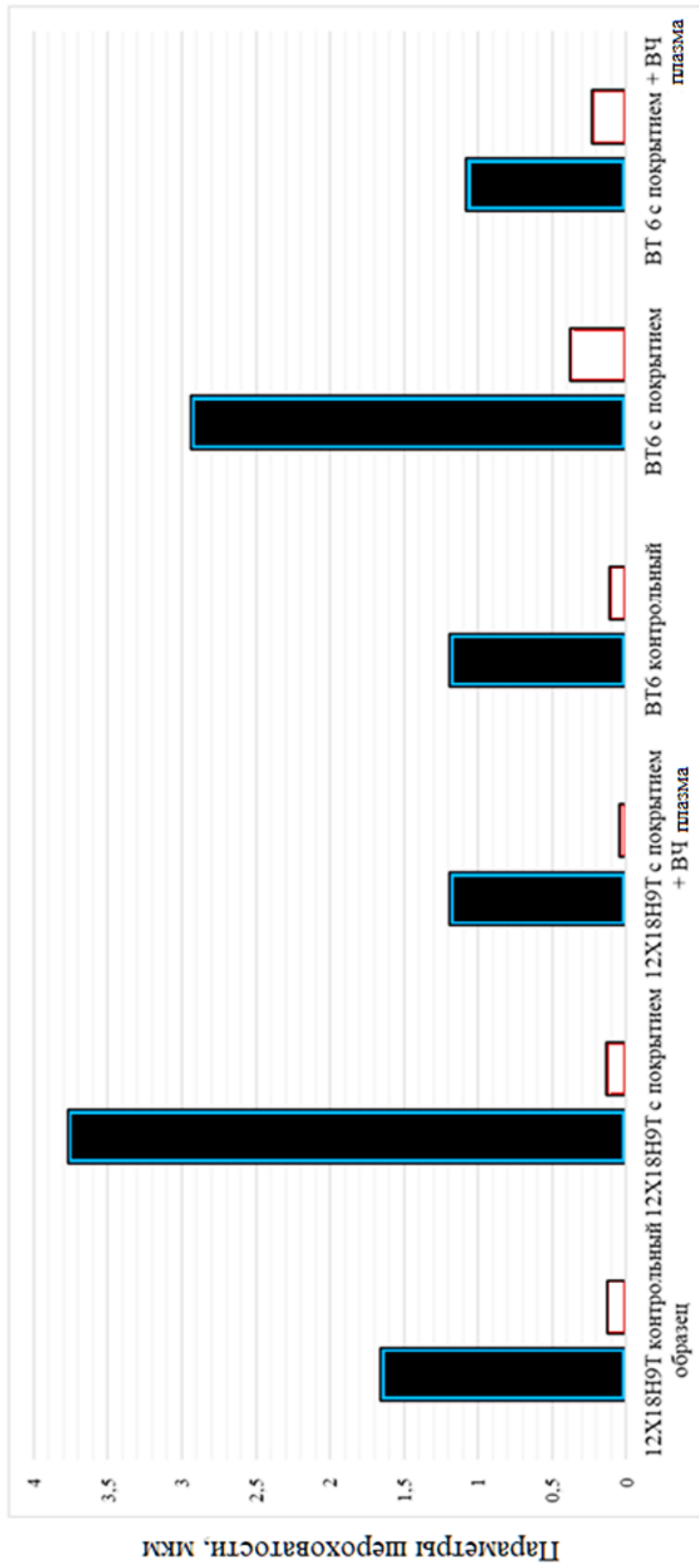


Рисунок 4.24 – Показатели шероховатости образцов, где черный – Rz, белый – Ra.

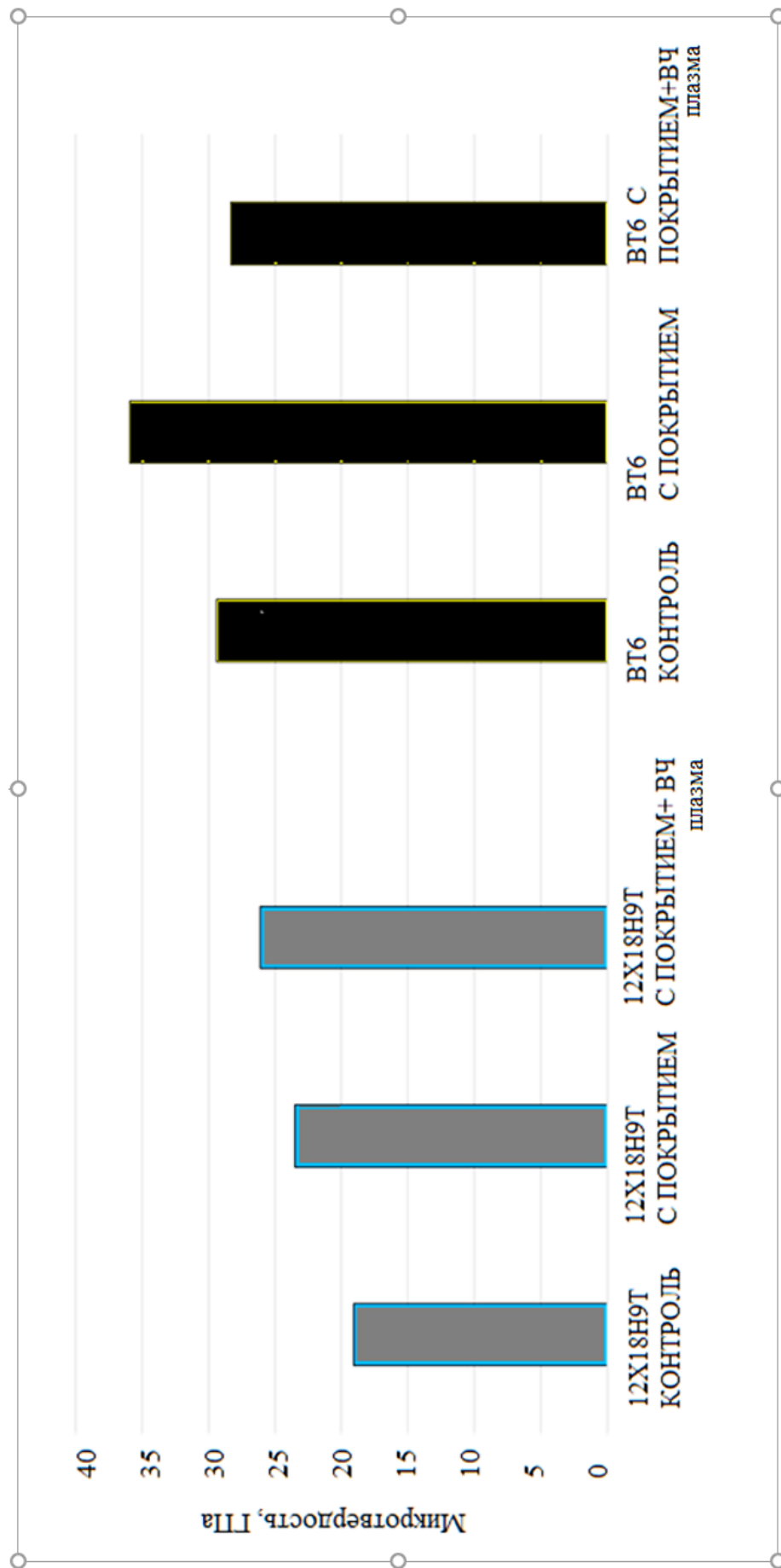


Рисунок 4.25 – Показатели микротвердости 12X18H9T и VT6 при нагрузке на индентор $P=0,196 \text{ Н}$

3) Структурные изменения тканей животных после имплантации образцов с нитридным гафниево-титановым покрытием не зафиксированы и позволяют определять образцы как биологически совместимые с живым теплокровным организмом.

4) Установлено, что поток низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления при обработке поверхности снижает шероховатость поверхности, упрочняет ее и защищает покрытие от коррозионных процессов при взаимодействии с живым организмом

4.4 Исследование влияния потока низкоэнергетических ионов на характеристики натурального коллагенсодержащего полимера с наноструктурированным покрытием для ортопедии

Обработка потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления является эффективным методом обработки капиллярно-пористых структур [419-422].

Анализ представленных в 4.1 исследований и результаты взаимодействия потока ВЧЕ-плазмы пониженного давления с материалами различной физической природы позволяют сделать следующие выводы:

- любое тело, независимо от его внутренней структуры (компактное или пористое), является дополнительным электродом, что подтверждается наличием электромагнитных полей между верхним витком индуктора или электрода и телом, повышенной концентрацией заряженных частиц в плазменной струе (на 8 – 9 порядков) по сравнению с рекомбинирующей плазмой;

- у поверхности тела, независимо от его проводящих свойств и внутренней структуры, создается СПЗ;

- совокупность экспериментальных данных означает, что струя высокочастотных разрядов пониженного давления не является потоком рекомбинирующей плазмы, как, например, в тлеющем разряде или в

высокочастотном индукционном разряде атмосферного давления; она представляет собой самостоятельный разряд [423].

Проведенные измерения характеристик высокочастотного разряда в окрестности капиллярно-пористого и волокнистого тела показали:

а) существование электромагнитных полей за образцом капиллярно-пористого и волокнистого тела в ВЧЕ разряде пониженного давления,

б) наличие слоя положительного заряда в окрестности капиллярно-пористого и волокнистого тела.

Как установлено в [424], в результате испытаний по обработке сложенных слоями материалов, увеличена капиллярность не только у ткани расположенной с наружной стороны, но и внутренней, которая не имела соприкосновения с плазмой. Т.е. экспериментально доказана обработка не только наружной поверхности капиллярно-пористых и волокнистых материалов, но и внутренних поверхностей пор, – процесс объемной обработки.

Наиболее простым методом определения наличия разряда внутри пористого объема является измерения наличия электрического тока на одиночный зонд, диаметр которого составил 40 мкм. Остальные методики являются более грубыми, так как датчики несоизмеримы с размерами пор (5- 200 мкм).

Обнаружено, что при введении электростатического зонда внутрь капиллярно-пористого и волокнистого материала наблюдается ток утечки 4 – 6 мкА. Потенциал на электростатическом зонде внутри пористого объема зависит от размеров пор материала, значение его составляет от 0,5 до 10 В, что коррелирует с ВАХ несамостоятельного разряда на участке А-В. Это говорит о зажигании несамостоятельного разряда без положительного столба внутри пор.

Таким образом, при взаимодействии со ВЧЕ-разрядом пониженного давления капиллярно-пористых тел, возникают два основных процесса, ответственных за их модификацию – это бомбардировка внешней поверхности потоком низкоэнергетических ионов с параметрами $W_i=50-100$ эВ и $j_i = 0,5 - 1,5$ А/м², сопровождающиеся дополнительно процессом рекомбинации ионов плазмы с электронами [425], находящимися на поверхности. Данной энергии более

чем достаточно, чтобы осуществлять изменение надмолекулярной структуры коллагена.

Второй процесс – это объемная обработка за счет существования в микропорах, имеющих газовую среду, импульсно несамостоятельного разряда. Поэтому основной процесс, сопровождающийся конформационными изменениями внутри объема капиллярно-пористых тел – это рекомбинация возникающих ионов с электронами и выделением при этом энергии, например, для аргона, $Ar^+ = 15,76$ эВ. Два этих процесса позволяют эффективно управлять характеристиками кожевенных материалов.

В работе [426] установлено, что у капиллярно-пористых тел, к которым относится кожа, под действием плазмы ВЧЕ-разряда происходят изменения в поверхностном слое, о чем свидетельствует возможность регулирования смачиваемости, варьирование пористости, капиллярности, кристалличности. Это происходит как за счет физических процессов, сопровождающих низкоэнергетическую бомбардировку, так и за счет плазмохимических процессов, когда применяются активные плазмообразующие газы. Однако в большинстве случаев эти два процесса идут совместно, например, ионы разрывают связь в надмолекулярной структуре, а на этом месте на радикале формируется за счет плазмохимических реакций гидроксильная группа, которая обеспечивает повышение смачиваемости.

Для установления закономерностей влияния высокочастотной плазменной обработки на кожевенный материал с нанокomпозиционным покрытием, проведен ряд исследований.

Проведена оценка изменения гидрофильности поверхности кожевенного материала с нанокomпозиционным покрытием на поверхности, активированным потоком низкоэнергетических ионов, в сравнении с таким же материалом без активации и кожей без покрытия.

Определение гидрофильности поверхности кожевенного материала проводилось по методу оценки краевого угла смачивания, и по оценке скорости впитывания капли воды. При этом оценивалась степень смачиваемости и скорость

впитывания поверхностью натурального кожаного материала с многослойным наноструктурированным покрытием, поверхностью натуральной кожи и поверхностью кожаного материала с покрытием, после активации поверхности в ВЧЕ разряде пониженного давления.

На рисунках 4.26– 4.28 представлены результаты оценки смачиваемости кожи на приборе Easy Drop.

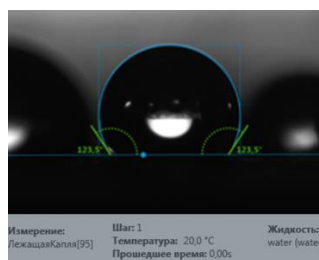


Рис.4.26 - Краевой угол смачивания натуральной кожи

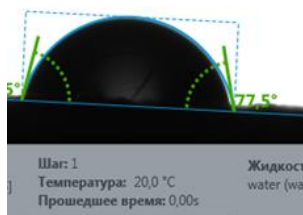


Рис.4.27 – Краевой угол смачивания кожаного материала с покрытием из нитрида титана и гафния

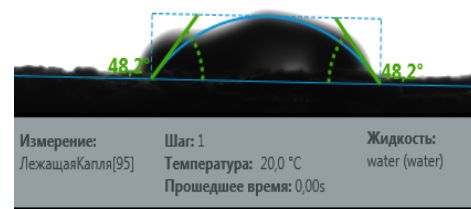


Рис.4.28 - Краевой угол смачивания кожаного материала с биоактивным покрытием после активации в потоке низкоэнергетических ионов

В таблице 4.3 представлены результаты измерения краевого угла и скорости впитывания капли дистиллированной воды.

Таблица 4.3 – Результаты измерения краевого угла и скорости впитывания капли дистиллированной воды

Объект исследования	Краевой угол смачивания, средний показатель	Время впитывания, с
Натуральная кожа	123°5''	> 300
Кожевенный материал с многослойным покрытием HfN-TiN	77°5''	>300
Кожевенный материал с многослойным HfN-TiN покрытием, активированный в ПНЭИ из ВЧЕ плазмы пониженного давления	48°1''	< 300

Таким образом, установлено, что наиболее гидрофильным является образец с нанокпозиционным покрытием, активированным потоком низкоэнергетических ионов. Это связано с тем, что при активации аргоном, Ar внедряется на глубину наружного слоя покрытия (до 40 нм) и возникают захороненные слои аргона, разрывающие связи структуры материала. При внедрении ионов аргона происходит разрыв связей и возникновение на них новых активных связей, содержащих кислород, за счет чего и повышается гидрофильность.

Методами синхронного термического анализа (ТГ-ДТГ, ДТА) на синхронном термоанализаторе STA 6000 проведен сравнительный анализ модифицированных и контрольных образцов кожевенного материала, а именно:

- на основе натурального коллагенсодержащего материала с нанокпозиционным HfN-TiN покрытием, активированным потоком низкоэнергетических ионов, - на основе натурального коллагенсодержащего материала с нанокпозиционным HfN-TiN покрытием без активации;- контрольный кожевенный образец.

Все испытания проводились в установленном диапазоне температур от 30 до 600 °C и от 30 до 450 °C со скоростью 10 °C /мин. Исследование проводилось в воздушной среде.

Результаты исследования методом дифференциального термического анализа (ДТА) приведены в таблице 4.4. Данные потери массы (ТГ) с указанием максимумов пиков (ДТГ) приведены в таблице 4.5. Термические кривые представлены на рисунках в приложении Е.

Судя по результатам, представленным в таблице, общая потеря массы в среднем одинакова для всех трех образцов, с учетом массы навески, что говорит об отсутствии влияния модификации и нитридного покрытия на поверхности кожевенного материала.

Таблица 4.4 Результаты термогравиметрического анализа (ТГ-ДТГ)

№ пробы	Интервал температур (максимум эффекта), °C потеря массы, % масс.					Общая потеря массы, % масс.
11	30-175(62↓) 8,75	175-356 (333↓) 50,24	356-450 (381↓) 33,43	450-594 (-) 0,17		92,59
22	30-175(62↓) 7,38	175-361 (331↓) 50,77	361-401 (388↓) 26,18	401-435(416↓) 4,27		88,60
33	30-126(56↓) 5,96	126-227 (214↓) 8,29	227-250 (243↓) 4,27	250-369 (320↓) 41,51	369-450 (404↓) 32,31	92,34

(-) явно выраженного максимума термического превращения нет

↓ - эндотермический эффект

Таблица 4.5 Результаты исследования методом дифференциального термического анализа (ДТА)

№ пробы	Максимум эффекта, °C
1	340↑; 392↑
2	339↑; 396↑; 417↑;
3	208↑; 342↑; 417↑;

↑ - экзотермический эффект

Термоаналитические кривые ТГ опытных образцов существенно не отличаются, и кривые кинетики потери массы образцов говорят о постепенном разложении полимера. Однако экзотермический характер кривой ДТА 1 и 3 образцов при пиках 391 °C и 419 °C соответственно, говорит о резкой потере массы полимера. Образец 2 имеет экзотермические пики соответствующие температурам 396 °C и 417 °C и предположительно говорит и постепенном окислении имеющегося покрытия. Кинетика кривой ТГ-ДТГ второго образца также говорит о

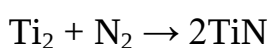
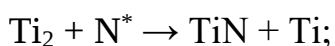
том, что данный образец сложнее поддается деструкции, так как этому процессу препятствует имеющееся напыление.

4.5 Физическая модель формирования многослойного нанокпозиционного покрытия с нанокристаллитами на основе нитридов гафния и титана из плазменной фазы электродугового разряда с обработкой низкоэнергетическими ионами ВЧ плазмы

Анализ представленных результатов и результаты взаимодействия потока ВЧЕ плазмы пониженного давления с материалами различной физической природы позволяют сформулировать физическую модель взаимодействия потока низкоэнергетических ионов с поверхностью материала с многослойными нитридными гафниево-титановыми покрытиями.

На первом этапе покрытие формируют на решеточной структуре титана в вакууме конденсацией из плазменной фазы в условиях ионной бомбардировки (КИБ) в среде азота. Атомно-молекулярная структура материала родственна структуре нитридов титана, что обеспечивает надежную адгезию покрытия. Конденсация покрытия начинается с образования активных островковых структур из 20-30 атомных слоев титана с размером до 4 нм. Острова перекрываются кластерными образованиями титана решеточной структуры, приходящими из потока дуговой плазмы и обеспечивают построение гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры нитрида титана при контакте с газом-азотом.

После напуска в вакуум реагирующего газа азота до давления 0,1 Па, под действием ударов ионов вблизи поверхности металла образуются молекулы нитрида титана. Они объединяются в бинарные и тройные молекулярные кластеры с энергией связи около 1 эВ. Происходит плазмохимическая реакция с выделением энергии 337 кДж/моль и образованием нитрида по схеме:



Создается решеточная структура нитрида, т.е. керамики нитрида титана на металлической структуре титана. Осаждаемые ионы титана и молекулы азота из плазменного потока, ГЦК кристаллы нитрида растут по плоскости 110 в виде наноструктурированных столбчатых образований совместно со столбчатыми пустотами между ними. Пустоты образуются из-за различной величины энергии связей в структуре столбчатых кристаллов по вертикали и горизонтали роста. Рыхлая структура керамики нитрида по пустотам заполняется молекулярными кластерами титана и молекулами азота.

Образуется нитрид титановый высокопрочный керамический слой. При достижении толщины слоя нитрида титана в 14-25 нм воздействие ионами титана замещается ионами гафния. Происходит образование промежуточного между слоями из кристалла замещения нитрида с общим составом по формуле HfTiN_2 . Слой из кристаллов замещения растет при нахождении покрытия в зоне осаждения одновременно ионов титана и гафния. Толщина слоя не превышает 1 нм. Слои нитрида титана и нитрида гафния стягивают молекулярные силы по закону Холла-Петча, что повышает прочность нанокompозита по твердости до 50 ГПа.

В зоне плазменного потока от испарителя гафния начинается рост слоя нитрида гафния по схеме:



Столбчатые кристаллы растут одновременно со столбчатыми пустотами. Пустоты заполняют атомы азота, кластерные молекулы Hf_2 и Hf_3 и наночастицы нитрида гафния с ГЦК структурой, которые образуются из кластеров гафния и взаимодействия гафния с низкоэнергетическими ионами гафния в среде азота. Наночастицы имеют сформировавшуюся кубическую структуру ГЦК. Причиной образования нанокластеров в плазменном потоке является повышенная активность гафния, его значительный атомный вес и, как следствие, отсутствие бесстолкновительного, молекулярного течения в среде низкоэнергетических ионов гафния. По действием ионов гафния в пустотах покрытия азот вступает в плазмохимическую реакцию с гафнием с выделением энергии 369 кДж/моль,

образованием ковалентных связей, характерных для керамики. Внутри слоев нитрида гафния находятся захороненные нанокристаллиты нитрида гафния.

Скорости роста слоя нитрида гафния меньше скорости роста нитрида титана, что компенсируется увеличением времени воздействия потока ионов гафния. При достижении толщины слоя нитрида гафния в 14-25 нм воздействие ионов гафния замещается на ионы титана. Происходит образование промежуточного между слоями из кристаллов замещения нитрида с общей формулой HfTiN_2 .

Цикл конденсации слоев нитрид титана – нитрид гафния повторяется. Таких циклов для многослойного комбинированного покрытия толщиной в 2-5 мкм производится от 50 до 200 при времени конденсации около 100 минут. Наружный завершающий слой покрытия формируют из нитрида гафния повышенной толщины в 30-50 нм. Особенности его состава включают наличие захороненных нанокристаллитов нитрида гафния в столбчатых пустотах этого слоя и наличие адсорбированных нанокристаллитов нитрида гафния на поверхности. Нанокристаллиты закреплены на поверхности силами межатомного притяжения (Ван-дер-Ваальса) и электростатического взаимодействия. При этом наночастицы нитрида гафния обладают антимикробным воздействием на микрофлору при выходе в жидкую среду живого организма.

На втором этапе происходит обработка потоком низкоэнергетических ионов покрытия с нанокристаллитами нитрида гафния в столкновительном режиме течения аргоново-азотной смеси газов, при давлении в 13-133 Па и расходе газов 0,01-0,12 г/с. Молекулы газа с энергией 0,03-0,06 эВ ионизируются в емкостном разряде высокой частоты в 13,56 МГц мощностью в разряде 0,5- 2,0 кВт за счет удара электронов. Энергия ионизации аргона составляет 15,76эВ, а азота 14,5 эВ. Проходя через слой положительного заряда толщиной 2-5 мм у поверхности покрытия, ионы ускоряются в этом слое и приобретают энергию до 50-100 эВ при плотности тока 0,5-1,5 А/м². Электропроводное покрытие из нитридов гафния заряжается отрицательным потенциалом в 80-100 В за счет значительно большей подвижности электронов относительно плазмы (термическая неравновесность).

Воздействие высокочастотной плазмы на покрытие происходит за счет шести факторов. Основными факторами являются передача кинетической энергии от тяжелых частиц и передача энергии рекомбинации от ионов плазмообразующего газа. Два термических фактора, связанных с нагревом покрытия под действием Джоулева тепла от воздействия протекающего тока плотностью $0,5-1,5 \text{ А/м}^2$ и индукционного нагрева наведенными высокочастотными вихревыми токами с частотой $13,56 \text{ МГц}$, пренебрежительно малы. Два других фактора по компенсации величины заряда наночастиц и проникновению ионов через треки имплантации в покрытие на глубину наружного слоя покрытия (40 нм) оказывают также определенную роль в высвобождении наночастиц с покрытия.

Передача кинетической энергии хаотического движения молекул плазмообразующего газа покрытию не повышает среднюю термодинамическую температуру покрытия и на локально способствует ослаблению и частичному разрыву межатомных связей между нанокристаллитами и покрытием. Передача энергии покрытию увеличивает амплитуду колебаний столбчатой структуры покрытия из нитридов и способствует повышению диффузии захороненных в столбчатых пустотах наночастиц. Проникновение вглубь покрытия ионов газа, на всю глубину наружного слоя нитрида гафния толщиной до 40 нм к нанокристаллитам размером $6-20 \text{ нм}$, значительно повышает их теплосодержание (энергию) локально, не повышая температуру окружающей керамики.

Отвод тепла от мест локального тепловыделения (диссипация энергии) затруднен снизу слоя границей раздела фаз нитрид гафния-нитрид титана. Сверху слой нитрида гафния расположен в зоне пониженного давления газа емкостного разряда, что также препятствует отводу тепла. Повышение теплосодержания нанокристаллитов повышает подвижность частиц и повышает процессы диффузии частиц к поверхности покрытия.

Через образованные в наружном слое покрытия треки от имплантации ионов, открывается дополнительный канал выхода захороненных наночастиц на поверхность покрытия.

Непрерывная передача энергии создает условия повышения подвижности и повышает количество нанокристаллитов в верхнем слое покрытия. После прекращения ионного воздействия и возвращению к исходному минимуму энергии системы, нанокристаллитов сохраняют свою концентрацию на поверхности и процесс поступления нанокристаллитов в организм продолжается до тех пор, пока система не придет в равновесие с достижением минимума энергии.

При имплантации нанокристаллитов с имплантата из зоны повышенной концентрации на покрытии диффундируют в жидкие среды живого организма до тех пор, пока источник нанокристаллитов не истощится и система не придет в равновесное состояние по концентрации нанокристаллитов. В связи с этим диффузия (массоперенос) частиц по соотношению Эйнштейна-Стокса будет зависеть от их размера, начальной концентрации, вязкости среды, длительности и температуры процесса. Максимум концентрации наночастиц создается при ВЧЕ-плазменной обработке. Для такого эффекта время ВЧЕ-плазменной обработки поверхности составляет от 5 до 30 минут.

Выводы по 4 главе

1) Представлена система диагностики ВЧ плазмы пониженного давления для регистрации параметров W_i , $\phi_{пл}$ в диапазоне W_i от 30 до 100 эВ и $\phi_{пл}$ от 0 до 35 В, защищенная от ВЧ помех и позволяющая использовать зонд для получения распределений ВЧ потенциала вблизи обрабатываемой поверхности, рассчитанная для изучения плотности тока на поверхность J_i от 0,5 до 25 А/м².

2) Исследована возможность модификации тонкопленочных покрытий различной физической природы с помощью потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления.

3) Установлено, что такой вид модификации позволяет регулировать как физические параметры ($R_{\square}$), так и механические (адгезионную прочность).

4) Установлено, что определяющее воздействие на покрытия оказывает поток низкоэнергетических ионов из ВЧЕ разряда пониженного давления при $W_i = 50-100$ эВ и J_i от 1 до 1,5 А/м², что повышает активность наноструктур на

поверхности и удаляет примесные дефекты даже в условиях изменения газовой среды покрытия.

5) Установлено, что обработка низкоэнергетическими ионами аргона, генерируемыми ВЧЕ плазмой пониженного давления, многослойного гафний-титанового нитридного покрытия на металлической титановой подложке при $W_i = 77$ эВ и $J_i = 0,83$ А/м² в течение 20 минут и давлении 30 Па и мощности в разряде 1,75 кВт и расходе газа 0,06 г/с и покрытия на подложке из кожи при $W_i = 75$ эВ и $J_i = 0,825$ А/м² в течение 20 минут и давлении 26,6 Па и мощности в разряде 1,5 кВт и расходе газа 0,04 г/с активирует выход нанокристаллитов нитрида гафния размером 6-20 нм в изотонический раствор NaCl при температуре 35-37 °С.

6) Имплантация титанового материала с многослойным гафний-титановым нитридным покрытием, обработанным низкоэнергетическими ионами из ВЧЕ разряда пониженного давления в живой организм теплокровных не оказывает отрицательного воздействия на биохимические показатели крови, включая (CRB), а материал биологически совместим живым организмом, выполняет биоактивные свойства и защитные функции по биокоррозии для имплантата.

7) Исследование характеристик ВЧ разряда пониженного давления в окрестности капиллярно-пористого тела с покрытием показало наличие слоя положительного заряда и процесса ионной бомбардировки в микропорах материала под воздействием шести основных факторов влияния ионов ВЧ плазмы. Установлено, что обработка низкоэнергетическими ионами не ухудшает свойств капиллярно-пористых материалов в виде кожи ортопедической и улучшает процесс конденсации покрытия из нитридов гафния и титана с наноструктурой.

8) Предложена физическая модель формирования многослойного нитридного гафниево-титанового покрытия с ионной бомбардировкой и с последующей обработкой в потоке низкоэнергетических ионов из ВЧЕ плазмы пониженного давления, основывающаяся на кластерной теории конденсации металлической плазмы в реагирующем газе.

ГЛАВА 5 ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕХАНИЗМА ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НА МНОГОСЛОЙНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ БИОАКТИВНЫЕ И БИОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ

Представлена физико-математическая модель механизма воздействия потока низкоэнергетических ионов на многослойные наноструктурированные биоактивные и биостойкие покрытия, описана физическая модель модификации гафниево-титановых нитридных конденсатов потоком низкоэнергетических ионов.

Для определения механизма модификации гафниево-титанового нитридного покрытия разработана математическая модель взаимодействия с ним ионов Ar^+ на основе уравнений классической молекулярной динамики с потенциалом Леннарда-Джонса для бомбардирующего иона и многочастичного оптимизированного по заряду потенциала (COMB3) для конденсированного покрытия HfN . Основные результаты представлены в [427-430].

5.1 Механизм воздействия гафниево-титановых нитридных конденсатов на болезнетворную микрофлору

Результаты экспериментов, представленные в главах 3 и 4, показали, что плотная наноструктура придает композиционному покрытию исключительно высокие механические свойства с микротвердостью до 50 ГПа и стойкости к коррозии в жидких средах организма по скорости миграции ионов из покрытия на уровне $10^{-14} \text{ г/см}^2 \cdot \text{час}$. Показатели позволяют рекомендовать покрытия для борьбы с бактериальной нестабильностью металлических замещающих конструкций в травматологии. Кроме того, покрытие не токсично на длительных сроках, имеет допустимый индекс пролиферации по перевиваемым культурам и угнетает рост грамположительной и грамотрицательной микрофлоры.

Микробиологическими исследованиями, приведенными в главе 3, установлено, что гафниево-титановые нитридные конденсаты обладают

бактериостатическими свойствами, замедляя рост микрофлоры. При этом нитридтитановые конденсаты бактерицидными и бактериостатическими свойствами не обладают. Тестирование степени чувствительности микробной культуры к антимикробным препаратам выполнено в соответствии с МУК 4.2.1890-04 «Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам». Степень чувствительности бактерий к антимикробным препаратам определяется диаметром зоны торможения (отсутствия) роста тестируемых штаммов на поверхности питательной среды Мюллер-Хинтон. Оценочная антимикробная эффективность нитридного гафний-титанового покрытия примерно в 40 раз ниже антимикробной активности бензилпенициллина.

Воздействие покрытия на микрофлору может осуществляться по следующему механизму:

- посредством воздействия ионов материала покрытия;
- непосредственным контактом с покрытием;
- воздействием наноразмерных частиц материала покрытия при их выходе в жидкие среды и осаждаемых на мембране – оболочке бактерии.

Ионный механизм воздействия предполагает, что при сверхмалых, следовых концентрациях в области 0,1 ppt, гафниевые кислоты, сольватированные водными оболочками и диссоциированные в один акт или кислотные остатки HfO^- , (TiO^-) , могут проявлять бимодальные угнетающие свойства в отношении болезнетворной микрофлоры [431]. Однако проникновение крупных мицелл кислотных остатков с отрицательным электрическим зарядом оболочки через цитоплазматическую мембрану бактерии маловероятно. Тем более, что воздействие покрытия обнаружено на грамположительные и грамотрицательные бактериальные культуры. Предположительным является воздействие наночастиц (нанокристаллитов) нитридов металлов на мембраны бактерий и их разрушение под действием следующих свойств нанокристаллитов:

- отсутствие в бактериях систем по их биodeградации и выведению;
- значительная и неконтролируемая кумуляция на определенных белках;

- высокая чрезоболочечная проникающая способность;
- высокая реакционная способность (оксидативный стресс);
- высокая каталитическая активность (изменение валентности металлов);
- перерождение суббактериальных структур и генетического аппарата;
- контаминация наночастиц вирусными структурами и заражение бактерий вирусами.

Экспериментально установлено, что поверхность многослойного наноструктурированного покрытия является источником микро- и нанокристаллитов в водной среде. Нанокристаллиты нитридов гафния образуются при коалесценции кластеров гафния в процессе охлаждения пароплазменного потока дуговой плазмы при его выходе из испарителя и расширении в вакуумной камере. Часть нанофазы осаждается на поверхность изделий и зарастает покрытием, как показано на сколе покрытия и приведено в главе 3. Часть нанокристаллитов адсорбируется на поверхности покрытия нитрида гафния и удерживается силами межмолекулярного взаимодействия Ван-дер Ваальса. На объемном изображении поверхности покрытия четко отделяются выступы от впадин и фрагменты капельной фазы на поверхности от лунок, т.е. мест от мигрировавших с поверхности частиц.

Определение размеров и выход нанокристаллитов с верхнего слоя покрытия из нитрида гафния покрытия установлен в главах 3 и 4 при экстракции в 0,9% водный раствор NaCl, было установлено наличие частиц при анализе на анализаторе Zeta PALS Brookhaven, работающего на принципе динамического рассеяния света. Размер нанокристаллитов с разбросом размеров составил от 6 до 20 нм. Механизм воздействия нанокристаллитов на болезнетворную микрофлору подтвержден микробиологическими исследованиями в контактном варианте с покрытием и в варианте со смывом нанокристаллитов с поверхности покрытия.

Нанокристаллиты образуются в плазменном потоке гафния, выходящем из дугового испарителя. Образованию нанокристаллитов способствует очень высокая температура пара гафния в 5400 °С, за счет чего происходит быстрая конденсация пара в нанокристаллиты, а также значительная масса атома (178 а.е.) гафния.

Тяжелые частицы медленно разгоняются в потоке плазмы, времени полета частиц хватает на нитрацию частиц с образованием нитрида. Пары титана в этих условиях образуют молекулярное течение, без конденсации и столкновения в потоке.

По полученным результатам исследований сформулирована модель воздействия многослойных покрытий на основе нитридов гафния и титана на бактериальную флору: покрытие обладает биоактивностью (бактерицидным эффектом). Покрытие тормозит процесс роста бактерий на поверхности в непосредственном контакте с нанокристаллитами нитрида гафния и за счет выхода нанокристаллитов нитрида гафния с поверхности покрытия. Нанокристаллиты способствуют окислению белковых структур на поверхности клеточной мембраны, раскислению поверхности с повышением рН среды и нейтрализации липидной оболочки бактерий. Происходят процессы окисления органических сульфидов, разложения воды и молекулярного кислорода с образованием активных радикалов, миграция ионов из нитридов с образованием остатков гафниевых кислот и сорбция ПАВ, вирусов и неорганических молекул на поверхности нанокристаллита. В области соприкосновения мембраны с нанокристаллитом происходит воздействие на ее структуру, проницаемость и функции, угнетая жизнедеятельность всего микроорганизма [376].

Это приводит к частичному разрушению мембраны и потере способности к размножению. В таких условиях клеточная структура либо консервируется, либо изливается, оба эффекта приводят к потере способности к размножению. Активирование нанокристаллитов на поверхности покрытия нитрида гафния, повышение их концентрации в жидкой среде и энергии потоком ионов при бомбардировке поверхности увеличивает скорость выхода нанокристаллитов в водные растворы, что усиливает бактерицидный эффект от воздействия биомедицинского материала с многослойным нитридным гафний-титановым покрытием, обработанным потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного давления.

5.2 Физическая модель модификации гафниево-титановых нитридных конденсатов потоком низкоэнергетичных ионов, генерируемых ВЧЕ-разрядом пониженного давления

Высокочастотная плазменная обработка при низких давлениях — это высокоэффективный метод полировки диэлектриков, полупроводников и металлов. Эта полировка отличается от других известных методов полировки тем, что метод удаляет дефектные слои без образования новых.

В процессе обработки тело, помещенное в плазму, заряжается отрицательно, а в области, которая примыкает к поверхности, появляется двойной слой, где происходит нарушение условия квазинейтральности. В связи с появлением двойного слоя заряд, который приобретает тело, экранируется на расстоянии порядка дебаевской длины λ_D . В плазме ВЧ-разряда пониженного давления каждое тело, будь то проводник, полупроводник или диэлектрик, является дополнительным электродом. Так как электроны в ВЧ-электромагнитном поле совершают колебания с частотой поля относительно малоподвижных ионов, то в диапазоне давлений 13,3–133 Па поверхности тела так же, как и в приэлектродной области ВЧ-емкостного разряда, образуется слой положительного заряда (СПЗ) толщиной $\sim 10^{-3}$ м. Благодаря прохождению через СПЗ и ускорению в его электрическом поле, положительные ионы приобретают дополнительную энергию величиной до 100 эВ [393].

В связи с тем, что низкотемпературная плазма взаимодействует с поверхностью твердого тела, на свойства поверхности после обработки влияют следующие факторы:

- бомбардировка поверхности атомными и молекулярными ионами, электронами, атомами, молекулами;
- рекомбинация заряженных частиц;
- воздействие электромагнитных излучений разных частот (ионизирующих, световых, высоко- и сверхвысокочастотных и т.д.);
- термическое воздействие.

ВЧ-плазма называется «холодной» плазмой. Это связано со значительной термической неравновесностью. Температура электронного газа в плазме ВЧЕ-разряда пониженного давления составляет 3-4 эВ, в то время как температура атомов и ионов не превышает 0,1 эВ.

Чаще всего для использования в исследованиях и плазменных технологических процессах плазмообразующим газом является аргон. Аргон используется, когда необходимо осуществлять плазменный процесс в защитной от окисления среде. Это применимо для обработки большинства металлов или огнеупорных сплавов (в мелкозернистой или порошкообразной форме), оксидов нитридов, боридов, карбидов и т.д.

Важным параметром взаимодействия ВЧ-плазмы и образцов является глубина модификации, а также степень проникновения и растворения в них плазмообразующих газов. В работе [432] было установлено, что ионы аргона способны внедряться в поверхность стали марки 20Х13 на глубину 5-10 ангстрем, в поверхностном слое обрабатываемых изделий содержание углерода, кислорода, хрома, азота значительно возрастает на глубинах от 2 до 10 нм.

Для удаления загрязнений, дефектов, сломанных и рельефных слоев плазменная очистка проводится при более низких температурах, чем при химических процессах очистки (около $T = 50-200\text{ }^{\circ}\text{C}$), при одновременном воздействии на все параметры поверхности, определяющие величину адгезионной прочности системы «покрытие-основа». В этом случае шероховатость поверхности уменьшается на 0,5...1 класс, а микротвердость поверхностного слоя возрастает в примерно 2 – 8 раз.

Плазмохимические процессы в разрядах пониженного давления классифицируются на следующие виды:

1. Реактивное ионное травление (РИТ) или ионно-химическое травление. Этот метод сочетает в себе комбинированные эффекты физического распыления и химических реакций, включая реакции химически активных ионов. Как и в случае физического распыления, процесс может происходить на электроде газоразрядной

системы (реактивное ионно-плазменное травление, РИПТ) или в ионно-лучевом варианте (реактивное ионно-лучевое травление, РИЛТ).

2. Стимулированные процессы – взаимодействие химически активного газа с материалом подложки при наличии стимулирующего эффекта, источником которого может быть газоразрядная плазма. Рисунок 5.1 (в), представляет ионно-стимулированный процесс, где ионная бомбардировка способствует удалению с поверхности труднолетучих продуктов взаимодействия.

3. Плазмохимическое травление (ПХТ) - способ, при котором удаление поверхностных слоев материала происходит в результате химических реакций активных частиц с образованием газообразных продуктов при определенных условиях (рисунок 5.1, а). Когда обработанный продукт погружается непосредственно в плазменную зону, в реакциях могут участвовать все виды активных частиц, образующихся в разряде, и процесс может дополнительно стимулироваться нагреванием твердого вещества, электронной и ионной бомбардировкой и излучением плазмы.

4. Ионное травление (ИТ) - при котором материал удаляется с поверхности только путем физического распыления, а последнее осуществляется ионами, которые не вступают в химическую реакцию с целевым материалом, чаще всего ионами инертных газов (рисунок 5.1, б).

Существуют две разновидности этого процесса:

а) Ионно-плазменное травление (ИПТ) - распыление материала, представляющего собой катод накала или потенциальный электрод высокочастотного разряда.

б) Ионно-лучевое травление (ИЛТ) - распыление материала монокинетическим ионным пучком, источником которого может являться газоразрядная плазма.

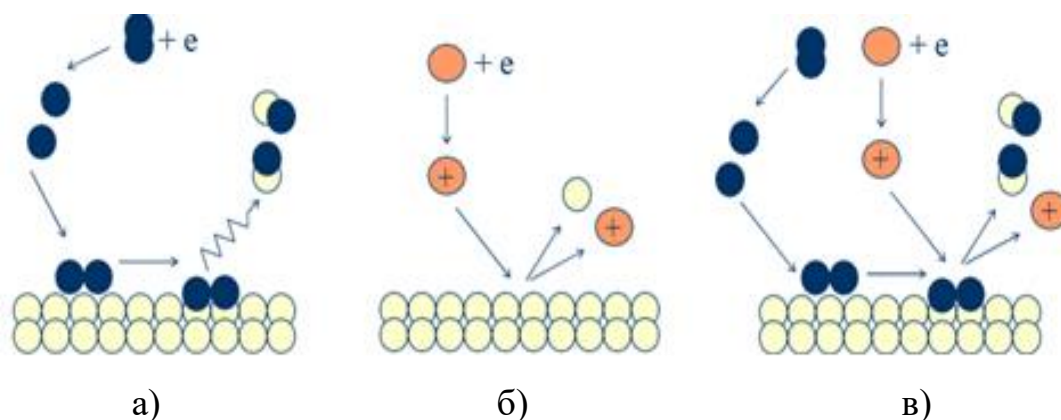


Рисунок 5.1 – Схематическое представление основных процессов взаимодействия активных частиц плазмы с поверхностью: а - плазмохимическое травление; б - ионное травление; в - стимулированные процессы.

Процесс травления в плазмохимическом процессе совмещен с процессом конденсации вещества, но отличается более глубоким вакуумом (10^{-5} мм рт. ст.) и более высоким подаваемым на материал отрицательным потенциалом (до 2-3 кВ).

Физическая модель модификации многослойного гафний-титанового нитридного покрытия может быть обоснована только при условии, что энергии ионов 10-100 эВ достаточно для разрушения связей кристаллической структуры соединения из нитридов. Однако нитриды титана и гафния термодинамически очень устойчивые соединения с энергией ковалентной связи Me-N 467 эВ и ионной (металлической) 456 эВ. Соединения с такой значительной энергией связи не подвержены воздействию низкоэнергетических ионов с энергией в 5-40 раз меньшей. Механизм высвобождения нанокристаллитов нитрида гафния не связан с разрушением ковалентных и ионных связей кристалла нитрида, а в создании условий, облегчающих отделение и выход кластерных структур нитридов в виде нанокристаллитов с поверхности структурных элементов нитридного покрытия. Миграции нанокристаллитов способствуют жидкие водные среды препятствующие десорбции наночастиц.

5.3 Теоретическая оценка условий модификации покрытий потоком низкоэнергетических ионов

5.3.1 Теоретическая оценка условий модификации блочных органических материалов

При высокочастотной плазменной обработке пониженного давления происходит взаимодействие материалов с частицами плазмы, обладающими высокой кинетической или потенциальной энергиями. За счёт взаимообмена частиц плазмы с атомами модифицируемого материала энергией, зарядом или массой и происходит изменение свойств материала в поверхностном слое. Можно выделить химическое и физическое взаимодействие частиц. В случае последнего, частицы плазмы, обладающие излишней энергией (потенциальной или кинетической), передают эту самую энергию атомам на поверхности обрабатываемого материала. Итогом являются следующие физические процессы: десорбция атомов и молекул с поверхности, распыление частиц материала, изменение структуры и фазового состояния.

При химическом взаимодействии частицы с высокой потенциальной энергией, из-за наличия ненасыщенных химических связей, способствуют формированию новых химических соединений. Разделить эти два вида взаимодействия сложно, они идут рука об руку в процессе плазменной обработки. Однако выделить главенствующий из них в каждом конкретном случае можно. В плазме инертных газов преобладает физическое взаимодействие. Химическое же взаимодействие характерно при использовании химически активных газов, таких как CH_4 , O_2 , N_2 и др. Основной механизм взаимодействия и вид частиц, вносящих наиболее существенный вклад в модификацию поверхности, определяется в зависимости от свойств обрабатываемого материала и плазмообразующего газа.

Физический механизм воздействия ВЧ плазмы на твердое тело с использованием аргона выглядит следующим образом. Как известно, любое тело в плазме заряжается отрицательно. Помимо этого, в высокочастотной плазме пониженного давления у поверхности тела образуется слой положительного заряда

(СПЗ) толщиной до 2 мм, и тело становится дополнительным электродом. Положительные ионы плазмообразующего газа ускоряются в СПЗ и приобретают энергию от 10 до 100 эВ. Попадая на поверхность материала, ионы плазмообразующего газа передают свою кинетическую энергию поверхностным атомам материала. Кроме того, при столкновении иона с поверхностью возможна его рекомбинация с выделением соответствующей энергии.

Совместное воздействие кинетической и потенциальной энергии плазмообразующего газа приводят к изменению состояния поверхности: десорбции загрязнений, расплавлению микронеровностей и другим эффектам. Плотность ионного тока на поверхность образца в процессе плазменной обработки в высокочастотном емкостном разряде составляет 0,3-0,9 А/м², что соответствует плотности ионного потока 2 - 6 ион/(нм²·с). Типичные времена релаксации атомных состояний составляют порядка 10⁻¹³ с. Это означает, что эффект кумуляции воздействия на поверхность различных ионов отсутствует.

При бомбардировке поверхности низкоэнергетическими ионами аргона могут возникнуть следующие эффекты:

1. Рекомбинация иона Ar^+ с электроном, находящимся на поверхности обрабатываемого образца;
2. Рекомбинация иона Ar^+ с электроном, эмитированным с поверхности образца под влиянием электрического поля иона; в результате образуется быстрый атом Ar, молекула волокнообразующего полимера ионизируется;
3. Передача атомам молекулярной цепи кинетической энергии иона.

Учитывая, что поверхность образца заряжена отрицательно, а характерное время эмиссии электрона составляет порядка 10⁻⁸ с, следовательно, процесс рекомбинации иона Ar^+ с эмитированным с поверхности образца электроном весьма вероятен. Поэтому, вероятнее всего, ионы Ar^+ рекомбинируют на подлёте к поверхности образца, и с поверхностью взаимодействуют «быстрые» атомы Ar, обладающие кинетической энергией 50-100 эВ.

В результате разрыва связей в молекуле покрытия возникают долгоживущие активные центры, способные взаимодействовать с кислородом

воздуха после плазменной обработки, что приводит к образованию функциональных групп и приданию поверхности гидрофильные свойства. Одновременно происходит упорядочение структуры нанослоя, образование поверхностной сетки, сглаживание поверхности, что является причиной повышения физико-механических свойств и термостойкости. Но не все эти утверждения экспериментально подтверждены, что можно сделать при помощи численного моделирования. Под воздействием активных частиц на поверхности полимеров может наблюдаться целый ряд процессов: травление, окисление и окислительное травление, деструкция и сшивание, разрыв связей с образованием полярных групп, образование полярных групп при взаимодействии с газовой фазой плазмы и др., которые практически невозможно разделить на последовательные стадии.

В определённых режимах плазменной обработки происходят только упругие столкновения активных частиц плазмы с поверхностью обрабатываемых материалов, не приводящие к образованию свободных радикалов и перечисленным выше процессам, но вызывающие конформационные изменения в поверхностном слое синтетических волокон и нитей. Процесс плазмохимической модификации является многоканальным, и, как правило, указанные выше его направления сосуществуют одновременно, приводя к изменению структуры и поверхностных свойств полимерного материала [434].

Наиболее важной особенностью процесса модификации низкотемпературной плазмой является то, что в определённых режимах изменениям подвергается только обрабатываемая поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой, толщина которого, составляет 100 Å. Данные утверждения тоже не нашли пока экспериментального подтверждения, поэтому необходимо проверить их при помощи компьютерного моделирования.

5.3.2 Теоретическая оценка условий модификации многослойных наноструктурированных покрытий на основе нитридов гафния и титана

Известно, что при обработке пористых полимерных материалов с помощью ВЧ плазмы пониженного давления модификации подвергаются не только поверхность образца, но и внутренние слои. Причина объемной модификации заключается в частичном пробое пористых объемов. Многослойные покрытия нитридные гафний-титановые также обладают пористостью, однако они имеют высокую электропроводность, близкую к электропроводности металлов, и поэтому гипотеза частичных пробоев в отношении них не может быть применена.

В то же время механизм ВЧЕ-плазменной модификации как капиллярно-пористых, так и компактных материалов, одинаков.

На поверхности материала ионы плазменного потока взаимодействуют с атомами поверхностного слоя образца. Физически механизм взаимодействия заключается в обмене частиц энергиями и зарядами. Химическое взаимодействие при рассматриваемых в настоящей интенсивностях и энергиях ионного потока незначительно.

При физическом взаимодействии активных частиц плазмы с образцом происходят распыление атомов и фрагментов молекул, их испарение, что справедливо материалов из легких химических элементов, таких как углеводороды. Тяжелые элементы, такие как вольфрам, молибден и гафний, используемые для катодов электродуговых плазмотронов, распыляются в потоках низкотемпературной плазмы незначительно. При этом изменение фазового состава и структуры поверхностного слоя внешней формы и агрегатного состояния образца под действием потоков низкоэнергетических ионов также рассматриваться не будут. Это связано с низкотемпературной коррозией в жидких средах в присутствии поверхностно активных веществ. Механизм высвобождения нанокристаллитов нитрида гафния не связан с разрушением ковалентных и ионных связей кристалла нитрида, а в создании условий, облегчающих отделение и выход

кластерных структур нитридов в виде нанокристаллитов с поверхности структурных элементов нитридного покрытия.

5.4 Математическая модель модификации многослойного покрытия на полимерных и металлических материалах

Целью исследования является проведение численного эксперимента по разработанной физико-математической модели воздействия низкоэнергетичных ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления на биомедицинские материалы с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими нитридными гафний-титановыми покрытиями и исследование с её помощью влияния энергии низкоэнергетических ионов на нанокристаллиты нитрида гафния в структуре и на поверхности покрытия из нитрида гафния. Такая модель позволит пояснить общие факторы, влияющие на выход наночастиц нитрида гафния с поверхности покрытия нитрида гафния и из захороненных в наноразмерных слоях многослойного гафний-титанового нитридного покрытия в жидкие контактные фазы.

Механизм воздействия ВЧ плазмы на материалы изложен в книге [393], однако детали взаимодействия, такие, как глубина проникновения ионов и атомов плазмообразующего газа в материал, конформация и деструкция молекул, образование коротких радикалов не изучена и прямыми экспериментальными методами воздействие не подтверждено в связи с многофакторностью влияния и огромной направленностью исследований. Решить эти проблемы на начальном этапе можно с помощью компьютерного моделирования методами молекулярной динамики [433]. Для структур материалов очень высокой плотности в 10-13 грамм/см³ исходных данных для расчетов в информационных источниках весьма недостаточно или не опубликованы.

Для построения адекватной модели необходимо грамотно смоделировать структуру покрытия. Строение молекулы нитрида гафния выражается кубической структурой внедрения. Кристалл содержит металлические связи между атомами

гафния или титана. Связи «металлические» объединяют весь кристалл нитрида по углам куба. Грани кубической структуры образованы ковалентными связями металл-азот. Связи имеют энергию, равную примерно 450-470 эВ для кристалла нитрида гафния и 397-398 для нитрида титана. При ионно-плазменной конденсации нитриды титана и гафния образуют кластерную структуру [390]. Энергия связи между кластерами существенно составляет 3.46 эВ в вертикальном направлении и 5.33 эВ в горизонтальном.

Собственные исследования рентгенодифракционным методом приведены в главе 3 и их значения представлены в таблице 5.1.

Поперечный размер кластера молекулы TiN составляет 4,46 °А, «толщина» молекулы 2,12 °А.

Таблица 5.1 — Геометрические характеристики молекулы нитрида гафния

Параметр	Значение
Расстояние между атомами	1,09 °А
Длина связи	2,54 °А

Исходя из строения многослойного покрытия на основе слоев из нитридов гафния и титана толщиной 14-25 нм и термодинамически устойчивых с энергией ковалентной связи между атомом азота и металла в 456 эВ и энергией связи металлической между атомами металла в 467 эВ связи в кристалле нитрида воздействие с разрушением этих связей низкоэнергетическими ионами аргона и азота представляется маловероятным.

Другое дело поверхностные слои многослойного покрытия из нитридов гафния и титана с утолщенным верхним слоем нитрида гафния толщиной около 40 нм и содержащие на поверхности адсорбированные наночастицы нитрида гафния размером 6-20 нм. Наночастицы удерживаются на поверхности силами межмолекулярного притяжения — силами Ван-дер-Ваальса с энергией взаимодействия с поверхностью, не превышающей 7 эВ. Такая энергия притяжения может быть компенсирована и разорвана низкоэнергетическими ионами, генерируемыми высокочастотным разрядом пониженного давления.

Для определения механизма модификации гафниево-титанового нитридного покрытия необходима разработка математической модели, описывающей взаимодействия ионного потока с покрытием. В качестве метода моделирования выбран метод классической молекулярной динамики [433] — метод, в котором эволюция системы взаимодействующих атомов или частиц отслеживается интегрированием их уравнений движения. Модель описывается системой уравнений классической молекулярной динамики на основе полноатомной модели с потенциалом Леннарда-Джонса для бомбардирующего иона [435] и многочастичного оптимизированного по заряду потенциала (COMB3) [436, 437] для конденсированной системы HfN:

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}}{m_i}, \mathbf{v}_i(0) = 0, \quad (5.5)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i(0) = \mathbf{r}_{i0}, i = 1, \dots, N \quad (5.6)$$

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 атомов в элементарной ячейке. Частица с индексом N соответствует налетающему иону. Силы взаимодействия атомов $\mathbf{F}_{ij}$ рассчитываются с помощью потенциала взаимодействия COMB3. Размеры моделируемой области кристаллита покрытия нитрида гафния:

- толщина верхнего слоя нитрида гафния 40 нм,
- размер нанокристаллитов в нем 6-20 нм ,
- размер поперечный кристалла на его выходе на поверхность от 20 до 50 нм.

Модель реализована с помощью универсального программного пакета молекулярно-динамического моделирования LAMMPS [438]. LAMMPS – это пакет для классической молекулярной динамики (МД), который моделирует группы

частиц в жидком, твердом или газообразном состоянии. Он может моделировать атомные, полимерные, биологические, твердотельные (металлы, керамика, оксиды), гранулированные, крупнозернистые или макроскопические системы, использующие различные межатомные потенциалы (силовые поля) и граничные условия. Он может моделировать 2D или 3D системы от нескольких частиц до миллионов или миллиардов.

LAMMPS может работать на ноутбуке или настольном компьютере, но предназначен, прежде всего, для параллельных вычислительных систем. Он будет работать на любой параллельной машине, которая поддерживает MPI (Message Passing Interface, интерфейс передачи сообщений, программный интерфейс (API) для передачи информации, который позволяет обмениваться сообщениями между процессами, выполняющими одну задачу).

LAMMPS написан на C++ и разработан так, чтобы его можно было легко изменять или расширять с помощью новых возможностей, таких как новые силовые поля, типы атомов, граничные условия или диагностика.

В самом общем смысле LAMMPS интегрирует уравнения движения Ньютона для взаимодействующих частиц. Отдельная частица может быть атомом, молекулой или электроном, крупнозернистым кластером атомов или мезоскопическим или макроскопическим участком материала. Модели взаимодействия, которые включает в себя LAMMPS, в основном короткодействующие; некоторые дальнедействующие модели также включены. LAMMPS использует списки соседей для отслеживания соседних частиц. Списки оптимизированы для систем с частицами, которые отталкиваются на коротких расстояниях, так что локальная плотность частиц никогда не становится слишком большой. Это отличает его от методов, используемых для моделирования плазмы или сплошных тел.

На параллельных машинах LAMMPS использует методы пространственной декомпозиции для разделения областей моделирования на небольшие субдомены с равными вычислительными затратами, одна из которых назначается каждому процессору.

Процесс построения модели воздействия ионов на покрытие из нитрида гафния можно разделить на три основных этапа:

1. Определение одного столбчатого элемента в покрытии включая её длину и поперечное сечение, а также количество столбчатых элементов, которые необходимо упаковать в ячейку моделирования.
2. Определить ячейку моделирования, в которую будут помещены цепи.
3. Уточнение правил последовательного размещения столбчатых элементов и размеры и количество наночастиц в нем.

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 $60 \times 60 \times 60$ атомов, что соответствует поперечному размеру 10 нм. Кристаллит «встроен» в столбчатую структуру кристалла нитрида гафния между 4 столбиками. В силу симметрии для уменьшения объема вычислений выбрана $\frac{1}{4}$ часть, поперечным размером кристаллита 30×30 атомов. Моделируемая часть структуры покрытия HfN с кристаллитом представлена на рисунке 5.2.

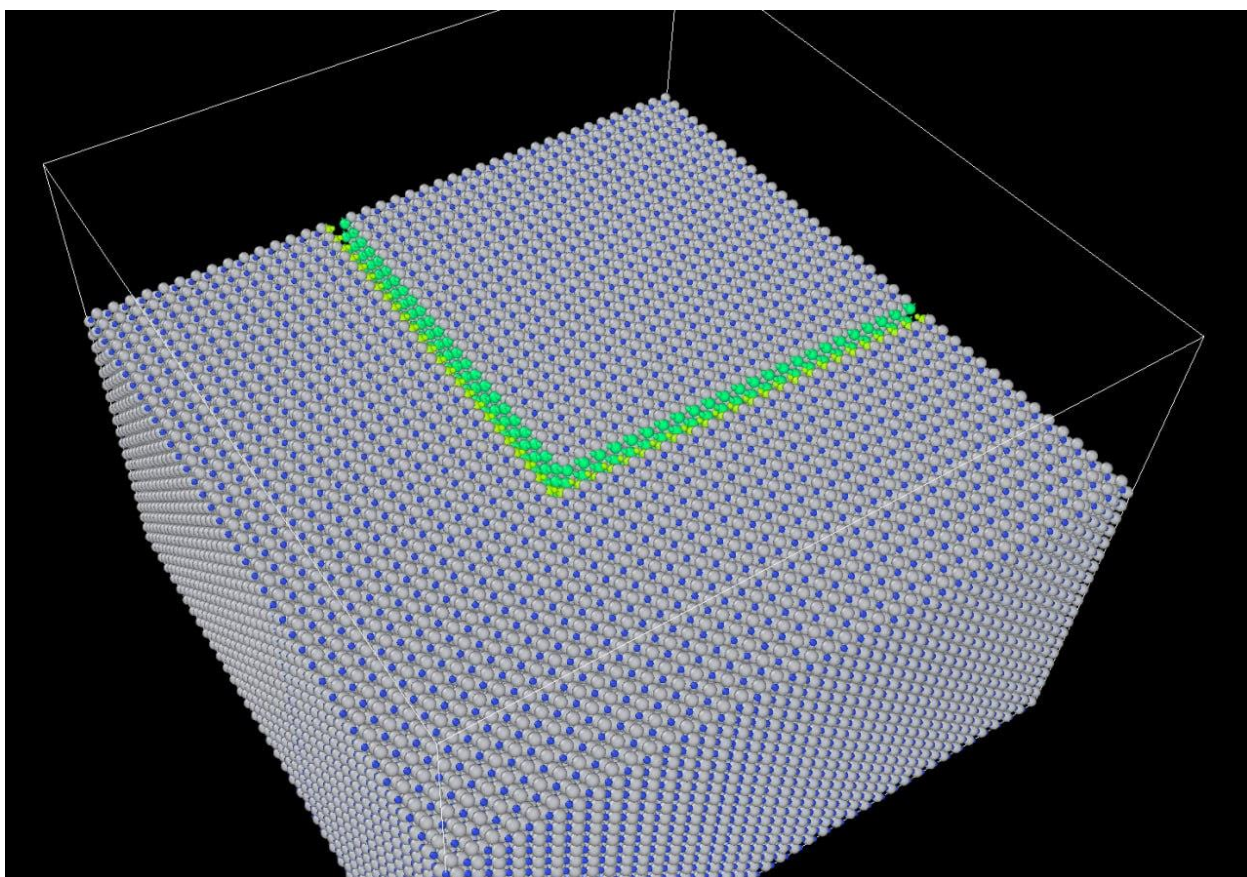


Рисунок 5.2 – Вид моделируемой части расчетной ячейки. В правом верхнем углу выделена область, соответствующая нанокристаллиту

В моделировании структуры нитриды используемые силовые потенциалы можно разделить на 2 группы: потенциал Леннард-Джонса, описывающий парные взаимодействия, и добавленные к нему потенциалы, описывающие связи, углы и двухгранные углы. Также часто вместо леннард-джонсовского потенциала исследователи в своих работах применяли потенциалы DREIDING, TraPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria) и DPD (Dissipative Particle Dynamics).

Ко второй группе относятся многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия — EAM, AIREBO, Tersoff, Reax, COMB3. Reax является первым реакционноспособным потенциалом, его гибкость и переносимость силового поля позволяют использовать ReaxFF для описания многих систем.

Использование какого-либо статистического ансамбля также обусловлено спецификой моделируемого процесса. В работах наиболее редко используется ансамбль NVE. Его применение ограничено релаксацией структуры перед или

после определённого процесса. Наиболее используемый ансамбль — NVT, применялся как для релаксации структуры, так и для описания процессов фазового перехода.

Очень важным вопросом в моделировании является вопрос о минимальном размере кристалла. В подавляющем большинстве работ используется модель объединённого атома, в которой за минимальную единицу цепи взят размер кристалла гафния нитрида. С химической точки зрения, так как энергия ковалентной связи (Hf-N) находится на уровне 467 эВ, а энергия ионной связи (Hf-Hf) находится на уровне 456 эВ. Поэтому при воздействии иона Ar^+ на молекулу Hf-N маловероятно разрушение связей Hf-Hf и Hf-N, а только более слабых межмолекулярных связей Ван-дер-Ваальса между кристаллом Hf-N и наночастицей Hf-N.

Результаты расчетов показали, что воздействие низкоэнергетическими ионами, генерируемыми в ВЧЕ-разряде пониженного давления, и локально передаваемой энергии нанокристаллитам и столбчатым кристаллам, деформирует их. В процессе обработки происходит ослабление связи нанокристаллитов с поверхностью покрытия.

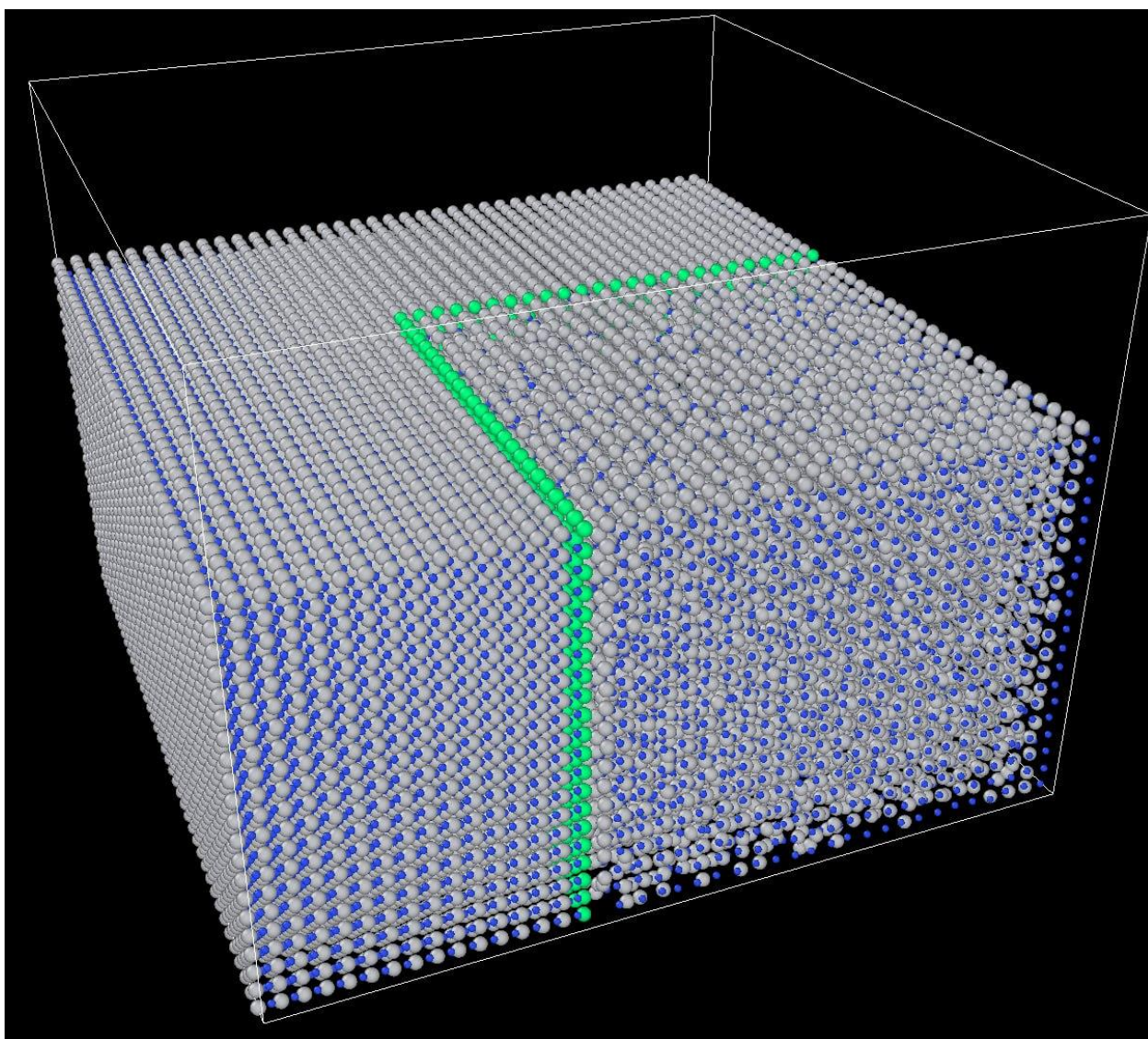


Рисунок 5.3 – Вид моделируемой части расчетной ячейки после взаимодействия с ионом аргона с энергией $W_i=100$ эВ

Выводы по 5 главе

1) Установлено, что бактериостатический механизм воздействия биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими нитридными гафний-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемыми из высокочастотной плазмы пониженного давления на болезнетворную микрофлору определяется нанокристаллитами нитрида гафния размером 6-20 нм, образующихся при

конденсации покрытия из нитрида гафния и воздействующими контактно на поверхность бактериальных структур.

2) Установлено, что физическая модель воздействия низкоэнергетических ионов смеси аргона и азота на биомедицинский материал с многослойным наноструктурированным биоактивным и биостойким нитридным гафниево-титановым покрытием основывается на поверхностном воздействии низкоэнергетических ионов с энергией от 50 до 100 эВ на адсорбированные на поверхности верхнего слоя покрытия нитрида гафния толщиной 40 нм нанокристаллиты нитрида гафния размером 6-20 нм за счет кинетической энергии ионов и энергии их рекомбинации.

3) Установлено, что теоретическая оценка условий модификации биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими нитридными гафний-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемыми из высокочастотной плазмы пониженного давления с энергией от 50 до 100 эВ и с наружным покрытием высокой плотности более 13 г/см^3 , поперечным размером кристаллов на выходе на поверхность от 20 до 50 нм, размером нанокристаллитов в нем 6-20 нм, которые адсорбированы на поверхности покрытия силами межатомного притяжения (Ван-дер-Ваальса) и имеют энергию связи до 7 эВ вполне реальна и допустима с ослаблением этих сил.

5) Моделирование взаимодействия низкоэнергетических ионов потенциалом COMB3 подтвердило гипотезу ослабления связей нанокристаллитов нитрида гафния с покрытием нитрида гафния, что облегчает выход нанокристаллитов в жидкие среду при помещении в нее образцов с гафниево-титановым нитридным покрытием.

ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ С МНОГОСЛОЙНЫМИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ БИОАКТИВНЫМИ И БИОСТОЙКИМИ ПОКРЫТИЯМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

В главе представлены технологические рекомендации по производству металлических и кожных материалов, обладающих бактерицидностью и биостойкостью и имеющих многослойные покрытия из нитридов гафния и титана, позволяющие за счет воздействия потока низкоэнергетических ионов придавать им на требуемое время биоактивные свойства. Разработанные технологические рекомендации включают процессы конденсации покрытий из плазменной фазы с ионной бомбардировкой и применение модификации покрытия потоком низкоэнергетических ионов смеси азота и аргона в соотношении 30/70 для временного ограничения воздействия нанокристаллитов на организм пациента. Предложены технологии получения антимикробных покрытий с барьерными свойствами для металлических имплантируемых изделий и кожных изделий медицинского назначения у стелечных конструкций и культеприемников. Предложено технологическое оборудование для нанесения многослойных покрытий и обработки низкоэнергетическими ионами ВЧЕ плазмы имплантируемых изделий и кожных изделий медицинского назначения [439-442].

6.1 Научно-технологические основы производства биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий

Научно-технологические основы разработки биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными покрытиями, позволяющие придать им биостойкие и биоактивные характеристики на заданное время независимо от

физической и химической природы подложки, базируются на положениях физической и математической моделей воздействия ПНЭИ на многослойные наноструктурированные покрытия с нанокристаллитами. Основным механизмом модификации биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными покрытиями является бомбардировка потоком низкоэнергетических ионов поверхностного слоя, а также рекомбинация ионов плазмы на поверхности многослойного покрытия. Эти два процесса обусловлены возникновением около биомедицинского материала, помещенного в плазму, слоя положительного заряда (СПЗ).

Результатом этих процессов является миграция нанокристаллитов на заданный промежуток времени в окружающую биомедицинский материал среду.

Это происходит за счет внедрения ионов и атомов плазмообразующей среды в поверхностный слой. Данный процесс позволяет передать основную часть энергии, выделяемую при столкновении ионов и их рекомбинации на поверхностном слое нанокристаллитам, а также стимулирует диффузный процесс этих нанокристаллитов на поверхность многослойного покрытия биомедицинского материала с дальнейшим диффундированием в ткани и органы.

Данное воздействие потока низкоэнергетических ионов позволяет регулировать скорость и время выхода нанокристаллитов:

1) из глубины верхнего нитридного гафниевого слоя многослойных покрытий на поверхность, и в дальнейшем поступление их в прилежащие к биомедицинскому материалу ткани или жидкости;

2) дополнительная энергия для вышеуказанных процессов поставляется за счет энергии, выделяемой при нейтрализации ионов плазмообразующего газа с электронами, которые заряжают поверхностный слой изначально при введении образца в плазменную струю, независимо от физической и химической природы подложки. Основными силами, препятствующими свободному выходу нанокристаллитов в прилежащие ткани и жидкости, при нахождении нанокристаллитов в поверхностном слое, являются силы Ван-дер-Ваальса, и, дополнительно, силы взаимодействия нанокристаллитов внутри нитридного

гафниевого слоя по типу взаимодействия дефекта с основной кристаллической структурой в процессе конденсации нитридов гафния с ионной бомбардировкой из электродугового разряда низкого давления в атмосфере азота.

Количественные оценки энергетических характеристик ПНЭИ и энергии нейтрализации ионов плазмы с электронами, находящимися в поверхностном слое, даны в математической модели взаимодействия плазмы ВЧ-разряда пониженного давления с продувом газа с верхним слоем нитрида гафния с подложкой различной физической и химической природы и позволяет описать процессы, происходящие в них за счет модификации поверхности многослойного покрытия.

Научно-технологические основы создания биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными покрытиями с биоактивными регулируемые по времени эффектами, представляют систему положений, позволяющих управлять характеристиками выхода нанокристаллитов в прилежащие ткани и жидкости и устанавливать характеристики плазмы ВЧЕ – разряда пониженного давления с продувом газа в соответствии с целями модификации и характеристиками, требуемыми для выполнения определенных задач.

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. Постоянная биологическая активность является нежелательной, поскольку за счет этого будет провоцироваться иммунная система, будет замедляться или станет невозможным заживление ран в области имплантата, и в конечном итоге приведет к отторжению биоматериала из организма.

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.

6.2 Технология конденсации многослойных наноструктурированных покрытий для биомедицинских материалов с биоактивными и биостойкими свойствами

6.2.1 Технология конденсации многослойных наноструктурированных покрытий нитридов гафния и титана из плазменной фазы с ионной бомбардировкой на биоматериал из натуральной кожи, модифицированный высокочастотной плазменной обработкой

В соответствии с технологией по конденсации многослойных покрытий нитридов гафния и титана на биоматериал из натуральной кожи в опытно-промышленном производстве материала из кожи ортопедической с биоактивным и биостойким покрытием, предназначенного для стелечных и протезных изделий производится отработка в групповой конденсации покрытий.

Отработку технологических режимов нанесения покрытия производится в соответствии с разработанной технологией. Отработка параметров и режимов на натуральной коже включает в групповом процессе:

- 1 Определение оптимальных токов горения дуги дуговых испарителей титана и гафния.
- 2 Определение оптимального напряжения ионной очистки.
- 3 Определение оптимальной величины опорного напряжения.
- 4 Определение оптимальной величины времени конденсации покрытия для достижения требуемой толщины покрытия от 0,7 до 0,9 мкм.

Покрытие наносят на кожу для стелечных и ортопедических изделий. Подготовка кожи к нанесению покрытия проводилась в соответствии с технологией включающей протирку лицевой поверхности тканью плательной «Батист» смоченной для обезвоживания поверхности спиртом этиловым крепостью 96⁰.

Использовалось следующее оборудование и расходные материалы:

Ткань плательная «Батист» ГОСТ 29298-2005

Перчатки резиновые бензостойкие ГОСТ Р 20010-93

Спирт этиловый гидролизный ГОСТ Р 55878-2013

Отработку технологии нанесения покрытия производили на установке ионно-плазменного напыления марки ННВ6,6 И1, черт. ИЕВГ.681311.001-ЛУ1.

Технология нанесения покрытия состоит из трех операций, проводимых в вакуумной камере ионно-плазменной установки в одном технологическом цикле без сброса вакуума:

- набор вакуума
- ионная бомбардировка (очистка)
- конденсация покрытия

Набор вакуума в камере установки происходит ступенчато и длительно, что объясняется пористостью кожи и продолжается до нескольких часов.

Ионная очистка или очистка ионной бомбардировкой поверхности в вакууме является ответственной, как и нанесение покрытия. Нагрев свыше 100 °С разрушает структуру коллагена, блочную структуру покрытия, понижает прочность.

Технология состоит из нескольких последовательных действий:

- вакуумирование и набор вакуума до 0,1 Па
- включение источника напряжения на режиме холостого хода с напряжением 80 В;
- зажжение первого титанового дугового испарителя при токе дуги 60А;
- периодическое включение испарителя с интервалом до 30 с и продолжительностью горения до 30 с, с повторением цикла для прогрева кожи;
- выключение напряжения и переход на опорное напряжение 60 В;

Перед началом нанесения покрытия кожа находится под потенциалом 60 В, имеют температуру 20-30 °С при давлении остаточной атмосферы 0,1Па

Частота вращения внутрикамерного манипулятора составляет 2,0 мин⁻¹

На основании режимов, экспериментальных характеристик кожи проведена отработка технологии в целом при реализации всего цикла конденсации покрытия. Режимы нанесения покрытий на кожу и ионной очистки приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Технология нанесения покрытий на биомедицинский кожный материал и ионной очистки при партионной обработке

Наименование параметра в технологии размерность	Величина параметра	Состояние покрытия, параметр, размерность и причины образования	Значение параметра
1. Ток дуги титанового испарителя, А	60 ± 3	Температура поверхности кожи ниже температуры сваривания.	Кожа сохраняет целостность
2. Ток дуги гафниевого испарителя, А	75 ± 3	Кожа не сваривается в течение 15 минут	Оценочное значение температуры 50°C
3. Напряжение ионной бомбардировки, В	60 ± 3	Кожа не сваривается в течение 15 минут	Оценочное значение температуры $70-90^\circ\text{C}$
4. Опорное напряжение, В	50 ± 3	Кожа не сваривается при горении дугового разряда.	Оценочное значение температуры $60-90^\circ\text{C}$
5. Время и циклы конденсации/пауза, сек	13 мин $30/30 \pm 2$ 26 циклов	Толщина покрытия, мкм. дефектов поверхности нет	0,7 мкм Разрывная прочность 15 МПа
6 Давление азота, Па	0,1-0,3	Толщина покрытия, мкм	0,7

Исходя из результатов, приведенных в таблице 6.1 можно сделать следующие выводы:

1) ток дуги титанового испарителя составляет 60 ± 3 А. Происходит стабильное горение дуги и температура покрытия не достигает температуры сваривания кожи.

2) ток дуги гафниевого испарителя составляет 75 ± 3 А. Происходит стабильное горение дуги и температура покрытия не достигает температуры сваривания кожи.

3) значение напряжения ионной бомбардировки составляет 60 ± 5 В, при данном напряжении не происходят изменения в структуре кожной ткани.

4) значение опорного напряжения составляет 50 ± 5 В при котором отсутствуют дефекты покрытия при полной загрузке вакуумной камеры и прочность на разрыв кожи сохраняется более 12 МПа.

5) Оптимальное количество циклов конденсации покрытия составляет 26 при цикле конденсации 30 секунд и 30 секунд -пауза с выключенными дуговыми испарителями. При заданном режиме конденсации образуется покрытие толщиной 0,7-0,9 мкм, которое соответствует требуемой толщине по паспорту материала.

На партионной загрузке производства проводили нанесение многослойного покрытия на кожу и определяли его основные характеристики. которые приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 - Основные характеристики партии биоматериала с многослойными покрытиями из нитрида титана и гафния на коже по ГОСТ 3674-74 Кожа хромовая для протезов и деталей музыкальных инструментов

Изделие	Толщина покрытия, мкм	Прочность на разрыв, МПа	Адгезия покрытия	Визуально наблюдаемая структура покрытия
Кожа из овчины для стелечных и ортопедических изделий по ГОСТ 3674-74.	0,7	12	Без отслоений и осыпаний	Блочная структура элементов покрытия
Кожа из козлины для стелечных и ортопедических изделий по ГОСТ 3674-74.	0,9	15	Без отслоений и осыпаний	Блочная структура элементов покрытия

Покрытие из нитрида титана и гафния получено на ионно-плазменной вакуумной установке с электродуговым испарением металла при партионной обработке биоматериала на основе кожи режимах:

Остаточное давление $(0,03-0,05) \cdot \text{Па}$

ток дуговых испарителей:

титана	60 ± 3 А
гафния	75 ± 3 А
опорное напряжение	50 ± 5 В
Давление азота в камере	(0,1-0,3)Па
Частота вращения манипулятора	2,0 мин ⁻¹

Ионная бомбардировка - периодическое включение испарителя с интервалом до 30 с и продолжительностью горения до 30 с, с повторением цикла для прогрева кожи 2 мин;

Цикл конденсации: время конденсации/пауза $30/30 \pm 2$ с.

Время конденсации 13 мин

Число циклов конденсации/время формирования покрытия 26

Толщину покрытия измеряли несколько раз, для того чтобы рассчитать доверительный интервал с доверительной вероятностью 0,95.

Измерение прочности кожаной ткани с покрытием проводили на разрывной машине Shimadzu.

В результате отработки технологии были получены параметры группового технологического процесса нанесения многослойного покрытия из нитридов гафния и титана на биоматериале на основе кожи из овчины и козчины для стелечных и ортопедических изделий по ГОСТ 3674-74 Кожа хромовая для протезов и деталей музыкальных инструментов и при которых достигается заданные значения технических показателей по паспорту материала:

1) Оптимальные параметры ионной бомбардировки:

$U = 60$ В

$t = 2$ мин.

$P = (0,03-0,05) \cdot \text{Па}$.

Откачка вакуума постоянная

2) Оптимальные параметры нанесения покрытия:

$U_{\text{оп}} = 50 \pm 5$ В

Давление азота в камере измеренное (0,1-0,3 Па)

Ток гафниевого испарителя, 75 ± 3 А

Ток титанового испарителя	60±3 А
Цикл конденсации: время конденсации/пауза	30/30±2 с.
Число циклов конденсации/время формирования покрытия	26/13 мин
3) Достигаются характеристики покрытия по паспорту материала:	
Блочная структура элементов покрытия;	
Толщина покрытия, мкм	0,7-0,9
Прочность на разрыв кожи с покрытием	12-15 МПа
Температура сваривания кожи с покрытием	105-108 С°

6.2.2 Технология конденсации многослойных наноструктурированных нитридных гафниево-титановых покрытий из плазменной фазы с ионной бомбардировкой на металлическую основу

В соответствии с отработкой технологии по конденсации многослойных покрытий нитридов гафния и титана на изделия из титанового сплава ВТ6 опытно-промышленного производства материала из титана с биоактивным и биостойким покрытием, предназначенного для имплантатов для травматологии и ортопедии производится отработка конденсации покрытий при групповой загрузке.

Отработку технологических режимов нанесения покрытия производится в соответствии с разработанной технологией. Отработка параметров и режимов на изделиях из титановых сплавов включает:

1) Определение токов горения дуги дуговых испарителей на титане и гафнии по допустимому параметру шероховатости покрытия по чертежу 0,2-0,3 мкм.

2) Определение напряжения очистки по остаточной твердости титанового сплава ВТ6 на уровне 28-30 HRC (02,9-3,6 ГПа).

3) Определение величины опорного напряжения по наличию дефектов покрытия и по микротвердости покрытия на уровне 30-50 ГПа.

4) Определение величины времени конденсации покрытия для достижения требуемой толщины покрытия от 2 до 5 мкм.

Покрытие наносили на медицинские изделия из титановых сплавов:

Винт кортикальный из титана марки ВТ6, L=48 мм, ø 3,5 мм

Пластина прямая широкая из титана марки ВТ6, L=247 мм, 10 отв.

Подготовка изделий к нанесению покрытия проводилась в соответствии с технологией подготовки изделий к вакуумной обработке в вакууме, включающей промывку изделий в уайт-спирите в ультразвуковой ванне, протирку изделий тканью плательной «Батист» и кистью волосяной, промывку в ультразвуковой ванне бензином БР-1, протирку тканью плательной «Батист» смоченной для обезвоживания спиртом этиловым крепостью 96⁰.

Использовалось следующее оборудование и расходные материалы:

Установка ультразвуковая УЗУ–0,25, ТУ 1-36-77

Кисть малярная ГОСТ Р 58516-2019

Стакан химический ГОСТ 25336-82

Пинцет ТУ 64-1-37-78

Бензин БР-1 ГОСТ 443-76

Уайт-спирит ГОСТ 3134-78

Ткань плательная «Батист» ГОСТ 29298-2005

Перчатки резиновые бензостойкие ГОСТ Р ИСО 10993-13.

Спирт этиловый гидролизный ГОСТ Р 55878-2013

Азот газ высший сорт ГОСТ 9293-74

Отработку технологии нанесения покрытия на партии изделий производили на установке ионно-плазменного напыления марки ННВ6,6 И1, черт. ИЕВГ.681311.001-ЛУ1, принадлежащей ООО «ПТО Медтехника».

Технология нанесения покрытия состоит из двух операций, проводимых в вакуумной камере ионно-плазменной установки в одном технологическом цикле без сброса вакуума и без изменения дистанции от катодов до изделий в 360 мм.:

- ионная очистка
- конденсация покрытия

1 Ионная очистка.

Ионная очистка или очистка ионной бомбардировкой поверхности в вакууме является ответственной, как и нанесение покрытия.

Операция состоит из нескольких последовательных действий:

- вакуумирование и набор вакуума до $(3-5)10^{-2}$ Па;
- включение вращения внутрикамерного манипулятора с частотой $2,0 \text{ мин}^{-1}$;
- включение источника высокого напряжения на режиме холостого хода с напряжением 800-900 В;
- зажжение первого титанового дугового испарителя при токе дуги 60 А;
- проведение ионной очистки в течение 5-10 мин. (в процессе ионной очистки допускается-периодическое отключение высокого напряжения на 1-2 с для прерывания микродуговых разрядов).

2 Нанесение (конденсация) покрытия.

Нанесение многослойного гафний-титанового нитридного покрытия происходит по заданной толщине покрытия, которая определяется временем конденсации рассчитанным по скорости конденсации многослойного покрытия. Она определена в 3 главе и составляет от 2,58 мкм/час до 2,88 мкм/час.

- выключение высокого напряжения и переход на опорное напряжение 230 В;
- частота вращения внутрикамерного манипулятора составляет $2,0 \text{ мин}^{-1}$;
- ток титанового дугового испарителя 60 А;
- ток двух гафниевых дуговых испарителей $2 \times 75 \text{ А}$;
- напуск азота до давления 0,2 Па;
- время конденсации покрытия от 43 мин до 106 мин.

На основании режимов, экспериментальных характеристик проведена технология реализации для партионной обработки всего цикла конденсации покрытия (таблица 6.3). Температуру изделий изменяли напряжением ионной бомбардировки и током дуговых испарителей, оптимизировали время конденсации, толщину слоев и всего покрытия.

Толщина покрытия, главным образом, зависит от времени конденсации покрытия (рисунок 6.1), где значения толщины покрытия приведены с доверительной вероятностью 0,95 для измерительного образца.

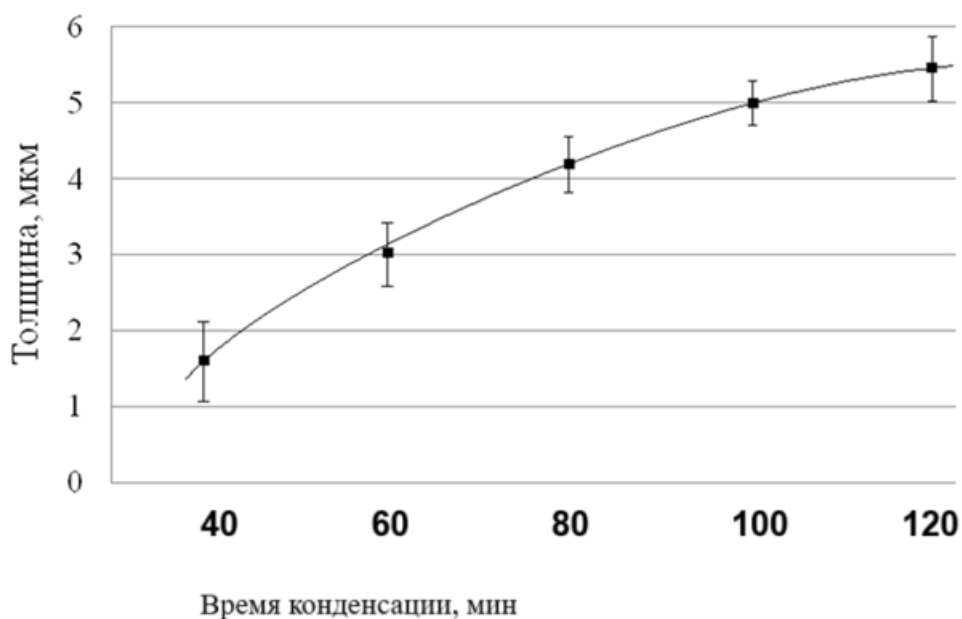


Рисунок 6.1 – Зависимость толщины покрытия от времени конденсации, при токе дуги титанового испарителя 60 А, токе дуги гафниевых испарителей 2х75 А и опорном напряжении 230 В

Исходя из результатов, приведенных в таблице 6.3 можно сделать следующие выводы:

1) Оптимальный ток дуги титанового испарителя составляет 60 ± 3 А. Происходит стабильное горение дуги и параметр шероховатости образующегося покрытия соответствует допустимому по чертежу изделия значению 0,2-0,3 мкм;

2) Оптимальный ток дуги гафниевого испарителя составляет 75 ± 3 А. Происходит стабильное горение дуги, а параметр шероховатости образующегося покрытия соответствует допустимому значению 0,2-0,3 мкм;

3) Оптимальное значение напряжения ионной очистки составляет диапазон от 800 до 900 В, при данном напряжении не происходит изменения твердости основы, которая соответствует 28-36 HRC и не появляются следы от микродуговых разрядов на подложке;

4) Оптимальным значением опорного напряжения является 230 ± 10 В, при котором отсутствуют дефекты покрытия при групповом, партионном нанесении покрытий, в виде следов от микродуговых разрядов, а микротвердость многослойного покрытия соответствует заданному уровню в 30-50 ГПа.

5) Оптимальное время конденсации покрытия составляет 106 ± 2 мин. При заданном времени образуется покрытие толщиной 5 мкм, которое соответствует требуемой толщине по паспорту материала.

6) Частота вращения манипулятора 2,0 об/мин

7) Оптимальное давление азота 0,2 Па

Таблица 6.3 – Технология и режимы нанесения покрытий и ионной очистки при партионной обработке и частоте вращения манипулятора 2 мин⁻¹

Наименование параметра в и технологии размерность	Величина параметра	Состояние покрытия, параметр, размерность и причины образования	Значение параметра
1. Ток дуги титанового испарителя, А	60 ± 3	Параметр шероховатости покрытия, мкм	0,20
2. Ток дуги гафниевого испарителя, А	75 ± 3	Параметр шероховатости, мкм	0,30
3. Напряжение очистки ионной бомбардировкой, В	800-900	Твердость основы НРС, адгезия, визуально. Покрытие без дефектов от микродуг	29-30. отслоений нет
4. Опорное напряжение, В	230 ± 10	Микротвердость покрытия, ГПа, дефектов поверхности нет	30-50
5. Время конденсации, мин	106 ± 2	Толщина на плоскости, мкм. Покрытие без дефектов.	5
6. Давление азота, Па	0,2	Микротвердость покрытия, ГПа	30-50

На групповых режимах загрузки проводили нанесение многослойного покрытия и определяли его основные характеристики. которые приведены в таблице 6.4.

Покрытие из нитрида титана и гафния получено при групповой загрузке: ток испарителей:

титановый 60 ± 3 А

гафниевый 75 ± 3 А

опорное напряжение 230 ± 10 В

Давление азота в камере измеренное 0,2 Па

время нанесения	106±2 мин.
Средняя температура изделия	350 °С
Частота вращения манипулятора	2,0 мин ⁻¹

Таблица 6.4 - Основные характеристики изделий с многослойными покрытиями из нитрида титана и гафния при групповой загрузке

Изделие	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, ГПа	Адгезия	Параметр шероховатости, мкм
Винт кортикальный, титан ВТ6, L=48 мм, Ø3,5 мм	3-5	30-50	Без отслоений	0,3-0,5

Толщину покрытия измеряли несколько раз, для того чтобы рассчитать доверительный интервал с доверительной вероятностью 0,95.

Измерение микротвердости покрытия проводили на микротвердомере ПМТ-3.

В результате отработки групповой технологии получены параметры технологического процесса нанесения партии многослойного покрытия из нитридов гафния и титана на титановых изделиях в виде винтов и пластин для остеосинтеза и при которых достигается заданные значения технических показателей:

1) параметры ионной очистки:

$$U=800-900 \text{ В}$$

$$t = 5-10 \text{ мин.}$$

$$P = (3-5) \cdot 10^{-2} \text{ Па}$$

$$\text{Ток титанового испарителя, } I_{\text{Ti}} = 1 \times 60 \pm 3 \text{ А}$$

2) параметры нанесения покрытия:

$$U_{\text{оп}}=230\pm 10 \text{ В}$$

$$t = 100\pm 2 \text{ мин.}$$

Давление азота в камере 0,2 Па

Частота вращения манипулятора 2,0 об/мин .

Ток гафниевого испарителя , $I_{\text{Hf}} = 2 \times 75 \pm 3 \text{ А}$

Ток титанового испарителя , $I_{\text{Ti}} = 1 \times 60 \pm 3 \text{ А}$

6.3 Технология обработки биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими нитридными гафниево-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления

6.3.1 Технология обработки высокочастотной плазмой изделий из кожевенного биомедицинского материала

В соответствии с отработкой технологии по обработке высокочастотной плазмой изделия из кожевенного биомедицинского натурального материала, предназначенного для стелечных и протезных изделий с последующей конденсацией биоактивных и биостойких покрытий производится отработка групповых режимов ВЧ плазменной обработки.

Отработку технологических режимов производится в соответствии с разработанной технологией. Отработка оптимальных параметров и режимов включает:

- 1 Определение оптимальной мощности высокочастотного разряда ВЧЕ плазмы.
- 2 Определение оптимального расхода газа.
- 3 Определение оптимальной давления плазмообразующего газа.
- 4 Определение оптимальной величины времени обработки.

Основой для биомедицинского материала служила кожа для стелечных и ортопедических изделий по ГОСТ 3674-74 «Кожа хромовая для протезов и деталей музыкальных инструментов».

Подготовка кожи к нанесению покрытия проводилась в соответствии с технологией включающей протирку лицевой поверхности тканью плательной «Батист» смоченной для обезвоживания поверхности спиртом этиловым крепостью 96⁰.

Использовалось следующее оборудование и расходные материалы:

Ткань плательная «Батист» ГОСТ 29298-2005

Перчатки резиновые бензостойкие ГОСТ Р 20010-93

Спирт этиловый гидролизный ГОСТ Р 55878-2013

Отработку технологии плазменной обработки производили на установке марки ВЧПу Мед.

Технология состоит из трех операций, проводимых в вакуумной камере ВЧ установки в одном технологическом цикле без сброса вакуума:

- загрузка и набор вакуума
- установка рабочего давления и расхода аргона
- подача высокочастотного напряжения на электроды, установка мощности и времени воздействия.

Набор вакуума в камере установки происходит за 10-15 минут, что объясняется дегазацией кожи.

Технология ВЧ обработки структурирует коллаген дополнительно, повышает прочность и температуру сваривания. Такая обработка необходима для повышения прочности кожной ткани, так как дальнейшее нанесение покрытия происходит с повышением температуры кожи, приводит к понижению температуры сваривания и прочности.

На основании режимов ВЧ обработки и определения экспериментальных характеристик кожи, определены оптимальные ВЧ параметры технологии. Режимы показаны в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Оработка режимов ВЧ плазменной обработки.

Наименование параметра в технологии и размерность	Величина параметра	Состояние кожного материала, размерность и причины образования	Значение параметра
Давление аргона в камере, Па	26,6±1	Температура поверхности кожи ниже температуры сваривания.	Кожа сохраняет целостность
Мощность разряда ВЧ, Вт	1200±20	Кожа не сваривается, повышается прочность и температура сваривания.	Значение температуры 108 °С
Расход аргона, г/с	0,04±0,01	Кожа не сваривается и достигает оптимальной прочности.	Температура сваривания 105 °С

Исходя из результатов, приведенных в таблице 6.6 делается вывод:

- 1) Оптимальное давление аргона плазменной обработки составляет 26,6 Па.
- 2) Оптимальный расход плазмообразующего газа аргона составляет 0,04 г/с.
- 3) Оптимальное значение мощности в разряде составляет 1200 Вт от генератора с частотой 13,56 МГц.
- 4) Оптимальное время обработки 5 мин.

В оптимальных режимах в условиях производства проводили ВЧ плазменную обработку кожи ГОСТ 3674-74 Кожа хромовая для протезов и деталей музыкальных инструментов из овчины для медицинских ортопедических изделий и получили повышение показателей прочности кожи:

Прочность на разрыв кожи с покрытием 12-15 МПа

Температура сваривания кожи с покрытием 105-108 °С

Измерение прочности кожного материала с покрытием проводили на разрывной машине Shimadzu.

6.3.2 Технология обработки кожевенного биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления

В соответствии с отработкой групповой технологии обработки кожевенного биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными нитридными гафний-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления, производится отработка технологии обработки кожи низкоэнергетическими ионами.

Отработку технологических режимов производится в соответствии с разработанной технологией. Отработка оптимальных параметров и режимов для натуральной кожи с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана включает:

- 1 Определение оптимальной мощности высокочастотного емкостного разряда ВЧЕ плазмы
- 2 Определение оптимального расхода плазмообразующего газа
- 3 Определение оптимального давления плазмообразующего газа
- 4 Определение оптимальной величины времени обработки кожи с многослойным покрытием.

Обработку проводили кожи для стелечных и ортопедических изделий по ГОСТ 3674-74 Кожа хромовая для протезов и деталей музыкальных инструментов с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана толщиной 0,7-0,9 мкм с блочной структурой покрытия нитридов.

Подготовка кожи с покрытием проводилась в соответствии с технологией, включающей извлечение и перенос материала из камеры установки нанесения покрытия в камеру установки высокочастотной обработки. Использовалось следующее оборудование и расходные материалы:

Ткань плательная «Батист» ГОСТ 29298-2005

Перчатки резиновые бензостойкие ГОСТ Р 20010-93

Спирт этиловый гидролизный ГОСТ Р 55878-2013

Отработку технологии плазменной обработки производили на установке марки ВЧПу Мед.

Технология состоит из трех операций, проводимых в вакуумной камере установки в одном технологическом цикле:

- загрузка и набор вакуума
- установка рабочего давления и расхода аргона и азота для процесса
- подача высокочастотного напряжения на электроды, установка мощности и времени воздействия.

Набор вакуума в камере установки происходит за 10-15 минут, что объясняется дегазацией кожи.

Технология обработки позволяет структурировать коллаген дополнительно, повышает прочность и температуру сваривания и воздействует на наночастицы нитрида гафния наружного слоя материала покрытия. Энергия ионов недостаточна для разрушения структуры коллагена и покрытия из нитридов. Низкоэнергетические ионы, проникая на глубину верхнего слоя в покрытие способствуют диффузии и выходу на поверхность наночастиц, увеличивают их концентрацию и способствуют миграции с поверхности.

На основании режимов обработки потоком низкоэнергетическими ионов определена технология групповой обработки. Режимы показаны в таблице 6.6.

Исходя из результатов, приведенных в таблице 6.6 можно сделать вывод:

1) Оптимальное давление аргоново-азотной смеси (70/30) при обработке потоком низкоэнергетических ионов составляет от 26,6 Па.

2) Оптимальный расход плазмообразующего газа аргоново-азотной смеси при обработке потоком низкоэнергетических ионов составляет 0,04 г/с.

3) Оптимальное значение мощности в разряде аргоново-азотной смеси (70/30) при обработке потоком низкоэнергетических ионов составляет 1500 Вт от генератора с частотой 13,56 МГц.

4) Оптимальное время обработки аргоново-азотной смесью при обработке потоком низкоэнергетических ионов составляет 20 мин.

Таблица 6.6 – Оработка режимов групповой обработки потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления для биомедицинского коженного материала с многослойным гафний-титановым покрытием

Наименование параметра в технологии и размерность	Величина параметра	Состояние биомедицинского коженного материала, параметр, размерность и причины образования	Значение параметра
1. Расход аргона и азота (70/30), грамм/сек	$0,04 \pm 0,005$	Температура поверхности материала ниже температуры сваривания. Скорость миграции нитрида гафния выше, чем у не обработанного	Прочность КТ сохранилась. Скорость миграции нитрида гафния составила 10^{-13} моль/см ² час
2. Давление аргона и азота (70/30) в камере, Па	$26,6 \pm 3$	Температура поверхности материала ниже температуры сваривания. Скорость миграции нитрида гафния выше, чем у не обработанного	Кожа сохраняет прочность и блочную структуру. Скорость миграции нитрида гафния 10^{-13} моль/см ² час.....
3. Мощность разряда ВЧ, Вт	1500 ± 20	Температура сваривания материала не изменилась. Скорость миграции нитрида гафния выше, чем у не обработанного	Температура сваривания 105 °С. Скорость миграции ионов гафния повысилась и составила 10^{-13} моль/см ² час
4. Время обработки, мин	20 ± 1	Биомедицинский коженный материал упрочняется. Повышенное значение сваривания температуры. Скорость миграции нитрида гафния выше, чем у не обработанного	Значение температуры 107 °С, Скорость миграция ионов гафния составила 10^{-13} моль/см ² час

На режимах в условиях производства и партионной загрузки проводили ВЧ плазменную обработку биомедицинского кожевенного материала с многослойным гафниево-титановым покрытием на основе кожи ГОСТ 3674-74 «Кожа хромовая для протезов и деталей музыкальных инструментов» из овчины для медицинских ортопедических изделий и получили повышение показателей прочности материала, покрытие сохранило блочную структуру многослойного нитридного гафниево-титанового покрытия и получило повышенную миграцию гафния в жидкую среду изотонического раствора хлорида натрия:

Прочность на разрыв биомедицинского кожевенного материала с многослойным гафниево-титановым покрытием составила 12-15 МПа.

Температура сваривания биомедицинского кожевенного материала с многослойным гафниево-титановым покрытием составила 105-108 °С,

Скорость миграции гафния от биомедицинского кожевенного материала с многослойным гафниево-титановым покрытием в изотонический раствор хлорида натрия составила за 72 часа 10^{-13} моль/см² час.

6.3.3 Технология обработки металлического биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления

В соответствии с отработкой групповой технологии обработки металлического биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления, производится отработка технологии обработки металлических изделий из титанового сплава ВТ6 низкоэнергетическими ионами.

Отработку технологических режимов производится в соответствии с разработанной технологией, которая включает:

- 1 Определение оптимальной мощности ВЧЕ разряда
- 2 Определение оптимального расхода плазмообразующего газа

3 Определение оптимального давления плазмообразующего газа

4 Определение оптимальной величины времени обработки имплантатов для травматологии и ортопедии с многослойным покрытием.

Обработку проводили на медицинские изделия из титановых сплавов:

Винт кортикальный из титана марки ВТ6, L=48 мм, $\varnothing$ 3,5 мм

Пластина прямая широкая из титана марки ВТ6, L=247 мм, 10 отв.

Винты и пластины для остеосинтеза изготовлены из титанового сплава ВТ6 с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана толщиной 2-5 мкм.

Подготовка винтов и пластин с покрытием проводилась в соответствии с технологией, включающей извлечение и перенос изделий из камеры установки нанесения покрытия в камеру установки ВЧПу Мед. Использовались следующие расходные материалы:

Азот газ высший сорт ГОСТ 9293-74

Аргон газ высший сорт ГОСТ 10157-2016

Ткань плательная «Батист» ГОСТ 29298-2005

Перчатки резиновые бензостойкие ГОСТ Р 20010-93

Спирт этиловый гидролизный ГОСТ Р 55878-2013

Отработку технологии плазменной обработки производили на установке марки ВЧПу Мед, которая является собственностью предприятия, на котором внедрялась данная технология производства медицинских изделий, а также использовались произведенные на данном предприятии.

Технология состоит из трех операций, проводимых в вакуумной камере установки в одном технологическом цикле:

- загрузка изделий и набор вакуума
- установка рабочего давления с учетом предварительного расхода газа и расхода смеси в пропорции 70/30 аргона и азота для процесса
- подача высокочастотного напряжения на электроды, установка мощности разряда, соответствующая оптимальным значениям энергии ионов, плотности тока ионов и установление времени воздействия.

Набор вакуума в камере установки происходит за 10-15 минут, что объясняется дегазацией изделий с покрытием.

Технология воздействия потока низкоэнергетических ионов интенсифицирует процессы диффузии наночастиц. Поток низкоэнергетических ионов проникая на глубину верхнего слоя в покрытие способствуют диффузии и выходу на поверхность наночастиц, увеличивают их концентрацию и способствуют миграции с поверхности.

Режимы показаны в таблице 6.7.

Исходя из результатов, приведенных в таблице 6.7 установлено:

1) Оптимальное давление аргонно-азотной смеси при обработке потоком низкоэнергетических ионов составляет 30 Па.

2) Оптимальный расход плазмообразующего газа аргонно-азотной смеси при обработке потоком низкоэнергетических ионов составляет 0,06 г/с.

3) Оптимальное значение мощности в разряде аргонно-азотной смеси при обработке потоком низкоэнергетических ионов составляет 1750 Вт от генератора с частотой 13,56 МГц.

4) Оптимальное время обработки аргонно-азотной смесью при обработке потоком низкоэнергетических ионов составляет 20 мин.

Таблица 6.7 – Оработка режимов групповой обработки потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления винтов и пластин с многослойным нитридным гафний-титановым покрытием

Наименование параметра в технологии и размерность	Величина параметра	Состояние коженного материала, параметр, размерность и причины образования	Значение параметра
1. Давление аргона-азота (70/30) в камере, Па	30±3	Температура поверхности изделий ниже температуры 100 °С. Скорость миграции нитрида гафния за 240 часов выше, чем у не обработанного изделия	Покрывтие сохранилось. Скорость миграции составила 10 ⁻¹² моль/см ² час
2. Мощность разряда ВЧ, Вт.	1750± 20	Температура поверхности изделий ниже температуры 100 °С. Скорость миграции нитрида гафния за 240 часов выше, чем у не обработанного изделия	Покрывтие сохранилось. Скорость миграции составила 10 ⁻¹² моль/см ² час .
3. Время обработки, мин. Давление газа в камере, 30Па Мощность разряда ВЧ, 1500 Вт	20±1	Температура поверхности изделий ниже температуры 100 °С. Скорость миграции нитрида гафния за 240 часов выше, чем у не обработанного изделия	Покрывтие сохранилось. Скорость миграции составила 10 ⁻¹² моль/см ² час .
4. Расход аргона и азота (70/30), г/с. Время обработки, 20 мин. Давление газа в камере 30Па Мощность разряда ВЧ, 1500 Вт	0,06± 0,01	Температура поверхности изделий ниже температуры 100 °С. Скорость миграции нитрида гафния за 240 часов выше, чем у не обработанного изделия	Покрывтие сохранилось. Скорость миграции составила 10 ⁻¹² моль/см ² час .

На оптимальных режимах в условиях производства проводили обработку опытно-промышленной партии металлического биомедицинского материала в

объеме 225 шт. с многослойными наноструктурированными нитридными гафний-титановыми покрытиями обработанных потоком низкоэнергетических ионов из высокочастотной плазмы пониженного давления. Поверхность покрытия сохранило структуру многослойного нитридного гафний-титанового покрытия и получило повышенную скорость миграции гафния в жидкую среду изотонического раствора хлорида натрия:

Микротвердость покрытия составила 30-50 ГПа, толщина покрытия составила 4 мкм, прочность на разрыв материала с покрытием составила 0,8 ГПа, твердость по Роквеллу составила 29 HRC.

Скорость миграции гафния с покрытия изделий в изотонический раствор хлорида натрия составила 10^{-12} моль/см² час, что соответствует «Паспорту металлического биомедицинского материала для имплантируемых изделий на основе титанового сплава с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана».

6.4 Единая технология по производству биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий

6.4.1 Технология обработки металлического биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления

В соответствии с отработкой групповой технологии по конденсации многослойных покрытий нитридов гафния и титана на винты и пластины остеосинтеза из титанового сплава ВТ6 и обработке в опытно-промышленном производстве материала из титана с биоактивным и биостойким покрытием, предназначенного для имплантатов для травматологии и ортопедии производится:

-конденсацией покрытий;

обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из ВЧЕ плазмы пониженного давления;

Покрытие наносят на медицинские изделия в виде винтов и пластин для остеосинтеза из титановых сплавов и изготовленных на предприятии, на котором производилось внедрение разрабатываемой технологии:

Винт спонгиозный из титанового сплава ВТ6, $\varnothing$ 4,0 мм

Винт кортикальный из титана марки ВТ6, $\varnothing$ 3,5 мм

Пластина прямая широкая из титана марки ВТ6, L=247 мм.

Подготовка изделий к нанесению покрытия проводится в соответствии с технологией подготовки изделий к вакуумной обработке, включающей промывку изделий в уайт-спирите в ультразвуковой ванне, протирку изделий тканью плательной «Батист» и кистью волосяной, промывку в ультразвуковой ванне бензином БР-1, протирку тканью плательной «Батист» смоченной для обезвоживания спиртом этиловым крепостью 96⁰.

Использовалось следующее вспомогательное оборудование и расходные материалы:

Установка ультразвуковая УЗУ–0,25, ТУ 1-36-77

Кисть малярная ГОСТ Р 58516-2019

Стакан химический ГОСТ 25336-82

Пинцет ТУ 64-1-37-78

Бензин БР-1 ГОСТ 443-76

Уайт-спирит ГОСТ 3134-78

Ткань плательная «Батист» ГОСТ 29298-2005

Перчатки резиновые бензостойкие ГОСТ Р ИСО 10993-13.

Спирт этиловый гидролизный ГОСТ Р 55878-2013

Азот газ высший сорт ГОСТ 9293-74

Нанесение покрытия производился на установке ионно-плазменного напыления марки ННВ6,6 И1, черт. ИЕВГ.681311.001-ЛУ1 и находящейся в собственности производителя титановых винтов и пластин, на котором внедрялась

технология. Нанесение покрытия производится в соответствии с разработанной технологией и на отработанных параметрах и режимах:

- 1) Ток горения дуги дуговых испарителей на титане и гафнии составляет соответственно 60 и 75 А.
- 2) Напряжение ионной очистки составляет 800-900 В.
- 3) Величина опорного напряжения составляет 230 В.
- 4) Величина времени конденсации покрытия для достижения требуемой толщины покрытия от 4 до 5 мкм составляет 100 минут.
- 5) Частота вращения внутрикамерного манипулятора составляет $2,0 \text{ мин}^{-1}$.
- 6) Давление азота в камере составляет 0,2 Па.
- 7) Остаточное давление при ионной очистке составляет $(3-5) \cdot 10^{-3} \text{ Па}$.

Обработку потоком низкоэнергетических ионов проводили на высокочастотной установку ВЧПуМед, находящейся в собственности производителя титановых винтов и платин и производящего внедрение технологии.

Обработку потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления проводят в режимах:

- 1) давление аргоново-азотной смеси в соотношении 70/30 при заданном расходе смеси газов обработке потоком низкоэнергетических ионов составляет 30 Па.
- 2) расход плазмообразующего газа аргоново-азотной смеси в соотношении 70/30 при обработке низкоэнергетическими ионами составляет 0,06 г/с.
- 3) значение мощности в разряде аргоново-азотной смеси в соотношении 70/30 при обработке потоком низкоэнергетических ионов составляет 1750 Вт от генератора с частотой 13,56 МГц.
- 4) время обработки аргоново-азотной смесью в соотношении 70/30 при обработке потоком низкоэнергетических ионов составляет 20 мин

На приведенных режимах технологических процессов достигались заявленные в паспорте материала характеристики металлического биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными

нитридными гафниево-титановыми покрытиями и обработанные потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного давления при объеме опытно-промышленной партии винтов спонгиозных $\varnothing$ 4,0 мм и винтов кортикальных $\varnothing$ 3,5 мм из титанового сплава ВТ6 в количестве 150 шт. и пластин прямых из титанового сплава ВТ6 в количестве 75 шт.

Микротвердость покрытия составила 30-50 ГПа, толщина покрытия составила 4-5 мкм, прочность на разрыв материала с покрытием составила 0,8 ГПа, твердость по Роквеллу составила 29 HRC.

Скорость миграции гафния в изотонический раствор хлорида натрия составила 10^{-12} моль/см² час при экстракции 48 часов.

Изделия и при этом обладают биоактивностью в периоде времени до 800 часов и на весь срок эксплуатации обладают биостойкостью.

Предложения по технологии и последовательность обработки можно представить следующей схемой и последовательностью (рис.6.2):



Рисунок 6.2 – Схема получения металлического биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановыми покрытиями, обработанными потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления

6.4.2 Технология обработки кожевенного модифицированного высокочастотной плазмой биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановыми покрытиями потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления

В соответствии с отработкой технологии обработки кожевенного модифицированного высокочастотной плазмой пониженного давления биомедицинского материала с многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановыми покрытиями предварительно проводили обработку потоком низкоэнергетических ионов из высокочастотной плазмы пониженного давления подложку из натуральной кожи по ГОСТ 3674-74 «Кожа хромовая для протезов и деталей музыкальных инструментов». Для этого в опытно-промышленном производстве материал из кожи ортопедической с биоактивным и биостойким покрытием, предназначенного для стелечных и протезных изделий производили отработку и обобщение технологических показателей.

Техпроцесс по созданию биомедицинского материала на основе медицинского кожевенного полуфабриката потоком низкоэнергетических ионов включает отработку технологических переделов и производится в соответствии с разработанной технологией. Оработка переделов на натуральной коже включает:

- 1) Модификацию исходного сырья потоком низкоэнергетических ионов
- 2) Получение многослойных наноструктурированных покрытий нитридов гафния и титана из плазменной фазы с ионной бомбардировкой.
- 3) Обработку биомедицинского материала с покрытием потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления.

Подготовка материала к нанесению покрытия проводилась в соответствии с технологией включающей протирку лицевой поверхности тканью плательной «Батист» смоченной для обезвоживания и обезжиривания поверхности спиртом этиловым крепостью 96⁰.

Использовались следующие расходные материалы:

Ткань плательная «Батист» ГОСТ 29298-2005

Перчатки резиновые бензостойкие ГОСТ Р 20010-93

Спирт этиловый гидролизный ГОСТ Р 55878-2013

Модификацию полуфабриката потоком низкоэнергетических ионов проводили на установке высокочастотной обработки марки ВЧПу МЕД.

Технологию нанесения покрытия производили на установке ионно-плазменного нанесения покрытий ННВ6,6 И1, черт. ИЕВГ.681311.001-ЛУ1.

Обработку потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления, проводили на установке высокочастотной обработки марки ВЧПу МЕД. Реализацию данных техпроцессов производили на оборудовании предприятия, на котором внедряли технологии.

Первый технологический процесс состоит из пяти операций, проводимых в вакуумной камере в одном технологическом цикле без сброса вакуума:

- загрузка подложек
- набор вакуума
- плазменная обработка
- остывание в вакууме
- напуск атмосферы и разгрузка подложек

Режимы обработки:

- вакуумирование и набор вакуума до 1 Па;
- напуск аргона осуществляют по заданному расходу газа при этом давлении для обработки составляет от 26,6 Па.

расход плазмообразующего газа аргона составляет 0,04 г/с.

значение мощности разряда составляет 1200 Вт от генератора с частотой 13,56 МГц.

Время обработки 5 мин

На вторую обработку биомедицинский материал перегружается в вакуумную установку для нанесения многослойных покрытий из нитридов гафния и титана.

Режимы ионной бомбардировки при нанесении покрытия включает:

- вакуумирование и набор вакуума до 3×10^{-2} Па.;

-включение источника напряжения на режиме холостого хода с напряжением 60 В;

-зажжение первого титанового дугового испарителя при токе дуги 60А;

-периодическое включение испарителя с интервалом до 30 с и продолжительностью горения дуги испарителя до 30 с, с повторением цикла;

-частота вращения внутрикамерного манипулятора составляет $2,0 \text{ мин}^{-1}$

Режимы нанесения покрытия включают:

-включение опорного напряжения 50 В;

частота вращения внутрикамерного манипулятора составляет $2,0 \text{ мин}^{-1}$

ток дуги гафниевого испарителя составляет $75 \pm 3 \text{ А}$

давление азота в камере (0,1-0,3) Па

Цикл конденсации: время конденсации/пауза, с 30/30

Число циклов конденсации 26

Время формирования покрытия 13 мин

На третью обработку кожу с полученной блочной структурой многослойного покрытия переносят в установку ВЧПуМед для обработки кожи с покрытием потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления.

Режимы обработки:

- вакуумирование и набор вакуума до 0,3 Па;

- давление аргоново-азотной смеси в соотношении 70/30 определяется требуемым расходом смеси газов и составляет от 26,6 Па.

- расход плазмообразующего газа аргоново-азотной смеси в соотношении 70/30 при обработке составляет 0,04 г/с.

- значение мощности разряда составляет 1500 Вт от генератора с частотой 13,56 МГц.

- время обработки потоком низкоэнергетических ионов аргоново-азотной смесью из высокочастотной плазмы пониженного давления составляет 20 мин.

На выходном контроле предприятия по выпуску и обработке кожи ООО «Кожевник» установили:

«Кожевенный модифицированный высокочастотной плазмой биомедицинский материал с многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановым покрытиями и обработанный потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления» из овчины для медицинских ортопедических изделий достиг заявленные в паспорте «Кожевенного биомедицинского материала для ортопедических и стелечных материалов» характеристик, а именно:

Прочность на разрыв биомедицинского кожевенного материала модифицированного высокочастотной плазмой с многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановыми покрытиями и обработанного потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления составила 12-15 МПа.

Температура сваривания биомедицинского кожевенного материала, модифицированного высокочастотной плазмой с многослойными наноструктурированными нитридными гафниево-титановыми покрытиями и обработанного потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления, составила 105-108 °С.

Структура биомедицинского кожевенного материала, модифицированного высокочастотной плазмой с многослойным наноструктурированным нитридным гафниево-титановым покрытием и обработанного потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления имеет блочную структуру многослойного покрытия.

Скорость миграции гафния с биомедицинского кожевенного материала модифицированного высокочастотной плазмой с многослойным наноструктурированным нитридным гафниево-титановым покрытием и обработанного потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления в 0,9% раствор NaCl составила за 72 часа 10^{-14} моль/см² час при температуре 35-37 °С.

На основании проведенного выпуска опытно-промышленной партии в количестве 2000 дм² «Кожевенного биомедицинского материала для

ортопедических и стелечных материалов» установлено, что коженный биомедицинский материал не уступает коже по характеристикам ГОСТ 3674-74 «Кожа хромовая для протезов и деталей музыкальных инструментов» и может быть использован в производстве стелечных и протезных изделий и при этом обладает биоактивностью в заданном периоде времени, достигая максимума в течение первых 10 суток, и на весь срок эксплуатации обладает биостойкостью.

Предложения по технологии и последовательность обработки представлена схемой и последовательностью на рисунке 6.3.

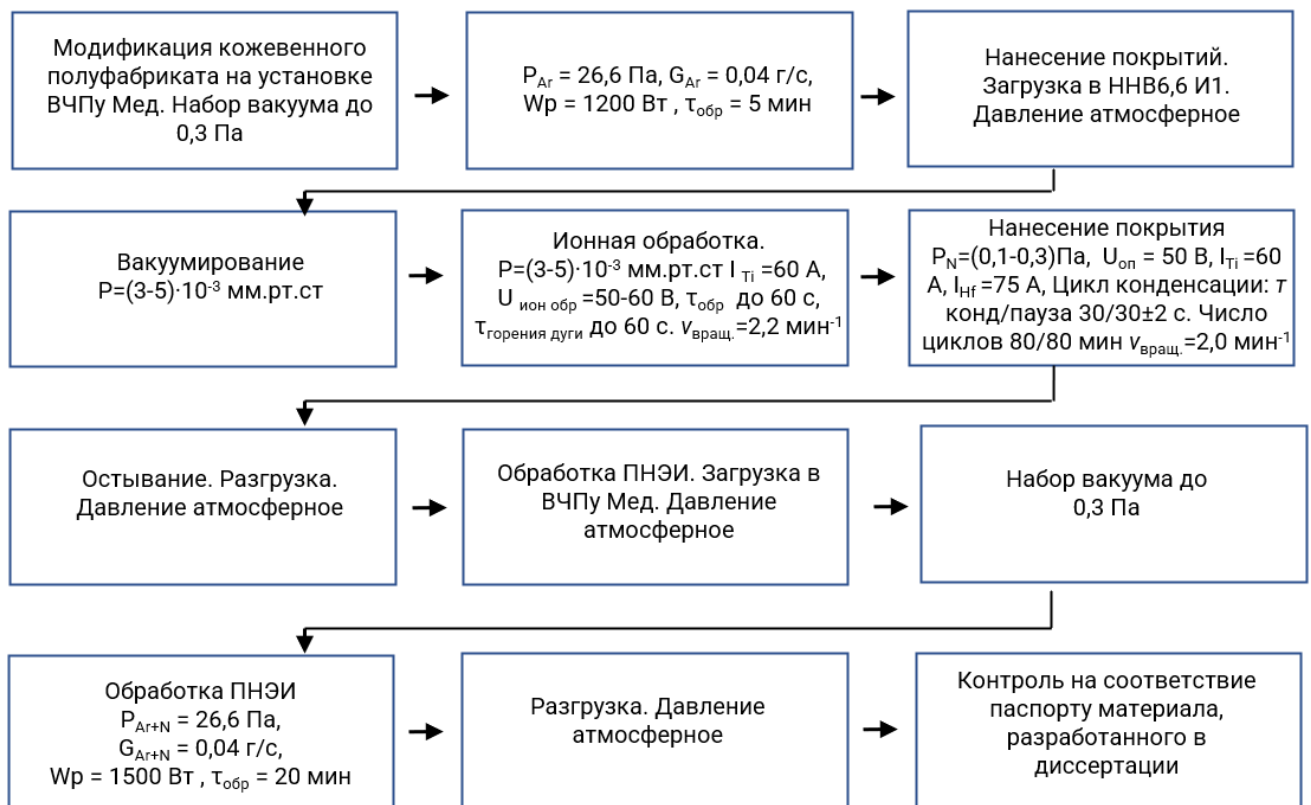


Рисунок 6.3 – Схема получения коженного биомедицинского материала, модифицированного высокочастотной плазмой с многослойным наноструктурированным нитридным гафниево-титановым покрытием и обработанного потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления

6.5 Технико-экономическое обоснование внедрения в производство продукции из металлического и кожевенного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления

6.5.1 Анализ повышения технико-экономической эффективности производства материала повышенной биостойкости и биоактивности с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана

Технологии получения материалов с биоактивными свойствами с использованием гидроксиапатита включают нанесение покрытий электрохимическим осаждением, вакуумными методами в магнетронном разряде и напылением потоками газа и низкотемпературной плазмой. Эффективность технологий не достаточна, так как требуемые медико-биологические свойства покрытия не достигаются в полной мере. Изменяется состав апатита за счет потери воды кристаллогидратом, ухудшаются адгезионные свойства, появляется пористость и доступ активных сред организма к материалу имплантата. Пористость и отслоения создают условия зарождения и роста колоний микрофлоры в виде биопленок и отрицательного влияния на процесс заживления костной ткани и ее фиксирования винтами и пластинами для остеосинтеза. Как следует из аналитического обзора, дальнейшее повышение эффективности производства материалов с биостойкими и биоактивными свойствами направлено на разработку технологий получения многослойных покрытий с антимикробным эффектом и уменьшающих выход (миграцию) ионов с материала имплантата. Наиболее эффективной технологией нанесения таких покрытий является технология конденсации соединений в виде покрытий из плазменной фазы с ионной бомбардировкой с последующей обработкой покрытия низкоэнергетическими ионами ВЧЕ разряда для придания материалу покрытия повышенной активности. Технологические процессы реализуются при пониженном давлении – в вакууме,

что обеспечивает отсутствие посторонних токсических элементов, пор, оксидных пленок.

Медико-инструментальная промышленность, производящая материалы для медицины, имеет специалистов по вакуумной-плазменной обработке, современные материалы, выпускаемые с помощью плазменных технологий и технологическое оборудование этого направления, причем оборудование отечественного производства. Вакуумно-плазменное оборудование применяется, в основном для создания сверхтвердых материалов, повышающих наработку металлообрабатывающего инструмента при обработке титановых сплавов и нержавеющей сталей. Эффективность производства связана с совершенствованием моделей оборудования, а именно его вакуумной части, повышением энерго- и ресурсосбережения, автоматизацией и механизацией загрузочно-разгрузочных работ.

Установки вакуумного ионно-плазменного нанесения покрытий.

Повышение технико-экономической эффективности ионно-плазменного вакуумного оборудования отечественного производства, на котором реализуется технология КИБ (конденсация покрытий из плазменной фазы в условиях ионной бомбардировки или MeVVA – Metal Vapor Vacuum Arc) при вакуумном дуговом испарении металла производится постоянно с момента разработки этого оборудования. Способ вакуумного напыления основан на физических процессах испарения электрической дугой металлов в вакууме, организации плазменного потока и управления им с последующей конденсацией продуктов взаимодействия металлической плазмы с реагирующим газом на поверхности. Из катодных пятен эродирует материал катода, состоящий из ионной, паровой и микрокапельной фазы. Продукты эрозии образуют плазменный поток. На выходе состав плазменной струи состоит из ионной фазы – 30-95%, паровой фазы – 5-65%, микрокапельной фазы – 20-0,5%. Ионы плазмы под действием напряжения смещения ускоряются в дебаевском слое (СПЗ) около поверхности подложки и кинетическая энергия ионов на некоторых режимах достигает сотен электрон-вольт. Для получения соединений используют реактивные газы. Образование нитридного соединения происходит на

поверхности подложки. Возможность плавного регулирования в заданных пределах кинетической энергии конденсирующихся частиц является принципиальным отличием данной технологии от всех других технологий нанесения покрытий, обеспечивая тем самым все основные ее преимущества. Совершенствование отечественного серийного ионно-плазменного оборудования является государственной задачей и производится по следующим направлениям:

1. Наличие в плазменном потоке микрокапельной фазы.
2. Возникновение микродуговых разрядов на обрабатываемом изделии.
3. Недостаточно высокая производительность процесса нанесения покрытия.
4. Трудности в получении равномерного по толщине покрытия на деталях сложной формы.
5. Недостаточная степень автоматизации и диагностики процесса

С конца 60-х и начала 70-х годов в СССР были выпущены установки марки ИЭТ ведомственной принадлежности, в конце 70 годов налажен серийный выпуск установок марки ВУ 1Б, «Булат», «Пуск» и «Булат-3Т», «Юнион2, МАП. Основные характеристики установок приведены в таблице 6.6. На базе промышленной вакуумной комплектации разработаны и освоены промышленностью установки марки ННВ6,6И1 на двух заводах электротермического оборудования. Разработан технический проект установок «Булат-9» и «ПЛАЗМЕННЫЙ КОТЕЛ», ННВ6,6И4, а на современном этапе произведены для КНР установки для крупногабаритных изделий марки ВДНУ с размером вакуумной камеры до 4 метров с количеством дуговых испарителей 8 единиц. На современном этапе российский производитель вакуумно-плазменных установок ООО НПЦ ВПТ производит установки ВПТ-012 и ВПТ 1-0 для нанесения покрытий. Установки имеют современный дизайн и систему управления. Основные характеристики моделей установок приведены в таблице 6.8.

Таблица 6.8 – Основные характеристики установок КИБ

Наименование показателя	Булат-3Т	Булат-9	ННВ 6.6-И1	ЮНИОН, УРМЗ 279-048	Пуск 83	ВУ-2Б	ВПТ-012	Булат-6К
1.Габариты вакуумной камеры, мм	500х500	600х650	600х6500	240х530х550	360х250	240х550х550	700х700	500х500
2.Число генераторов плазмы	3	4	3	2	2	2	4	3
3. Скорость роста покрытия, мкм/с	до 10-20	до 40	до 40	до 40	30-60	10-20	до 40	40
4.Время типового технологического цикла, мин	120-150	60-90	60-90	60-90	20-30	75	90-120	90
5. Диапазон регулирования напряжения на детали, В	0-250 (плавно) 700-1200 (ступ.)	30-1700 (плавно)	0-280 (плавно) 100-1700 (плавно)	1-180 (плавно) 1000	0-1200 (плавно)	0-200 (плавно) 700-1000 (ступ.)	0-1700 (плавно)	0-380 (плавно) 100-1700 (ступ.)
6. Диапазон регулирования средней энергии ионов, эВ	до 1200	до 1700	до 1700	до 180 1000	до 1200	до 1000	До 1700	до 1700
7.Габариты оборудования, м	2,17х1,95х2,16	2,2х2,1х2,2	3,9х3,6х2,07	2,2х2,0х2,0	1,87х0,69х1,85	1,4х1,5х1,6	3,0х2,6х2,0	2,4х1,7х2,1

Практический опыт работы на серийном и лабораторном оборудовании, а также комплексные исследования позволили не только получить важные прикладные результаты, но и выявили недостатки и направления, по которым возможно дальнейшее совершенствование оборудования. В результате повышения технико-экономической эффективности оборудования для производства материала повышенной биостойкости и биоактивности с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана технически доработана ионно-плазменная установка ННВ6,6 И1 и ее технические характеристики представлены представленными в таблице 6.9.

Таблица 6.9 – Характеристики установки для нанесения биоактивных и биостойких покрытий

Технические характеристики	Серийное оборудование	Модернизированное оборудование
Время набора форвакуума, 10 Па, мин	40	15
Время набора рабочего вакуума, 10^{-2} Па, мин	50	30
Количество дуговых испарителей	3	3
Ток испарителя титана, А	60-200	50-200
Ток испарителя гафния, А	85-200	70-200
Пределы установки опорного напряжения, В	150-280	0-320
Пределы установки опорного напряжения, В	600-1700	0-2000
Пределы установки частоты вращения, Гц	0,02	0,02-0,06
Пределы установки давления газа, Па	1,0-0,05	1,0-0,01

Для нанесения покрытий на винты и пластины остеосинтеза разработана конструкция внутрикамерного технологического оснащения для реализации группового технологического процесса. Технологическое оснащение рассчитано так, что изделия закрепленные в нем не затеняют друг друга и обеспечивают максимальную производительность по нанесению покрытия. Схема внутрикамерного оснащения приведена в приложении., а фото камерной загрузки приведена на рисунке 6.4.

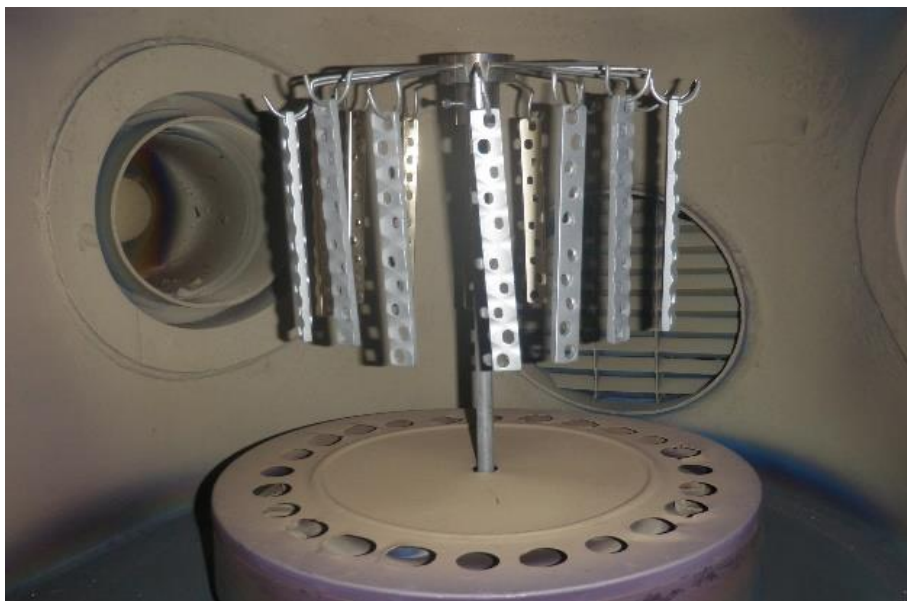


Рисунок 6.4 –Загрузка пластинами остеосинтеза вакуумной камеры установки нанесения покрытий

Пример подвески изделий на крючках из титана на вращающемся столе-манипуляторе, что обеспечивает надежный электроконтакт с опорным напряжением и гарантированное отсутствие испарений посторонних химических элементов и засорение ими покрытия. Оборудование для обработки материалов потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного давления

Повышение технико-экономической эффективности производства материала повышенной биостойкости и биоактивности в части обработки материала с покрытием и кожи натуральной для медицинских протезно-ортопедических изделий низкоэнергетическими ионами происходит в направлении

совершенствования мощных промышленных высокочастотных генераторов с колебательной мощностью 1-500 кВт на частотах 0,44-100 МГц. Совершенствование прежде всего было направлено на разработку и производство мощных и сверхмощных генераторных радиоламп ГК-71, ГУ-80, ГУ-68, ГК-5, ГУ-66 и генераторов на их основе марок ВЧГ 6, ВЧИ 11, ВЧГ 12 с частотой генерации 1,76, 5,28, 13,56 МГц. Предельные мощности генераторных триодов и лучевых тетродов достигали 20 кВт, а увеличение мощности, рассеиваемой на аноде тормозилось термостойкостью стеклянной колбы и критическим повышением проходной емкости электронно-вакуумного прибора, что снижает частоту генерирования высокочастотной энергии. Следующим этапом совершенствования генераторных электронно-вакуумных ламп явилась металлокерамическая конструкция у генераторных ламп совмещенная с водоохлаждением анода лампы. Мощности генераторных ламп, в диапазоне генерируемых частот 1,76-13,56 МГц возросли до 100 кВт. Завод высокочастотных генераторов производит серийно генераторы мощностью от 10 до 63 кВт. Твердотельные мощные генерирующие полупроводниковые сборки на основе кремневых гетероструктур заменяют ламповые генераторы. Основные преимущества полупроводниковых генераторов заключаются в высоком КПД преобразователя, составляющем до 80%, а также отсутствием жидкостного охлаждения. Генераторы на твердотельных кремниевых сборках, как аналоги зарубежных фирм в настоящее время выпускают в Китае. Они компактны и содержат блоки согласования с нагрузкой и индикаторы передаваемой высокочастотной мощности. Высокочастотные плазменные установки, укомплектованные такими генераторами, занимают малые площади и имеют высокий КПД преобразования энергии. К существенным недостаткам генераторов на полупроводниковых сборках относится их ограниченная ремонтабельность и конструктивная сложность.

Для производства биомедицинских материалов с многослойными биоактивными и биостойкими покрытиями на основе нитридов гафния и титана используется установка высокочастотной плазменной обработки марки ВЧПу Мед, предназначенная для обработки изделий медицинской техники и находящаяся у

производителей металлического и кожевенного биомедицинских материалов с улучшенными характеристиками. Ее характеристики представлены в таблице 6.10.

Таблица 6.10 – Характеристики высокочастотной плазменной установки для обработки изделий медицинской техники

Технические характеристики	Оборудование для обработки текстильных материалов	Оборудование для обработки изделий медицинской техники
Материал электродов емкостного разряда	медь	титан
Время набора рабочего вакуума, 1 Па, мин	5	3
Площадь электродов емкостного разряда, м ²	1,2	0,5
Мощность высокочастотного генератора, Вт	3000	10000
Частота высокочастотного напряжения, МГц	13,56	13,56
Пределы установки напряжения смещения, В	0-200	0-300
Пределы установки расхода газа, г/с	0,02 – 0, 2	0,02-0,5
Пределы изменения плотности тока, А/ м ²	0,02- 2,5	0,02-5,2
Пределы установки давления газа, Па	1,0-10,0	1,0-10,0

Установка ВЧПу Мед позволяет проводить обработку низкоэнергетическими ионами аргона и азота высокочастотного емкостного разряда металлические изделия с гафниево-титановым многослойным покрытием и кожу натуральную для протезно-ортопедических изделий. Технологическая загрузка материалом и изделиями осуществляют на диэлектрическую штангу, расположенную между пластинами-электродами на крючках и накидыванием рулонного материала на штангу. Производительность процесса ВЧ плазменной обработки превосходит

производительность по нанесению покрытия из-за значительно меньшего времени обработки и набора рабочего вакуума. Применение в качестве электродов титановых пластин позволяет гарантировать отсутствие токсических химических элементов, поглощенных из плазменной фазы материалом покрытия и коллагеном.

В результате повышения технико-экономической эффективности оборудования в производственных условиях для проверки результатов диссертационной работы достигнута экономическая эффективность по производству биомедицинских материалов с многослойными биоактивными и биостойкими покрытиями на основе нитридов гафния и титана на модернизированной установке ННВ6,6 1 и при обработке потоком низкоэнергетических ионов из ВЧЕ разряда в производстве металлического биомедицинского материала для винтов и пластин остеосинтеза в годовом исчислении 6,2 млн руб. и кожаного биомедицинского материала для протезов в годовом исчислении 1,26 млн руб.

6.5.2 Техничко-экономическое обоснование внедрения в производство продукции из металлического и кожаного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления

По продукции из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления на ООО «ПТО Медтехника»

В результате выбора рациональной номенклатура медицинских имплантируемых изделий для остеосинтеза в составе -винтов кортикальных ВК35.10- ВК35.60 19 типоразмеров из титанового сплава и -винтов спонгиозных ВС4.15.18 – ВС.4.15.60 14 типоразмеров из титанового сплава и пластин самокомпрессирующих РАО 16.87 – РАО 16.295 из титанового сплава., обоснования применения для промышленного производства улучшенной

продукции медицинского назначения в виде винтов и пластин остеосинтеза плазменного технологического оборудования, находящегося на предприятии, где происходило внедрение разработки, в виде ионно-плазменной установки нанесения покрытий марки ННВ6,6 И1 и высокочастотной плазменной установки пониженного давления марки ВЧПу Мед для обработки потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления и экспериментальной разработки технологического процесса повышения биостойкости и биоактивности биометаллического титанового материала с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления проведено технико-экономическое обоснование внедрения в производство продукции из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления.

Расчет экономической эффективности базируется на результатах, полученных при выпуске опытно-промышленной партии продукции в объеме 225 единиц продукции из нового металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности.

Расчет произведен с использованием следующих предпосылок:

Типовыми представителями имплантируемых титановых конструкций для остеосинтеза для расчета экономической эффективности выбраны наиболее массовые изделия их производителя ООО «ПТО Медтехника», а именно:

-винты кортикальные ВК35.10- ВК35.60 диаметром 3,5 и длиной 10-60 мм 19 типоразмеров из титанового сплава;

-винты спонгиозные ВС4.15.18 – ВС.4.15.60 диаметром 4,0 и длиной 18-60 мм 14 типоразмеров из титанового сплава;

-пластины прямые широкие самокомпрессирующие с ограниченным контактом и 5-8 отверстиями РАО 16.87 – РАО 16.295 длиной 87-295 мм 13 типоразмеров из титанового сплава.

Выбранные группы изделий в расчете приняты по объему производства 3000 штук в год каждого наименования. Средняя цена серийных каталожных изделий за одну единицу составляет:

- стоимость винта кортикального из титанового сплава 1800 рублей;
- стоимость винта спонгиозного из титанового сплава 1800 рублей;
- стоимость пластины самокомпрессирующей из титанового сплава 8900 рублей.

Использование имплантируемых титановых конструкций для остеосинтеза из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния и обработкой низкоэнергетическими ионами высокочастотной плазмы пониженного давления позволит уменьшить сроки лечения пациентов в два раза до 17-19 дней. Позволит предотвратить образование абсцессов, нагноений, исключить дополнительные материальные затраты на приобретение нового имплантата. Это повышает качество продукции и уменьшает затраты на компенсирование выплат по нетрудоспособности и создает экономический эффект.

В качестве основы для новой продукции используется каталожная продукция предприятия–винты и пластины для остеосинтеза из титанового сплава. Повышение качества продукции и придание ей биостойкости и биоактивности происходит при нанесении многослойного покрытия из нитридов титана и гафния с обработкой низкоэнергетическими ионами, что позволяет производителю повысить отпускную цену на имплантируемые металлические изделия – винты и пластины для остеосинтеза. Цена на имплантируемые металлические изделия – винты и пластины для остеосинтеза из металлического биомедицинского материала на основе титанового сплава с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния и обработкой низкоэнергетическими ионами составит:

- стоимость винта кортикального из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой низкоэнергетическими ионами высокочастотной плазмы пониженного давления составит 2900 рублей;

-стоимость винта спонгиозного из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой низкоэнергетическими ионами высокочастотной плазмы пониженного давления составит 2900 рублей;

-стоимость пластины самокомпрессирующей из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой низкоэнергетическими ионами высокочастотной плазмы пониженного давления составит 9900 рублей.

Расчет экономической эффективности в сфере производства реализации винтов и пластин для остеосинтеза из биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления

1) Стоимость основы для новой продукции (Ц), в которой используется каталожная титановая продукция – титановые винты и пластины для остеосинтеза в количестве каждого наименования по 3000 шт. составит :

Винт кортикальный Ц_к

1800 руб. х 3000 = 5400000 руб.

Винт спонгиозный Ц_с

1800 руб. х 3000 = 5400000 руб

Пластина самокомпрессирующая Ц_п

8900 руб. х 3000 = 26700000 руб.

Итоговая годовая стоимость Ц основы для новой продукции составит:

$$\text{Ц} = \text{Ц}_\text{к} + \text{Ц}_\text{с} + \text{Ц}_\text{п} = 37,5 \text{ млн.руб.}$$

2) Валовой годовой объем выручки от реализации новой продукции повышенного качества из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления

Ц¹ в количестве по 3000 шт каждого наименования составит:

-Винт кортикальный из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления Ц_к¹ составит:

$$2900 \text{ руб.} \times 3000 = 8700000 \text{ руб.}$$

-Винт спонгиозный из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления Ц_с¹ составит:

$$2900 \text{ руб.} \times 3000 = 8700000 \text{ руб.}$$

-Пластина самокомпрессирующая из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления Ц_п¹ составит:

$$9900 \text{ руб.} \times 3000 = 29700000 \text{ руб.}$$

Итоговая годовая выручка от реализации продукции повышенного качества из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и

биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления Ц¹ в количестве 3000 шт каждого наименования составит:

$$\text{Ц}^1 = \text{Ц}^1_{\text{к}} + \text{Ц}^1_{\text{с}} + \text{Ц}^1_{\text{п}} = 47,1 \text{ млн руб.}$$

3) Прямые затраты производства на технологию нанесения многослойного покрытия из нитридов титана и гафния с годовой производительностью участка 9000 изделий в год (45 изделий смену).

Затраты рассчитывают на односменную годовую (247 рабочих дней) работу участка по получению изделий из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления

в течение 200 рабочих дней и 47 рабочих дней связанных с профилактическими работами по смене катодных узлов из титана и гафния.

3.1 Фонд рабочего времени включают профилактические и ремонтные работы по смене катодных узлов из титана и гафния на оборудовании – 23 рабочих дня и отпуск оператора по нанесению покрытия на плазменной установке – 24 рабочих дня.

Итого: непосредственно работы по получению медицинских изделий из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния и обработке потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления покрытий производятся 200 дней в течение года.

3.2 Капитальные затраты (КЗ)

3.2.1 Капитальные затраты на приобретение ионно-плазменной установки по нанесению покрытий марки ННВ6,6 И1 составляют 3000000 руб.

3.2.2 Капитальные затраты на приобретение высокочастотной плазменной установки пониженного давления по обработке покрытий марки ВЧПу Мед составляют 2800000 руб.

3.2.3 Стоимость внутрикамерной технологической оснастки составляет 50000 рублей.

Итого по п.3.2 затраты составляют 5,85 млн. руб.

3.2.4 Используя частичное переложение стоимости оборудования со сроком службы 7 лет и коэффициентом K_p реновации 0,15, оборудование будет постепенно переносить свою стоимость на продукцию, т.е. K_3 за год составят $K_3 = 5,85 \times 0,15 = 0,8775$ млн руб

3.3 Затраты на приобретение расходных материалов (РМ) для выпуска новой продукции в течение года составляют:

- металл гафний марки ГФЭ в количестве 10 кг по цене 130000руб/кг, составит 1,3 млн руб.

- металл титан особо чистый марки ВТ1 00 в количестве 5 кг по цене 5000 руб/кг составит 25000руб

- масло вакуумное марки ВМ 1с в количестве 36 литров по цене 8000руб за 18 литров составит 16000руб.

- газ азот высокой чистоты в баллоне 40 литров составит 3215 рублей

- газ аргон высокой чистоты в баллоне 40 литров составит 6222 рублей

- протирачный материал «бязь отбеленная» и спирт этиловый технический составит 5000рублей.

Итого: затраты на РМ по п. 3.3 составят 1,355437 млн. руб.

3.4 Затраты на электроэнергию (Э) при средней мощности ионно-плазменной установки в 10 кВт и высокочастотной плазменной установки пониженного давления мощностью 6 кВт для выпуска новой продукции в течение 200 рабочих дней и 8 часовой рабочей смены при тарифе 7,02 руб. за 1кВт* час составят –179712 руб.

Итого: затраты на Э по п.3.4 составят 0,179712 млн руб.

4) Фонд годовой оплаты труда (ФОТ) оператора плазменных установок с окладом 60000 руб/месяц.

Фонд оплаты труда складывается из оплаты труда и отчислений в виде страховых взносов.

Расчет ФОТ

Заработная плата (ЗП) оператора плазменных установок за односменную годовую (12 месяцев) работу участка по получению металлического биомедицинского материала на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния и плазменной обработке при 8 часовой смене:

$$60000 \text{ руб} \times 12 \text{ мес.} = 720\,000 \text{ руб.}$$

Отчисления на фонд социального страхования в размере 30% от ЗП.

$$720000 \times 0,3 = 216000 \text{ руб.}$$

Итого по п.4 затраты на ФОТ составят 0,936 млн. руб.

5) Расходы на рекламу Р новой продукции оцениваются в 20000 руб.

Затраты на производство складываются из всех затрат на производство:

$$З = КЗ + РМ + Э + \text{ФОТ} + Р = 0,8775 + 1,355437 + 0,179712 + 0,936 + 0,02 = 3,368649 \text{ млн руб.}$$

6) Экономический эффект ЭЭ от реализации продукции повышенного качества из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления в количестве 3000 шт пластин самокомпрессирующих с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния, 3000 винтов кортикальных с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния, 3000 винтов спонгиозных с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния за вычетом затрат З в млн. руб. составит:

$$\Pi^1 - \Pi - З = \text{ЭЭ.}$$

винтов кортикальных 3000 шт.

-винтов спонгиозных 3000 шт.

- пластин самокомпрессирующих 3000 шт.

Расчет:

$$47,1 - 37,5 - 3,368649 = 6,231351 \text{ млн руб.}$$

Годовой экономический эффект от внедрения новой продукции: винтов и пластин для остеосинтеза из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления на ООО «ПТО Медтехника» составит 6,231351 млн руб.

Производство экономически обосновано.

По продукции кожевенного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления производимого ООО «Кожевник».

В результате выбора совместно с производителем материала ООО «Кожевник» номенклатуры кожевенного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления в виде кожи для стелечных и протезных изделий, обоснования применения для промышленного производства улучшенной продукции медицинского назначения в виде кожи для стелечных изделий плазменного технологического оборудования, находящегося на предприятии, где происходит внедрение разработки, в виде ионно-плазменной установки нанесения покрытий марки ННВ6,6 И1 и высокочастотной плазменной установки пониженного давления марки ВЧПу Мед для обработки потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления и экспериментальной разработки технологического процесса повышения биостойкости и биоактивности кожевенного материала с

многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления проведено технико-экономическое обоснование внедрения в производство продукции из кожевенного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления.

Расчет экономической эффективности базируется на результатах, полученных при выпуске опытно-промышленной партии продукции в объеме 2000 дм² из нового кожевенного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности.

Расчет экономического эффекта в производстве кожевенного биомедицинского материала для стелечных и протезных изделий на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе HfN и TiN с обработкой потоком низкоэнергетическими ионами генерируемыми из высокочастотной плазмы пониженного давления.

1) Стоимость кожевенной основы для новой продукции (Ц) в год при средней цене кожи для стелек и протезов в 46 руб. за 1 дм² и производительности плазменного участка по производству кожевенного биомедицинского материала для стелечных и протезных изделий на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления.

в 80000 дм² в год составит:

$$42 \text{ руб./дм}^2 \times 80000 \text{ дм}^2 = 3360\,000 \text{ руб.} = 3,36 \text{ млн. руб.}$$

$$\text{Ц} = 3,36 \text{ млн руб. в год.}$$

2) Валовой годовой объем выручки от реализации новой продукции повышенного качества из кожевенного биомедицинского материала для стелечных и протезных изделий на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе HfN и TiN с обработкой потоком низкоэнергетических ионов генерируемых

из высокочастотной плазмы пониженного давления. в 80000 дм² кожаного материала в год Ц¹ составит:

$$89,9 \text{ руб./дм}^2 \times 80000 \text{ дм}^2 = 7192000 \text{ руб.} = 7,192 \text{ млн руб.}$$

Итоговая годовая выручка от реализации продукции повышенного качества из кожаного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности для стелечных и протезных изделий на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления составит:

$$\text{Ц}^1 = 7,12 \text{ млн руб.}$$

3) Прямые затраты производства «З» на технологию нанесения многослойного покрытия из нитридов титана и гафния с годовой производительностью участка 80000 дм² кожи в год (400 дм² смену).

Затраты рассчитывают на односменную годовую (247 рабочих дней) работу участка по получению кожаного биомедицинского материала для стелечных и протезных изделий на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления. Производство осуществляется в течение 200 рабочих дней и 47 рабочих дней связанных с профилактическими работами по смене катодных узлов из титана и гафния и отпуском оператора плазменных установок.

3.1 Фонд рабочего времени включает профилактические и ремонтные работы по смене катодных узлов из титана и гафния на оборудовании – 23 рабочих дня и отпуск оператора по обработке на плазменных установках – 24 рабочих дня.

3.2 Капитальные затраты (КЗ)

3.2.1 Капитальные затраты на отчисления за амортизацию ионно-плазменной установки марки ННВ6,6 И1 по нанесению покрытий составляют в год при коэффициенте реновации 0,15 и стоимости установки 3000000 руб.:

$$3 \text{ млн. руб.} \times 0,15 = 0,45 \text{ млн руб.}$$

3.2.2 Капитальные затраты на отчисления за амортизацию высокочастотной плазменной установки пониженного давления по обработке кожи марки ВЧПу в год при коэффициенте реновации 0,15 и стоимости установки 2000000 руб. составляют:

$$2,0 \text{ млн руб.} \times 0,15 = 0,30 \text{ млн руб.}$$

3.2.3 Стоимость внутрикамерной технологической оснастки составляет 20000 рублей.

Итого по п.3.2 затраты составляют 0,77 млн. руб.

3.3 Затраты на приобретение расходных материалов (РМ) для выпуска нового биомедицинского кожевенного материала в течение года составляют:

-металл гафний марки ГФЭ в количестве 6 кг по цене 130000руб/кг, составит 0,78 млн руб.

-металл титан особо чистый марки ВТ1 00 в количестве 3 кг по цене 5000 руб/кг составит 15000 руб.

-масло вакуумное марки ВМ 1с в количестве 36 литров по цене 8000 руб. за 18 литров составит 16000руб.

- газ азот высокой чистоты в баллоне 40 литров составит 3215 рублей;

- газ аргон высокой чистоты в баллоне 40 литров составит 6222 рублей;

- протирачный материал «бязь отбеленная» и спирт этиловый технический составит 2000 рублей.

Итого затраты на РМ по п. 3.3 составят 0,822437 млн. руб.

3.4 Затраты на электроэнергию (Э) при средней мощности ионно-плазменной установки в 7 кВт и высокочастотной плазменной установки пониженного давления мощностью 5 кВт для выпуска нового биоматериала в течение 200 рабочих дней и 8 часовой рабочей смены при тарифе на электроэнергию 5,2 руб. за 1кВт* час составят –106666 руб.

Итого затраты на Э по п.3.4 составят 0,106666 млн. руб.

4)Фонд годовой оплаты труда (ФОТ) оператора плазменных установок с окладом 50000 руб./месяц.

Фонд оплаты труда складывается из оплаты труда и отчислений в виде страховых взносов.

Расчет ФОТ

Заработная плата (ЗП) оператора плазменных установок за односменную годовую (12месяцев) работу участка по получению кожаного биомедицинского материала на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного давления при 8 часовой смене:

$$50000 \text{ руб.} \times 12 \text{ мес.} = 600\,000 \text{ руб.}$$

Отчисления на фонд социального страхования в размере 30% от ЗП составят $600000 \times 0,3 = 180000 \text{ руб.}$

Итого затраты на ФОТ составят 780000 руб. или 0,78 млн. руб. год

5) Расходы на рекламу «Р» новой продукции оцениваются в 20000 руб.

Затраты на производство складываются из всех затрат на производство:

$$З = КЗ + РМ + Э + \text{ФОТ} + Р = 0,77 + 0,822437 + 0,106666 + 0,78 + 0,02 = 2,499097 \text{ млн. руб.}$$

6) Экономический эффект ЭЭ от реализации продукции повышенного качества из кожаного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного давления за вычетом затрат «З» в млн. руб. составит:

$$\text{Ц}^1 - \text{Ц} - З = \text{ЭЭ.}$$

Расчет:

$$7,12 - 3,36 - 2,499097 = 1,260903 \text{ млн руб.}$$

Годовой экономический эффект от внедрения новой продукции кожаного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов генерируемых из

высокочастотной плазмы пониженного давления на ООО «Кожевник» составит 1,260903 млн руб.

Производство экономически обосновано.

Суммарный годовой экономический эффект от внедрения в производство продукции из металлического и кожаного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления составит 7,38 млн руб.

Выводы по 6 главе

1. Разработаны научно-технологические основы производства биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями на основе нитридов гафния и титана на металлической и кожаной основе с последующей обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемыми из высокочастотной плазмы пониженного давления, заключающиеся в том, что плазменная обработка производит физическую модификацию структуры натурального полимера, а обработка многослойного покрытия из слоев нитрида гафния с наночастицами на поверхности покрытия способствует десорбции наночастиц нитрида гафния в водные растворы.

2. Разработана технология конденсации многослойных наноструктурированных покрытий нитридов гафния и титана из плазменной фазы с ионной бомбардировкой в виде слоистого материала на металлическую основу с последующей обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемыми из высокочастотной плазмы пониженного давления, что позволяет обеспечить биоактивными и биостойкими свойствами металлический титановый материал используемый для производства медицинских имплантатов, а обработка

низкоэнергетическими ионами смеси аргона и азота (70/30) позволяет определить временные рамки биологической активности. Максимальная биологическая активность проявляется при погружении биомедицинского металлического материала в жидкие среды организма в течение первых 10 суток и в последующем, на сроках в 240 часов, падает до фоновых значений.

3. Разработана технология конденсации многослойных наноструктурированных покрытий нитридов гафния и титана из плазменной фазы с ионной бомбардировкой на кожаную основу модифицированную высокочастотной плазменной обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемыми из высокочастотной плазмы пониженного давления, что позволяет обеспечить биоактивными и биостойкими свойствами кожаный материал, используемый для производства стелечной и протезной продукции, а обработка низкоэнергетическими ионами смеси аргона и азота (70/30) позволяет определить временные рамки биологической активности при взаимодействии биомедицинского кожаного материала с жидкими средами организма в течение первых 10 суток.

4. Изготовлена опытно-промышленная партия металлического биомедицинского материала для имплантируемых винтов и пластин остеосинтеза в количестве 225 штук трех типоразмеров, соответствующих требованиям чертежа производителя изделий ООО «ПТО Медтехника» и «Паспорту металлического биомедицинского материала на основе титанового сплава с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана»

5. Изготовлена опытно-промышленная партия биомедицинского кожаного материала для производства медицинской стелечной и протезной продукции в количестве 2000 дм² соответствующей по характеристикам «Паспорту кожаного биомедицинского материала с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана» и производителя ООО «Кожевник»

6. Для производства биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями на основе нитридов гафния и титана на металлической и кожаной основе с последующей

обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемыми из высокочастотной плазмы пониженного давления используется технологическое плазменное оборудование—установки ННВ6,6 И1 и ВЧПу Мед, находящиеся в собственности промышленных предприятий ООО «Кожевник» и ООО «ПТО Медтехника», внедряющих у себя технологические разработки соискателя.

7. Расчет экономической эффективности на промышленных предприятий ООО «Кожевник» и ООО «ПТО Медтехника», внедряющих у себя технологические разработки соискателя показал годовой экономический эффект от внедрения разработок в 7,4 млн. рублей. Акты внедрения и расчет экономического эффекта представлены.

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 импланта 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. 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращения

ВЧ	– высокочастотный,
ВЧЕ	– высокочастотный емкостный,
ВЧИ	– высокочастотный индукционный,
ДСК	– дифференциальная сканирующая калориметрия,
ИК	– инфракрасный,
КМ	– композиционный материал,
КЛСМ	– конфокальная лазерная сканирующая микроскопия,
КИБ	– конденсация с ионной бомбардировкой
РСА	– рентгеноструктурный анализ,
СПЗ	- слой положительного заряда
СПЭ	– свободная поверхностная энергия,
СПЗ	– слой положительного заряда,
УФ	– ультрафиолетовый,
КОЕ	– колониеобразующие единицы,
ГЛА	– гидролизат лактальбумина,
ЭД спектр	– энергодисперсионный спектр,
НГУК	– невринома гассерова узла крысы,
MeVVA	– Metal Vapor Vacuum Arc (Технология вакуумно-дугового осаждения покрытий),
НППД	– неравновесная плазма пониженного давления

Условные обозначения

Q , Дж/моль	Тепловая энергия химической реакции
$V_{\text{мigr. Ti}}$	Скорость миграции ионов титана
$V_{\text{мigr. Hf}}$	Скорость миграции ионов гафния

$V_{\text{рост.}}$	Скорость роста покрытия
P_N	Давление азота в вакуумной камере
$C_{\text{ме}}$	Концентрация ионов металла
M	Молярная концентрация
$T_{\text{конд}}$	Температура конденсации
W_p	мощность разряда, кВт
G	расход, г/с
P	рабочее давление в разрядной камере, Па
f	частота генератора, МГц
t	время обработки, мин
U_a	напряжение на аноде, В
I_a	анодный ток, А
W_i	энергия ионов, эВ
j_i	плотность тока ионов, А/м ²
d	диаметр, Å

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Остеосинтез лодыжек – абсолютные показания к удалению имплантатов / Д. Г. Парфеев, И. А. Воронкевич, С. Г. Парфеев [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2019. – № 1. – С. 56.

2 Загородний, Н. В. Удаление имплантатов / Н. В. Загородний, А. А. Волна, М. А. Панин // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Медицина. – 2010. – № 4. – С. 44-51.

3 Steinemann S.G. Metal implants and surface reactions / S.G. Steinemann // Injury. - 1996. - № 27. - P. 16–22.

4 Частота развития воспалительных осложнений в периимплантатных тканях по данным отдаленного клинического анализа / В. Н. Олесова, Д. А. Бронштейн, А. Ф. Степанов [и др.] // Стоматолог. Минск. – 2017. – № 1(24). – С. 35-37.

5 Микробиологические и морфологические изменения у больных с инфицированными сетчатыми имплантатами брюшной стенки в процессе и зависимости от метода лечения / В. С. Пантелеев, В. А. Заварухин, М. П. Погорелова [и др.] // Вестник Башкирского государственного медицинского университета. – 2019. – № 6. – С. 32-39.

6 Doroshenko, O. M. Prediction of biomechanical complications in patients with implant supported fixed dental prostheses in different terms of functional loading / O. M. Doroshenko, O. F. Sirenko // Запорожский медицинский журнал. – 2017. – Vol. 19, No. 4(103). – P. 424-429. – DOI 10.14739/2310-1210.2017.4.104923.

7 Гребенщикова, М. М. Вопросы медицинского материаловедения / М. М. Гребенщикова // Новые технологии и материалы легкой промышленности : Материалы XIX Всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых, Казань, 15–19 мая 2023 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2023. – С. 281-282.

8 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.

9 Смолин, А. Ю. Моделирование влияния шероховатости контактных поверхностей на риск асептического расшатывания при эндопротезировании / А. Ю. Смолин, Г. М. Еремина // Известия вузов. Физика. – 2024. – Т. 67, № 1(794). – С. 40-46. – DOI 10.17223/00213411/67/1/5.

10 Остеопороз и Асептическое расшатывание компонентов эндопротеза после эндопротезирования суставов / В. Ю. Мурылев, Б. Т. Усубалиев, А. В. Музыченков [и др.] // Кафедра травматологии и ортопедии. – 2022. – № 4(41). – С. 67-73. – DOI 10.17238/2226-2016-2022-4-67-73.

11 Патогенетические механизмы асептической нестабильности компонентов эндопротеза тазобедренного сустава после тотальной артропластики / А. И. Денисов, Д. А. Ешидоржиев, К. А. Гусев [и др.] // Наука молодых (Eruditio Juvenium). – 2024. – Т. 12, № 3. – С. 455-467. – DOI 10.23888/HMJ2024123455-467.

12 Возможности акустической артрометрии в эндопротезировании тазобедренного сустава: обзор литературы / Б. Р. Таштанов, М. А. Райфельд, В. Н. Васюков [и др.] // Травматология и ортопедия России. – 2025. – Т. 31, № 1. – С. 133-143. – DOI 10.17816/2311-2905-17552.

13 Эволюция эндопротезирования первого плюснефалангового сустава / Г. П. Котельников, А. Н. Николаенко, И. О. Гранкин [и др.] // Гений ортопедии. – 2024. – Т. 30, № 2. – С. 309-319. – DOI 10.18019/1028-4427-2024-30-2-309-319.

14 Модифицированный полипропиленовый эндопротез для герниопластики: экспериментальная оценка эффективности его применения / В. В. Берещенко, Э. А. Надыров, А. Н. Лызиков [и др.] // Проблемы здоровья и экологии. – 2019. – № 1(59). – С. 107-112.

15 Сравнительная характеристика биорезорбции клеточных и бесклеточных матриц на основе полиоксикапролатов и поликапролактона, потенциально пригодных для создания гибридного сосудистого графта малого диаметра / Л. В. Антонова, А. Ю. Бураго, В. Г. Матвеева [и др.] // Комплексные проблемы сердечно-сосудистых заболеваний. – 2012. – № 1. – С. 26-29.

16 Сравнительная морфология тканей при использовании протезов из лавсана и поливинилиденфторида в эксперименте / И. С. Иванов, Г. Н. Горяинова, А. А. Мартынец [и др.] // Курский научно-практический вестник Человек и его здоровье. – 2011. – № 4. – С. 39-49.

17 Первый опыт применения противоспаечного рассасывающегося полимерного средства «Мезогель» при остром аппендиците / В. А. Лазаренко, Б. С. Суковатых, А. И. Бежин [и др.] // Курский научно-практический вестник Человек и его здоровье. – 2011. – № 1. – С. 51-55.

18 Жуковский, В. А. Полимерные имплантаты для реконструктивной хирургии / В. А. Жуковский // Innova. – 2016. – № 2(3). – С. 51-59. – DOI 10.21626/innova/2016.2/05.

19 Влияние гранулометрического состава порошка гидроксиапатита на структуру и фазовый состав покрытий, нанесенных методом детонационно-газового напыления / А. А. Попова, В. И. Яковлев, Е. В. Легостаева [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 11. – С. 41-45.

20 Оценка биосовместимости наногибридов гидроксиапатит кальция/углеродные нанотрубки, гидроксиапатит/оксид графена: исследования *in vitro* и *in vivo* / И. А. Захаров, Ж. А. Ежова, Е. М. Коваль [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2015 : материалы VII Всероссийской конференции, Воронеж, 10–13 ноября 2015 года / Ответственные редакторы: В. Н. Семенов, А. В. Введенский, А. Ю. Завражнов, А. Н. Зяблов, С. Ю. Соловьева. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2015. – С. 351-352.

21 Труханов, И. Д. Разработка композитных материалов на основе синтетического гидроксиапатита для костных имплантов с остеоиндуктивными свойствами / И. Д. Труханов, В. Д. Бабаева, А. И. Зорин // Научная школа "Зеленое будущее" для молодых ученых, аспирантов и студентов : Тезисы докладов Научной школы, Новочеркасск, 28 мая – 02 2023 года. – Новочеркасск: «НОК», 2023. – С. 101-104.

22 Структурно-напряженное состояние механокомпозита «гидроксиапатит-никелид титана», предназначенного для создания биосовместимых покрытий на медицинских имплантах / А. А. Попова, В. И. Яковлев, А. А. Ситников [и др.] // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2015. – Т. 12, № 2. – С. 179-182.

23 Breme H.J., Biehl V., Hielsen J.A., Metals and Implants. Metals as Biomaterials, éd. Wiley and Sons.- 1998.- P. 36-71.

24 Browne M., Gregson P.J. Effect of mechanical surface pretreatment on metal ion release // Biomaterials.- 2000.- Vol. 21.-P. 385.

25 Возможности применения биорезорбируемых имплантов в остеосинтезе переломов костей конечностей у детей и подростков / И. И. Гордиенко, Н. А. Цап, С. А. Борисов [и др.] // Медицинский вестник Северного Кавказа. – 2024. – Т. 19, № 1. – С. 82-87. – DOI 10.14300/mnnc.2024.19020.

26 Луконина, О. А. Химическая сшивка коллагенов I и IV типов в композитных скаффолдах / О. А. Луконина // Сборник трудов VIII Конгресса молодых ученых : Сборник научных трудов, Санкт-Петербург, 15–19 апреля 2019 года. Том 5. – Санкт-Петербург: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», 2019. – С. 113-116.

27 Скаффолд-биотехнологии в лечении синдрома диабетической стопы / Р. Ш. Нуралин, Д. Р. Нуралы, Т. Р. Екибаев [и др.] // Новости науки Казахстана. – 2024. – № 2(161). – С. 106-119. – DOI 10.53939/1560-5655_2024_2_106.

28 Lengert, E. V. Conductive nanofibrous scaffolds for tissue engineering / E. V. Lengert, A. M. Pavlov // Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Physics. – 2021. – Vol. 21, No. 1. – P. 48-57. – DOI 10.18500/1817-3020-2021-21-1-48-57.

29 Особенности эластогенеза в кожном покрове при его повреждении спицами дистракционного аппарата внешней фиксации / Е. Н. Горбач, Д. Р. Кислицина, О. В. Дюрягина [и др.] // Клиническая и экспериментальная морфология. – 2025. – Т. 14, № 2. – С. 70-79. – DOI 10.31088/CEM2025.14.2.70-79.

30 Radhakrishnan, E. Definitive fixation of open tibial fractures using the Ilizarov ring fixator: an analysis of functional outcomes / E. Radhakrishnan, E. Duraisamy // Orthopaedic Genius. – 2025. – Vol. 31, No. 2. – P. 143-152. – DOI 10.18019/1028-4427-2025-31-2-143-152.

31 Патент № 2837971 С1 Российская Федерация, МПК А61В 17/62, А61В 17/64, А61В 17/66. фиксатор аппарата внешней фиксации отломков костей конечностей и/или таза : заявл. 30.05.2024 : опубл. 07.04.2025 / Д. В. Давыдов, В. В. Хоминец, Л. К. Брижань [и др.] ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «МедГранд».

32 Лебедков, И. В. Экспериментальная оценка жесткости фиксации костных фрагментов с использованием стандартных чрескостных элементов и экстракортикальных фиксаторов на модели удлинения бедренной кости поверх интрамедуллярного гвоздя / И. В. Лебедков, Ф. К. Сабиров, Е. А. Щепкина // Медицинский альянс. – 2023. – Т. 11, № 3. – С. 45-55. – DOI 10.36422/23076348-2023-11-3-45-55.

33 Влияние эластичного интрамедуллярного армирования на удлинение нижних конечностей при приобретенных укорочениях: проспективное исследование / Д. В. Тропин, В. И. Тропин, А. А. Чертищев [и др.] // Гений ортопедии. – 2024. – Т. 30, № 4. – С. 522-532. – DOI 10.18019/1028-4427-2024-30-4-522-532.

34 Панков, И. О. Особенности диагностики и лечения переломов пилона большеберцовой кости / И. О. Панков, В. Л. Огаркова, С. Д. Сиразитдинов // Norwegian Journal of Development of the International Science. – 2023. – № 100. – С. 17-21. – DOI 10.5281/zenodo.7528487.

35 Ташматов, А. М. Анализ ошибок остеосинтеза переломов конечностей / А. М. Ташматов, Б. Ш. Эрматов, М. А. Айтымбетов // Евразийский журнал здравоохранения. – 2024. – № 4. – С. 195-199. – DOI 10.54890/1694-8882-2024-4-195.

36 Пуштова, А. А. Анализ результатов использования различных фиксаторов в хирургическом лечении пациентов с патологией переднего отдела стоп / А. А.

Пуштова // Студенческая наука и медицина XXI века: традиции, инновации и приоритеты. С82 SMART: Samara Medical Articles : Сборник материалов XVIII Всероссийской (92-ой Итоговой) студенческой научной конференции СНО с международным участием, Самара, 12 апреля 2023 года. – Самара: ООО "Полиграфическое объединение "Стандарт", 2024. – С. 137-139.

37 Особенности эластогенеза в кожном покрове при его повреждении спицами дистракционного аппарата внешней фиксации / Е. Н. Горбач, Д. Р. Кислицина, О. В. Дюрягина [и др.] // Клиническая и экспериментальная морфология. – 2025. – Т. 14, № 2. – С. 70-79. – DOI 10.31088/SEM2025.14.2.70-79.

38 Биомеханическое обоснование остеосинтеза вертельных переломов бедренной кости новым устройством / Е. Н. Набиев, К. М. Оразалиев, Б. С. Досмаилов [и др.] // Фармация Казахстана. – 2024. – № 4. – С. 13-23. – DOI 10.53511/pharmkaz.2024.85.81.002.

40 Зоря, В. И. Репаративная регенерация при лечении переломов костей и их последствий в оптимальные сроки / В. И. Зоря, С. В. Новиков, Н. Н. Карчебный // Современные методы диагностики и лечения заболеваний и повреждений опорно-двигательного аппарата. Хирургия повреждений мирного времени : сборник материалов Всероссийской мультидисциплинарной научно-практической конференции, посвященной 100-летию Казанской школы травматологов-ортопедов, Казань, 22–23 ноября 2018 года. – Казань: Медицинский издательский дом «Практика», 2018. – С. 26-27.

40 Прокопьев, А. Н. Двигательная активность и её влияние на репаративную регенерацию переломов длинных трубчатых костей (краткий обзор литературы) / А. Н. Прокопьев // Евразийское Научное Объединение. – 2019. – № 10-3(56). – С. 252-258.

41 Петриков, С. С. Сравнение результатов остеосинтеза блокируемыми штифтами и аппаратами наружной фиксации у пациентов с повреждениями переднего отдела тазового кольца и органов живота / С. С. Петриков, П. А. Иванов, Н. Н. Заднепровский // Политравма. – 2024. – № 1. – С. 36-45.

42 Остеосинтез пяточной кости по методике rodemund и mattiassich: преимущества и недостатки / В. О. Каленский, П. А. Иванов, Н. Н. Заднепровский, А. В. Неведров // Пироговский форум травматологов-ортопедов : Материалы, Москва, 24–25 октября 2019 года / Министерство здравоохранения Российской Федерации. – Москва: Медфорум, 2019. – С. 136-137.

43 Научные исследования Пер-Ингвар Бранемарка в области остеоинтеграции и костной регенерации. Обзор (часть 2) / А. А. Куликова, А. Б. Дымников, С. Ю. Иванов [и др.] // Клиническая стоматология. – 2021. – Т. 24, № 3. – С. 52-58. – DOI 10.37988/1811-153X_2021_3_52.

44 Машков, В. М. Отдаленный результат ревизионного эндопротезирования тазобедренного сустава, выполненного по поводу асептического расшатывания вертлужного компонента у пациентки с врожденным высоким вывихом бедра (клинический случай) / В. М. Машков, В. В. Долгополов // Травматология и ортопедия России. – 2015. – № 4(78). – С. 111-117.

45 Лечение пациента с обширным постимплантационным дефектом костей таза / В. В. Павлов, А. А. Пронских, Т. З. Мамуладзе [и др.] // Травматология и ортопедия России. – 2018. – Т. 24, № 3. – С. 125-134. – DOI 10.21823/2311-2905-2018-24-3-125-134.

46 Предикторы развития осложнений после тотального эндопротезирования у пациентов с последствиями переломов вертлужной впадины / А. А. Пронских, В. Л. Лукинов, О. В. Пиманчев, В. В. Павлов // Вестник Национального медико-хирургического центра им. Н.И. Пирогова. – 2023. – Т. 18, № 4. – С. 60-65. – DOI 10.25881/20728255_2023_18_4_60.

47 Смолин, А. Ю. Моделирование эффекта шероховатости контактных поверхностей на риск асептического расшатывания при эндопротезировании / А. Ю. Смолин, Г. М. Еремина // Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии : Тезисы докладов Международной конференции, Томск, 11–14 сентября 2023 года. – Томск: Институт физики прочности и

материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 2023. – С. 331-332.

48 Музыченко, П. Ф. Проблемы биоматериаловедения в травматологии и ортопедии / П. Ф. Музыченко // Травма. – 2012. – Т. 13, № 1. – С. 94-65

49 Музыченко П.Ф., Цап Ю.П., Герцен Г.И., Минаева Т.И. Коррозионная стойкость некоторых нержавеющей сталей в биологических средах // Новые коррозионные литейные материалы. - К., 1984. - С. 32-34.

50 Перимов, В. А. О лечении ложных суставов : (Чит. в заседании О-ва врачей 18 марта 1895 г.) / [Соч.] В.А. Перимова. — [Казань] : типо-лит. Казан. ун-та, 1896. — 8 с. : 25.

51 Freeman B.S. The use of vitallium plates to maintain function following resection at the mandible // Plastic Reconstr. Surg. 1948. № 1. P. 73-78.

52 Грицанов А. И. Про коррозию металлических конструкций и металлозов тканей при лечении переломов костей / А. И. Грицанов, Ю. Ф. Станциц // Вестник хирургии. - 1977. - № 2. - С. 105-109.

53 Биорезорбируемые коллагеновые материалы в хирургии: 50 лет успеха / А. Л. Файзуллин, А. Б. Шехтер, Л. П. Истранов [и др.] // Сеченовский вестник. – 2020. – Т. 11, № 1. – С. 59-70. – DOI 10.47093/2218-7332.2020.11.1.59-70.

54 Чернова, Е. Н. Создание функциональных текстильных материалов на основе инкапсулированных биологически активных веществ / Е. Н. Чернова, Д. С. Королев, Е. Л. Владимирцева // Молодые ученые - развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). – 2021. – № 1. – С. 412-413.

55 Штильман, М. И. Полимеры медико-биологического назначения / М. И. Штильман // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2010. – Т. 52, № 9. – С. 1551-1569.

56 Попков, А. В. Биосовместимые имплантаты в травматологии и ортопедии (обзор литературы) / А. В. Попков // Гений ортопедии. – 2014. – № 3. – С. 94-99.

57 Левенец, С. В. Металлоостеосинтез титаном и его развитие / С. В. Левенец, Н. А. Никитенко, К. Ф. Коваль // Вестник Луганского государственного

педагогического университета. Серия 4. Биология. Медицина. Химия. – 2022. – № 2(78). – С. 54-59.

58 Марчук, М. С. Биосовместимые материалы, применяемые для изготовления стентов (обзор) / М. С. Марчук, И. Н. Мутылина // Вологдинские чтения. – 2010. – № 78. – С. 67-69.

59 Воротынцева, С. А. Обзор материалов и покрытий коронарных стентов: новые технологии и характеристики / С. А. Воротынцева, Е. Г. Обьедков, И. С. Иванов // Актуальные вопросы сердечно-сосудистой хирургии : Сборник научных трудов по материалам Всероссийской научно-практической конференции, Курск, 19 марта 2024 года. – Курск: Курский государственный медицинский университет, 2024. – С. 51-53.

60 Гуревич, Л. М. Исследование структуры и напряженно-деформированного состояния сваренного взрывом пятислойного титано-стального композита после горячей прокатки / Л. М. Гуревич, В. Н. Арисова, В. Н. Трутнев // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2024. – № 6(289). – С. 12-19. – DOI 10.35211/1990-5297-2024-6-289-12-19.

61 Time-dependent morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scale-resolved topography / O. Zinger, K. Anselme, A. Denzer [et al.] // Biomaterials. – 2004. – Vol. 25, No. 14. – P. 2695-2711. – DOI 10.1016/j.biomaterials.2003.09.111.

62 Физиологическая роль хрома, молибдена, ванадия и кремния, их участие в качестве кофакторов ключевых ферментов в нормальной жизнедеятельности человека, а также значение их дефицита и токсических эффектов избытка / С. А. Звягина, Ю. Ю. Карлова, Т. А. Глущенко, В. Г. Симонова // Международный студенческий научный вестник. – 2025. – № 2. – С. 9.

63 Снетков, А. А. Опыт применения индивидуального титанового протеза тела позвонка при замещении пострезекционных дефектов при агрессивных доброкачественных опухолях позвоночника у детей / А. А. Снетков, Р. С. Гамаюнов, И. Д. Ишкиняев // Саркомы костей, мягких тканей и опухоли кожи. – 2025. – Т. 17, № 1. – С. 49-58. – DOI 10.17650/2219-4614-2025-17-1-49-58.

64 Применение постоянного электрического тока для стимуляции остеоинтеграции чрескожных имплантатов / Е. Н. Овчинников, М. В. Стогов, А. А. Еманов [и др.] // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. – 2025. – Т. 19, № 1. – С. 124-129. – DOI 10.24412/2075-4094-2025-1-3-6.

65 Перспективы создания материалов на основе высокоэнтропийных оксидов, карбидов и оксикарбидов, стабильных при высоких температурах / В. Л. Столярова, И. И. Васильева, В. А. Ворожцов, Т. В. Соколова // Успехи химии. – 2025. – Т. 94, № 2. – С. RCR5156. – DOI 10.59761/RCR5156.

66 Калита, В. И. Физика, химия и механика формирования биоактивных поверхностей на имплантатах. Обзор / В. И. Калита, Д. И. Комлев, А. А. Радюк // Перспективные материалы. – 2022. – № 3. – С. 5-23. – DOI 10.30791/1028-978X-2022-3-5-23. – EDN RXLYOI.

67 Использование биоматериалов для регенерации костной ткани в стоматологии: современные подходы / Н. Ю. Ерашев, Д. В. Шаныгина, И. А. Благодатский, А. А. Васильев // Медицина. Социология. Философия. Прикладные исследования. – 2025. – № 2. – С. 46-52.

68 Obtaining hydroxyapatite coatings by mechanochemical interaction / A. A. Mamaeva, A. K. Kenzhegulov, A. V. Panichkin, A. Shah // Комплексное использование минерального сырья. – 2020. – No. 3(314). – P. 76-83. – DOI 10.31643/2020/6445.29.

69 Исследование тонкой структуры детонационных биосовместимых покрытий из гидроксиапатита кальция / А. А. Ситников, В. И. Яковлев, М. Н. Сейдуров, А. А. Попова // Ползуновский альманах. – 2010. – № 1. – С. 167-168.

69 Пичхидзе, С. Я. Повышение адгезии биоактивных композиционных покрытий на основе гидроксиапатита, сформированных электроплазменным напылением / С. Я. Пичхидзе, В. А. Кошуро // Молодежь и XXI век - 2015 : материалы V Международной молодежной научной конференции: в 3-х томах, Курск, 26–27 февраля 2015 года / Ответственный редактор: Горохов А.А.. Том 2. – Курск: Закрытое акционерное общество «Университетская книга», 2015. – С. 82-84.

70 Патент № 2680149 С2 Российская Федерация, МПК А61L 27/32, А61L 27/14, А61L 27/06. Способ получения биоактивного покрытия на основе кремнийзамещенного гидроксиапатита : № 2017121711 : заявл. 20.06.2017 : опубл. 18.02.2019 / А. В. Лясникова, В. Н. Лясников, О. А. Дударева [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (СГТУ имени Гагарина Ю.А.).

71 Использование различных форм гидроксиапатита для создания биоактивного покрытия на пористой титановой основе / Е. А. Богданова, В. М. Скачков, А. Г. Широкова, Н. А. Сабирзянов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – № 10. – С. 133-141. – DOI 10.26456/pcascnp/2018.10.133.

72 Кальцийфосфатные покрытия на титановых имплантатах / И. В. Фадеева, В. И. Калита, А. А. Форысенкова [и др.] // Всероссийская конференция «XXIV Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям» : Сборник тезисов докладов, Санкт-Петербург, 05–09 июня 2023 года. – Санкт-Петербург: ООО "Издательство «ЛЕМА», 2023. – С. 95-96.

73 Биоинтеграционные качества термооксидных покрытий чрескостных стержневых металлофиксаторов при клинических испытаниях / И. В. Родионов, К. Г. Бутовский, В. В. Анников [и др.] // Наукоемкие технологии. – 2008. – Т. 9, № 8. – С. 57-66.

74 Lin L., Wang Q. Microplasma: a new generation of technology for functional nanomaterial synthesis // Plasma Chemistry and Plasma Processing - 2015. - DOI: 10.1007/s11090-015-9640-y

75 Құсайын-Мұрат, Ә. Т. Анализ методов микроплазменного нанесения биосовместимых покрытий и требований к медицинским имплантатам / Ә. Т. Құсайын-Мұрат, Д. Л. Алонцева // Вестник Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева. – 2017. – № 4. – С. 62-67.

76 Биосовместимость и костная интеграция титановых имплантатов различной пористости с кальций-фосфатным покрытием и без покрытия / А. А. Корыткин, Н. Ю. Орлинская, Я. С. Новикова [и др.] // Современные технологии в медицине. – 2021. – Т. 13, № 2. – С. 52-58. – DOI 10.17691/stm2021.13.2.06.

77 Сравнительная характеристика процессов остеоинтеграции имплантатов с кальцийфосфатным покрытием и имплантатов с кальцийфосфатными покрытиями, обогащенными германием / Е. А. Зеличенко, В. В. Гузеев, Я. Б. Ковальская [и др.] // Вестник травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова. – 2017. – № 4. – С. 38-42.

78 Кинетика высвобождения кальция и фосфата с поверхности имплантатов в зависимости от способа нанесения покрытия / Н. А. Кононович, М. В. Стогов, А. В. Попков [и др.] // Медицинская техника. – 2019. – № 3(315). – С. 29-31.

79 Патент № 2766113 С2 Российская Федерация, МПК А61L 27/00, А61L 27/04, А61L 27/06. Ортопедический имплантат, имеющий покрытие из кристаллического фосфата кальция, и способы его получения : № 2018109950 : заявл. 21.03.2018 : опубл. 08.02.2022 / Р. Касинатх, К. Эрнсбергер, С. Васс [и др.] ; заявитель ДЕПУИ СИНТЕЗ ПРОДАКТС, ИНК..

80 Влияние модифицированных покрытий титановых имплантатов на клетки врожденного иммунитета / Н. Г. Плехова, И. М. Ляпун, Е. В. Пустовалов [и др.] // Гены и Клетки. – 2016. – Т. 11, № 3. – С. 87-93.

81 Huzum B, Puha B, Necoara RM, Gheorghevici S, Puha G, Filip A, Sirbu PD, Alexa O. Biocompatibility assessment of biomaterials used in orthopedic devices: An overview (Review). Exp Ther Med. 2021 Nov;22(5):1315. doi: 10.3892/etm.2021.10750.

82 Jackson, C.M., Esnouf, M.P., Winzor, D.J. et al. Defining and measuring biological activity: applying the principles of metrology. Accred Qual Assur 12, P.283–294 (2007). <https://doi.org/10.1007/s00769-006-0254-1>

83 О перспективах получения композиционного материала для ортопедии плазменным методом / К. И. Альмеев, А. Р. Сабилов, А. В. Шафилов, 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.

84 Абаева, Л. Ф. Наночастицы и нанотехнологии сегодня и завтра / Л. Ф. Абаева, В. И. Шумский, Е. Н. Петрицкая, Д. А. Рогаткин, П. Н. Любченко // Альманах клинической медицины. - 2010. - № 22. - С. 10-17.

85 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. – DOI 10.56304/S207956292303034X.

86 Labbani Motlagh A., Bastani S., Hashemi M.M. Investigation of Synergistic Effect of Nano Sized Ag/TiO₂ Particles on Antibacterial, Physical and Mechanical Properties of UV-curable Clear Coatings by Experimental Design // Prog. Org. Coatings, 2014. - Vol. 77. - № 2. - P. 502-511.

87 Slamborova I. et al. New type of protective hybrid and nanocomposite hybrid coatings containing silver and copper with an excellent antibacterial effect especially against MRSA // Mater. Sci. Eng. C., 2013. - Vol. 33. - № 1. - P. 265-273.

88 Chen Y.-H., Hsu C.-C., He J.-L. Antibacterial silver coating on poly (ethylene terephthalate) fabric by using high power impulse magnetron sputtering // Surf. Coatings Technol., 2013. - Vol. 232. - P. 868-875.

89 Zhang X. et al. Magnetron sputtering deposition of Ag/Ag₂O bilayer films for highly efficient color generation on fabrics // Ceram. Int., 2020. -Vol. 46. - № 9. - P. 13342-13349.

90 Zhang D. et al. Antibacterial cotton fabric grafted with silver nanoparticles and its excellent laundering durability // Carbohydr. Polym., 2013. -Vol. 92. - № 2. - P. 2088-2094.

91 Abdelghany T.M., Al-Rajhi A.M.H., Al Abboud M.A., Alawlaqi M.M., Magdah A.G., Helmy E.A.M., Mabrouk A.S. Recent Advances in Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications: About Future Directions. A Review // BioNanoScience. 2018. Vol. 8. Pp. 5-16. DOI: 10.1007/s12668-017-0413-3

92 Николаенко Г.Р., Кулевцов Г.Н., Степин С.Н., Шестов А.В. О применении наночастиц серебра в качестве бактерицидного агента в производстве кож специального назначения// Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 8. С. 86-88.

93 Тимошина Ю.А. Получение антибактериальных текстильных материалов методом нанесения наночастиц серебра в условиях плазмы высокочастотного индукционного разряда пониженного давления /Ю.А. Тимошина, Е.А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. - No2. - С. 106-108.

94 Zhang X., Sun H., Tan S., Gao J., FuY., Liu Z. Hydrothermal synthesis of Ag nanoparticles on the nanocellulose and their antibacterial study // Inorganic Chemistry Communications. 2019. Vol. 100. Pp. 44-50. DOI: 10.1016/j.inoche.2018.12.012

95 Коллоидное серебро в производстве кожи специального назначения /Николаенко Г.Р.//Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 4. С. 80-85.

96 Zain N.M., Stapley A.G.F., Shama G. Green synthesis of silver and copper nanoparticles using ascorbic acid and chitosan for antimicrobial applications. // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 112. Pp. 195-202. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.05.081

97 Особенности синтеза наночастиц серебра /Тарасюк Е.В., Коляда Л.Г., Кутасеевич П.С.//Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. 2021. Т. 12. № 1. С. 130-132.

98 N. Mat Zain, A.G.F. Stapley, G. Shama, Green synthesis of silver and copper nanoparticles using ascorbic acid and chitosan for antimicrobial applications, Carbohydrate Polymers, V. 112, 2014, P. 195-202

99 Рентгеноэлектронное исследование поверхности нанодисперсного серебра, полученного химическим восстановлением и конденсацией испаренного металла /Юдин А.Л., Звиденцова Н.С., Швайко И.Л., Дурягина Е.С.// Вестник Кемеровского государственного университета. 2015. № 2-5 (62). С. 132-137.

100 Синтез наночастиц серебра в стеклах методом ионной имплантации и исследование их оптических свойств/ Попок В.Н., Степанов А.Л., Оджаев В.Б.// Журнал прикладной спектроскопии. 2005. Т. 72. № 2. С. 218-223.

101 Разработка целлюлозных материалов с антимикробными свойствами на основе наночастиц меди /Таусарова Б.Р., Шаихова Ж.Е., Егеубаева С.С., Калимолдина Л.М. // Новости науки Казахстана. 2020. № 3 (145). С. 64-71.

102 Исследование антимикробных свойств конопляных материалов, модифицированных наночастицами меди /Таусарова Б.Р., Шарипбек А.М.// Вестник Алматинского технологического университета. 2020. № 3/1. С. 5-9.

103 Оценка эффективности антимикробного действия низкоинтенсивного лазерного излучения, наночастиц меди и их сочетанного применения в эксперименте *in vitro*/ Алипов В.В., Добрейкин Е.А., Урусова А.И., Беляев П.А.// Вестник экспериментальной и клинической хирургии. 2013. Т. 6. № 2. С. 222-226.

104 Рахметова, А. А. Ранозаживляющие свойства наночастиц меди в зависимости от их физико-химических характеристик / А. А. Рахметова, Т. П. Алексеева, О. А. Богославская. –Текст : непосредственный // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 3–4. – С. 62–67.

105 Антибактериальные неорганические агенты: эффективность использования многокомпонентных систем / А.А. Мелешко, А.Г. Афиногенова, Г.Е. Афиногенов, А.А. Спиридонова, В.П. Толстой Инфекция и иммунитет. – 2020. – Т.10. №4 – С. 639 - 654

106 Зависимость антимикробной активности наночастиц серебра от условий их получения /Ерохина Е.В., Дымникова Н.С.//В сборнике: Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (Инновации-2018). Сборник материалов Международной научно-технической конференции. 2018. С. 103-106.

107 Donaldson, K. Nanotoxicity: challenging the myth of nano-specific toxicity / K.Donaldson, C. A. Poland // Current Opinion in Biotechnology. – 2013. – No 24. – p. 724–734.

108 Зависимость антимикробной активности нанодисперсий оксида цинка от формы и размера частиц/ Мазитова Г.Т., Киенская К.И., Буторова И.А.//Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 6. С. 823-827.

109 Стабилизированные наночастицы диоксида титана: получение, физико-химические, фотокаталитические и антимикробные свойства/ Сафьянова Л. В., Тимаева О. И., Кузьмичева Г. М., Лобанова Н. А., Чумаков Р. Г., Храмов Е. В., Терехова Р. П., Садовская Н. В.// Российские нанотехнологии. 2019; 14: С.19-30

110 Влияние наноматериалов на экологию / Капитанова И.Р.// В сборнике: Техника и технология современных производств. Сборник статей III Всероссийской научно-практической конференции. Под научной редакцией В.А. Скрыбина, А.Е. Зверовщикова. Пенза, 2022. С. 48-51.

111 Биологически активные синтетические органические красители/ Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Ручкина А.Г., Станкевич Г.С.// Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. № 1. С. 4-33.

112 Разработка методов исследования и прогнозирования свойств гибких элементов печатной электроники/Баранова Е.В., Лисиенкова Л.Н., Кондратов А.П.//В сборнике: Технологии и материалы для экстремальных условий. материалы XIV Всероссийской научной конференции. 2019. С. 253-259.

113 Зелёный текстиль. Кричевский Г.Е. // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). 2019. № 11. С. 157-166.

114 Антимикробная активность текстильных материалов окрашенных кислотными азокрасителями /Хазанов Г.И., Апарушкина М.А. // В сборнике: Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности. Материалы докладов международной научно-технической конференции. Витебский государственный технологический университет. 2014. С. 333

115 Новые биоцидные азокрасители для текстильных материалов: синтез и исследование свойств/ Агапов Г.А., Кобраков К.И.// В книге: Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. Тезисы докладов IV

Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, посвящённой 80-летию со дня рождения П.Д. Саркисова. В 2-х томах. 2012. С. 208-210.

116 Дмитриева М. Б., Линник М. А. Комплексная диагностика биоповреждений и нетрадиционные способы защиты целлюлозосодержащих материалов//Сб. материалов VI Международной научно-практической конференции 20-22 октября 2009 г. «Сохранность и доступность культурных и исторических памятников. Современные подходы». Санкт-Петербург, 2010. С 273-283

117 Дубление кожи /Мырзахметова А.Б., Нурмагамбетов Д.Н., Нурлыбаев И.Н.// В сборнике: Проблемы и перспективы разработки инновационных технологий. Сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции. 2018. С. 48-50.

118 Запрометов М.Н. Фенольные соединения и их роль в жизни растения: 56-е Тимирязевское чтение М.: Наука, 1996. — 45 с.

119 Патент № 2153349 Лечебно-профилактическое средство, обладающее ранозаживляющим и антимикробным действием / Башура А.Г., Глушко С.Н. заяв. 02.06.1999 опубл. 27.07.2000

120 Патент № 2363158 Биоцидный состав для пропитки салфеток / Бородкина Т.В., Баканишвили А.Е. заяв. 20.03.2008 опубл. 10.08.2009

121 Патент № 9739 Многослойный лечебный материал на текстильной основе / Олтаржевская Н.Д. заяв. 28.09.1998, опубл. 14.02.1999

122 Sogias I.A., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. Why is chitosan mucoadhesive? *Biomacromolecules*, 9, P.1837—1842 (2008)

123 Патент № 2254795 Материал для вкладной стельки обуви и способ его получения / Бороздин С.В., Труовцев Н.Н., Борисенко З.В., Сизова Е.И. заяв.09.07.2004 опубл. 27.06.2005

124 Патент № 2403069 Медицинские устройства, покрытые быстро растворяющимся биосовместимым покрытием / Дорнис Михель, Ларсен К.К., Андерсен Т. заявл. 21.07.2005 опубл.10.11.2010

125 Патент № 2166270 Способ получения материала для стелек обуви и материал для стелек обуви / Живетин В.В., Козлов С.Н., Репина Н.С., Романенко Н.Ф., Савичева Н.С., Сорокина Т.Б. Патентообладатель(и):

126 Патент № 2015233 Антимикробный целлюлозный волокнистый материал / Юмашев Н.В., Живетин В.В., Васина А.Ф., Орлик И.Б., Панов В.П. заяв. 25.04.1991, опубл. 30.04.1992.

127 Способ обработки синтетических текстильных имплантируемых медицинских изделий, контактирующих с кровью /Бокерия Л.А., Новикова С.П., Лосева С.В., Шустрова О.В. //Патент на изобретение RU 2462273 С1, 27.09.2012. Заявка № 2011119527/15 от 16.05.2011.

128 Применение хитозана для придания антимикробной активности текстильным материалам /Калугина Д.С., Захарова В.А., Кильдеева Н.Р.//Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 1. С. 50-65.

129 Сорбционные свойства композиционных материалов на основе хитозана и нанофибрилл хитина / Дресвянина Е.Н., Гребенников С.Ф., Смотрина Т.В., Юдин В.Е. // В сборнике: Научные исследования и разработки в области дизайна и технологий. Материалы Всероссийской научно-практической конференции. 2019. С. 121-123.

130 Справочник Видаль 2022. Лекарственные препараты в России Редактор: Толмачева Е. А. Издательство: Видаль Рус, 2022 г.

131 Сравнение антибактериального действия различных препаратов на хлопчатобумажной ткани /Равилова А.Ф., Антонова М.В., Красина И.В.// Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. № 20. С. 74-76.

132 Седов А.В., Гончаров С.Ф., Онищенко Г.Г., Трегуб Т.И., Жилиев Е.Г. Антимикробные материалы в профилактике инфекционных болезней. - М.: ВЦМК «Защита», 1998. С. 200

133 Патент № 54774 Антимикробный нетканый материал для перевязочных средств / Заметта Б.В. , Пузанова Н.В., Кучкова Е.И., Фокина Н.А., Засенко Н.В.,и др. заяв. 20.12.2004, опубл.27.07.2006.

134 Патент № 2178029 Состав для придания антимикробных свойств текстильным материалам / Мишаков В.Ю., Бузов В.О., Замета В.Б., Гончаров С.Ф., Седов А.В., Тонких И.А. заяв. 21.07.2000 опубл. 10.01.2002

135 Перспективы комплексного применения низкотемпературной плазмы в технологии растительного дубления кож /Вознесенский Э.Ф., Абдуллин И.Ш., Хайруллин А.К.// Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 21. С. 33-35.

136 Кулевцов, Г.Н. Повышение эффективности использования сырья, полуфабриката, отходов и вспомогательных материалов кожевенного производства с применением низкотемпературной плазмы / Г.Н. Кулевцов, Л.Р. Джанбекова, И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.В. Красина, Э.Ф. Вознесенский. Казань: Изд-во Казан.гос. технол. ун-та, 2008. – 260 с

137 Gaidau, C.; Nicolescu, M.D.; Vladkova, T.G.; Surdu, L.; Barbu, I.; Dineff, P. Research on cold plasma treatment of leather and fur based materials as ecological alternative.// Industria Textila 2017, 68, 350.

138 Влияние низкотемпературной плазмы на гигроскопические свойства тканей/Гайнутдинов Р.Ф., Гайсин А.Ф.//Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. № 2. С. 68-69.

139 Влияние потока низкотемпературной плазмы на гигроскопические свойства текстильных материалов из натуральных волокон/Абдуллин И.Ш., Кудинов В.В., Хамматова В.В.//Перспективные материалы. 2007. № 2. С. 65-68.

140 Гидрофилизация поверхности тканей на основе волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена с помощью плазменной обработки /Сергеева Е.А., Букина Ю.А., Ершов И.П. //Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 17. С. 110-112.

141 You, X.; Gou, L.; Tong, X. Improvement in surface hydrophilicity and resistance to deformation of natural leather through O₂/H₂O low-temperature plasma treatment. Appl. Surf. Sci. 2016, 360, 398–402.

142 Choi, J.H.; Lee, E.S.; Baik, H.K.; Lee, S.-J.; Song, K.M.; Hwang, M.K.; Huh, C.S. Surface modification of natural leather using low-pressure parallel plate plasma. *Surf. Coatings Technol.* 2003, 171, 257–263

143 Кулевцов Г.Н. Влияние плазменной модификации на создание гидрофобной поверхности кожи / Г.Н.Кулевцов, Г.Р.Николаенко, Р.Р.Мингалиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012.– №14. – С.48-50.

144 Кулевцов Г.Н. «Холодная» плазма и наноматериалы как перспективный метод повышения гигиенических свойств кож специального назначения для работников нефтегазового комплекса / Г.Н.Кулевцов, С.Н.Степин, Г.Р.Николаенко, Е.Н.Семенова, А.В.Шестов, Р.Р.Мингалиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. - №5. – С.59-62.

145 Исследование влияния применения плазменной обработки для гидрофобизации кож специального назначения /Николаенко Г.Р.// Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 3. С. 55-59.

146 Вознесенский, Э.Ф. Структурные изменения кожевенных материалов под воздействием высокочастотной плазмы пониженного давления / Э.Ф. Вознесенский, А.Ф. Дресвянников, И.В. Красина, Г.Н. Кулевцов // Вестник Казанского технологического университета. – 2005, № 2, Ч. 2. – С. 265–269.

147 Абдуллин, И.Ш. Особенности наноструктуры кожевенного материала, полученного с применением высокочастотной плазменной обработки / И.Ш. Абдуллин, Э.Ф. Вознесенский, И.В. Красина, Г.Н. Кулевцов, Л.Р. Джанбекова // Нанотехника. – 2008. – № 4. – С. 75–78.

148 Джанбекова, Л.Р. Исследование влияния плазменной модификации на изменение структуры валяльно-войлочных материалов методом ЯМР-релаксометрии /Л.Р. Джанбекова, П.П. Суханов, Э.Ф. Вознесенский, И.Ш. Абдуллин, А.Ф. Дресвянников // Вестник Казанского технологического университета. – 2009, № 4. – С. 72–75.

149 Абдуллин, И.Ш. Влияние ВЧ плазменной модификации сырья на микроструктуру кож хром-таннидного дубления / И.Ш. Абдуллин, Э.Ф.

Вознесенский, Е.О. Кормакова, А.В. Прохорова // Новые технологии и материалы легкой промышленности. – Казань. – 2013. – С. 74–80

150 Влияние комплексного воздействия высокочастотной плазмы и бактерицидных препаратов на микробиологическое состояние меховых полуфабрикатов/ Фукина О.В., Махоткина Л.Ю. //Дизайн и технологии. 2015. № 45 (87). С. 68-72.

151 Изучение влияния комплексного воздействия высокочастотной плазмы пониженного давления и бактерицидных препаратов на антимикробную активность меховых полуфабрикатов/ Фукина О.В., Жихарев А.П., Абдуллин И.Ш.// Дизайн и технологии. 2010. № 15 (57). С. 86-89.

152 Влияние наночастиц серебра на бактерицидные и сорбционные характеристики мехового полуфабриката из овчины /Абдуллин И.Ш., Гребенщикова М.М., Бакшаева Е.С. Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 13. С. 72-74.

153 Koizhaiganova M, Yaşa I, Gülümser G (2015) Assessment of antibacterial activity of lining leather treated with silver doped hydroxyapatite. *Int Biodeterior Biodegrad* 105:262–267.

154 Исследования бактерицидного действия плазмы высокочастотного емкостного и барьерного разрядов на микроорганизмы Ажаронков В.В., Кратько Л.Е., Некрашевич Я.И., Филатова И.И., Мельникова Л.А., Дудчик Н.В., Янецкая С.А., Болога М.К. *Инженерно-физический журнал*. 2009. Т. 82. № 3. С. 425-433.

155 Исследование влияния газовой плазмы на бактерицидные эффекты природных ВМС/ Гребенщикова М.М., Джанбекова А.В., Лиганов А.А.//В сборнике: Технические науки в мире: от теории к практике. сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. 2016. С. 65-70.

156 В.В. Кудинов, Г.В. Бобров. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. – М.: Металлургия, 1992. - 432с.

157 Arkas, M.; Kythreoti, G.; Favvas, E.P.; Giannakopoulos, K., Mouti, N.; Arvanitopoulou, M., Athanasiou, A.; Douloudi, M.; Nikoli, E.; Vardavoulas, M.; et al.

Hydrophilic Antimicrobial Coatings for Medical Leathers from Silica-Dendritic Polymer-Silver Nanoparticle Composite Xerogels. *Textiles* 2022, 2, 464–485. <https://doi.org/10.3390/textiles2030026>

158 Пат. RU 2682577 Российская Федерация, МПК D06M11/83 Способ меднения лавсановых нитей с неструктурирующей активацией поверхности /Алексеева А. В., Ананьев Е. М., Андрух О. Н. Правообладатель: mezhregionalnoe obshchestvennoe uchrezhdenie inst inzhenernoj fiziki No 2018119910, завл.30.05.2018, опубл. 19.03.2019

159 Пат. 2171858 Российская Федерация, МПК 7 C23C16/16, C23C18/00, C23C18/16, C23C18/18, C23C18/30, C23C18/34, D06M11/83. Химическая газофазная металлизация тканей и нетканых материалов / Уэльский А.А., Сыркин В.Г., Гребенников А.В., Чернышев Е.А.; заявитель и патентообладатель Гос. науч.-исслед. ин-т химии и технол. элементоорганических соединений.- No 99127611/04; заявл. 23.12.1999; опубл. 10.08.2001.

160 Пат. 2104328 США МПК D01F6/90, C23C18/31, C08L77/10 Способ безэлектролизного нанесения металлического покрытия на поверхность изделия из ароматического полиамида и изделие из ароматического полиамида с металлическим покрытием / Роберт Рей Берч (младший)[US], Ричард Гоулд[US], Кью-Сеунг Ли[US], Брайан Росс Филлипс[US] Правообладатель Е.И.Дюпон де Немур энд Компани (US) заявл. 25.03.1992; опубл. 10.02.1998

161 Пат. 2064983 Российская Федерация, МПК6 D03D15/00, D03D15/12. Металлизированная ткань для верха теплозащитного и теплоотражательного костюма / Исаева Е.А.; Гусейнов Э.Ф.; Донченко М.К.; Колосов В.Д.; Куприкова И.В.; Куцын П.В.; Куприянова Е.А.; Козлов И.Л.; заявитель и патентообладатель Науч.-исслед. ин-т шелковой пром-ти.- No 92000906/12; заявл. 15.10.1992; опубл. 10.08.1996.

162 Металлизация углепластиков гальваническим способом /Попова С.С., Распопова Г.А., Борисова Н.В., Сладков О.М., Артеменко А.А.// Пластические массы. 2007. № 3. С. 27-29.

163 Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. - М. Радио и связь; 1982. - 72 с., ил.

164 Рентгенографические исследования влияния структурно-фазовых характеристик на трибологическое поведение упрочняющих покрытий на основе молибдена и вольфрама / В. М. Авдюхина, М. М. Хрущов, Д. А. Суляндзига, И. С. Левин // Кристаллография. – 2023. – Т. 68, № 3. – С. 455-464. – DOI 10.31857/S0023476123700170.

165 Хрущов, М. М. Методика рентгендифракционного исследования структурно-фазового состояния покрытий с нанокompозитной структурой и ее применение для изучения твердых углеродных покрытий, легированных металлами / М. М. Хрущов, В. М. Авдюхина, И. С. Левин // Вакуумная техника и технология. – 2019. – Т. 29, № 4. – С. 26-29.

166 Влияния добавки гафния на фазовый состав и свойства деформированного биосовместимого сплава / С. В. Гриб, Д. С. Рябова, Д. Е. Винокуров [и др.] // Уральская школа молодых металловедов = Ural School for Young Metal Scientists : Сборник статей XXII Международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов - молодых ученых, Екатеринбург, 23–27 октября 2023 года. – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 2023. – С. 157-161.

167 Gonsalves H., Attjioui M., Ferreira A.P., Dockal E.R. Synthesis, Characterization and Biological Activities of Biopolymeric Schiff Bases Prepared with Chitosan and Salicylaldehydes and Their Pd(II) and Pt(II) Complexes // Molecules.- 2017.- V.22, №11.- P.1987-1996.

168 Мехдиева, Л. А. Биологически активные азометины и их применение / Л. А. Мехдиева, П. Ш. Мамедова, Э. Р. Бабаев // Башкирский химический журнал. – 2024. – Т. 31, № 2. – С. 72-80. – DOI 10.17122/bcj-2024-2-72-80.

169 О молекулярном механизме биоактивности рутина / Р. С. Насибуллин, С. И. Усманова, М. С. Сетченков [и др.] // Химическая физика и мезоскопия. – 2008. – Т. 10, № 2. – С. 228-231.

170 Determination of the biological activity of methylxanthine derivatives using computer-aided prediction / V. I. Korniyenko, N. N. Seredinskaya, S. M. Musozoda [et al.] // Наука и инновация. – 2020. – No. 1. – P. 85-92.

171 Перевертов, В. П. Классификации наноматериалов для традиционных и аддитивных технологий в системе транспортного машиностроения / В. П. Перевертов, Н. А. Кузин, Н. К. Юрков // Надежность и качество сложных систем. – 2022. – № 2(38). – С. 70-77. – DOI 10.21685/2307-4205-2022-2-8.

172 Исследование коррозионной стойкости ионно-плазменных покрытий для защиты интерметаллидного титанового сплава / В. В. Антипов, Д. С. Горлов, Д. В. Чесноков [и др.] // Труды ВИАМ. – 2023. – № 6(124). – С. 105-114. – DOI 10.18577/2307-6046-2023-0-6-105-114.

173 Кувырченкова, Т. В. К вопросу международной оценки безопасности нанотехнологий / Т. В. Кувырченкова, С. П. Жданов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Право. – 2023. – № 4(76). – С. 83-91. – DOI 10.26456/vtpravo/2023.4.083.

174 Ярьсько, С. И. Перспективы лазерной постобработки керамических покрытий / С. И. Ярьсько, И. А. Антошин // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2024. – Т. 26, № 4-2(120). – С. 281-288. – DOI 10.37313/1990-5378-2024-26-4(2)-281-288.

175 Корюхин, В. Л. Исследование и разработка рекомендаций по совершенствованию технологии изготовления и подготовки к эксплуатации твердосплавного режущего инструмента / В. Л. Корюхин, С. А. Шиляев, А. В. Щенятский // Вестник ИжГТУ имени М.Т. Калашникова. – 2024. – Т. 27, № 4. – С. 90-100. – DOI 10.22213/2413-1172-2024-4-90-100.

176 Нанесение покрытий из карбидосталей на стальную основу методом плазменного напыления / В. К. Нарва, Ж. В. Еремеева, В. В. Гомжин, Н. И. Волгина // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2023. – Т. 13, № 3. – С. 61-73. – DOI 10.21869/2223-1528-2023-13-3-61-73.

177 Кабалдин, Ю. Г. Разработка состава и структуры наноструктурных покрытий для режущего инструмента на основе квантово-механического моделирования / Ю. Г. Кабалдин, А. А. Башков, С. В. Иванов // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2024. – № 10(775). – С. 44-53.

178 Хамин, О. Н. Сравнительный анализ упрочняющих ионно-плазменных покрытий лезвийного твердосплавного инструмента для обработки высокопрочных титановых сплавов / О. Н. Хамин, С. Б. Евманов // Современные материалы, техника и технологии. – 2021. – № 5(38). – С. 25-31.

179 Смоланов, Н. А. Микротвердость тонких пленок, полученных ионно-плазменным осаждением / Н. А. Смоланов, Н. А. Панькин, О. Ф. Четвертакова // Материаловедение. – 2009. – № 11. – С. 30-35.

180 Гуревич, Л. М. Технология получения порошковых композиционных материалов / Л. М. Гуревич, А. Ф. Трудов, В. Н. Арисова ; Волгоградский государственный технический университет. – Волгоград : Волгоградский государственный технический университет, 2022. – 96 с. – ISBN 978-5-9948-4312-3.

181 Овчинников, В. В. Технология формирования, структура и свойства функциональных покрытий : Учебник / В. В. Овчинников, М. А. Гуреева. – Москва : Ай Пи Ар Медиа, 2024. – 273 с. – ISBN 978-5-4497-2963-7.

182 Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности / Под ред. В. И. Сергиенко. — М.: Наука, 2006. — 490 с

183 Hanawa T. Biocompatibility of titanium from the viewpoint of its surface. Sci Technol Adv Mater. 2022 Aug 15;23(1):457-472. doi: 10.1080/14686996.2022.2106156. PMID: 35990790; PMCID: PMC9389932.

184 Brunette DM, Tenvall P, Textor M, et al. Titanium in medicine. Berlin: Springer; 2001. DOI: 10.1007/978-3-642-56486-4

185 Mahmoud Z. Ibrahim, Ahmed A.D. Sarhan, Farazila Yusuf, M. Hamdi, Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants – A review article, Journal of Alloys and

Compounds, Volume 714, 2017, Pages 636-667, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.231>.

186 Naiming Lin, Xiaobo Huang, Xiangyu Zhang, Ailan Fan, Lin Qin, Bin Tang, In vitro assessments on bacterial adhesion and corrosion performance of TiN coating on Ti6Al4V titanium alloy synthesized by multi-arc ion plating, Applied Surface Science, Volume 258, Issue 18, 2012, Pages 7047-7051, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.163>.

187 Mahdis Noori, Masoud Atapour, Fakhreddin Ashrafizadeh, Hassan Elmkhah, Giovanna Gautier di Confiengo, Sara Ferraris, Sergio Perero, Marilena Cardu, Silvia Spriano, Nanostructured multilayer CAE-PVD coatings based on transition metal nitrides on Ti6Al4V alloy for biomedical applications, Ceramics International, Volume 49, Issue 14, Part A, 2023, Pages 23367-23382, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.169>.

188 J. An, Q.Y. Zhang, Structure, morphology and nanoindentation behavior of multilayered TiN/TaN coatings, Surface and Coatings Technology, Volume 200, Issue 7, 2005, Pages 2451-2458, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.204>.

189 Sunil Kumar, Saikat Ranjan Maity, Lokeswar Patnaik, Effect of tribological process parameters on the wear and frictional behaviour of Cr-(CrN/TiN) composite coating: An experimental and analytical study, Ceramics International, Volume 47, Issue 11, 2021, Pages 16018-16028, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.176>.

190 Chen-En Tsai, James Hung, Youxin Hu, Da-Yung Wang, Robert M. Pilliar, Rizhi Wang, Improving fretting corrosion resistance of CoCrMo alloy with TiSiN and ZrN coatings for orthopedic applications, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Volume 114, 2021, 104233, ISSN 1751-6161, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104233>.

191 Sharif Jannat, Hamed Rashtchi, Masoud Atapour, Mohammad Ali Golozar, Hassan Elmkhah, Mohammad Zhiani, Preparation and performance of nanometric Ti/TiN multi-layer physical vapor deposited coating on 316L stainless steel as bipolar plate for

proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Volume 435, 2019, 226818, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226818>.

192 Structure and properties of the Al–Ti–Cu system diffusion coatings / V. G. Shmorgun, O. V. Slautin, V. P. Kulevich, R. E. Novikov // *Metallurgist*. – 2025. – Vol. 68, No. 9. – P. 1345-1352. – DOI 10.1007/s11015-024-01846-8.

193 Yemurai Vengesa, Arash Fattah-alhosseini, Hassan Elmkhah, Omid Imantalab, Mohsen K. Keshavarz, Investigation of corrosion and tribological characteristics of annealed CrN/CrAlN coatings deposited by CAE-PVD, *Ceramics International*, Volume 49, Issue 2, 2023, Pages 3016-3029, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.286>.

194 D. Arias, A. Devia, J. Velez, Study of TiN/ZrN/TiN/ZrN multilayers coatings grown by cathodic arc technique, *Surface and Coatings Technology*, Volume 204, Issues 18–19, 2010, Pages 2999-3003, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.033>.

195 Sanders, David & Anders, André. (2000). Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium. *Surface and Coatings Technology*. 133-134. 78-90. 10.1016/S0257-8972(00)00879-3.

196 Mohsen Soleimani, Arash Fattah-alhosseini, Hassan Elmkhah, Kazem Babaei, Omid Imantalab, A comparison of tribological and corrosion behavior of PVD-deposited CrN/CrAlN and CrCN/CrAlCN nanostructured coatings, *Ceramics International*, Volume 49, Issue 3, 2023, Pages 5029-5041, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.016>.

197 R. Bahi, C. Nouveau, N.E. Beliardouh, C.E. Ramoul, S. Meddah, O. Ghelloudj, Surface performances of Ti-6Al-4V substrates coated PVD multilayered films in biological environments, *Surface and Coatings Technology*, Volume 385, 2020, 125412, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125412>.

198 Liu Chenglong, Yang Dazhi, Lin Guoqiang, Qi Min, Corrosion resistance and hemocompatibility of multilayered Ti/TiN-coated surgical AISI 316L stainless steel, *Materials Letters*, Volume 59, Issues 29–30, 2005, Pages 3813-3819, ISSN 0167-577X, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.058>.

199 Wang Yanfeng, Li Zhengxian, Wang Haonan, Du Jihong, Zhang Changwei, Effect of Multilayered Structure on Properties of Ti/TiN Coating, Rare Metal Materials and Engineering, Volume 46, Issue 5, 2017, Pages 1219-1224, ISSN 1875-5372, [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(17\)30140-6](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(17)30140-6).

200 R. R. Vaishaka, A. C. Hegde, «Electrofabrication of nanostructured multilayer coatings for better corrosion protection», Наносистемы: физика, химия, математика, 4:3 (2013), 409–416.

201 M. Sh. Migranov, M. A. Volosova, S. R. Shekhtman, N. A. Suhova, A. M. Migranov, A. S. Gusev Tribotechnical characteristics of nanostructured multilayer composite coatings on tools for machining heat-resistant alloys Letters on Materials 13 (1), 2023 pp. 73-78.

202 Верещака, А. А. Влияние толщины нанослоев на эксплуатационные свойства многослойно-композиционных наноструктурированных модифицирующих покрытий для металлорежущего инструмента / А. А. Верещака, Ю. И. Бубликов, Д. Н. Лыткин // Металлообработка. – 2018. – № 6(108). – С. 2-6. – DOI 10.25960/МО.2018.6.2.

203 Патент № 2710828 С1 Российская Федерация, МПК В22F 3/08, С22С 1/05, С22С 29/14. Способ получения композиционных материалов из стали и смесей порошков никеля и борида вольфрама : № 2019122448 : заявл. 17.07.2019 : опубл. 14.01.2020 / Л. М. Гуревич, С. П. Писарев, В. Д. Рогозин [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный технический университет" (ВолГТУ).

204 Патент № 2712156 С1 Российская Федерация, МПК В23К 20/08. Способ получения износостойких покрытий на поверхностях пластин из алюминиевого сплава и меди : № 2019121063 : заявл. 03.07.2019 : опубл. 24.01.2020 / Л. М. Гуревич, В. Г. Шморгун, С. П. Писарев [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный технический университет" (ВолГТУ).

205 Gurevich, L. The effect of soft interlayers on the behavior of a four-layer titanium-steel composite at high temperatures / L. Gurevich, D. Pronichev, R. Novikov // *Solid State Phenomena*. – 2018. – Vol. 284. – P. 152-157. – DOI 10.4028/www.scientific.net/SSP.284.152.

206 Гуревич, Л. М. Моделирование процесса формирования структуры слоистых металло-интерметаллидных композитов при взаимодействии расплава алюминия с никелем / Л. М. Гуревич, В. Г. Шморгун, А. И. Богданов // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. – 2017. – № 6(201). – С. 7-12.

207 M.F. Maitz, Applications of synthetic polymers in clinical medicine, *Biosurface and Biotribology*, Volume 1, Issue 3, 2015, Pages 161-176, ISSN 2405-4518, <https://doi.org/10.1016/j.bsbt.2015.08.002>.

208 Bouznit, Yazid & Beggah, Yamina & Ynineb, Fayssal. (2012). Sprayed lanthanum doped Zinc oxide thin films. *Appl. Surf. Sci.* 258, 2967-2971. *Applied Surface Science*. 258. 2967-2971. 10.1016/j.apsusc.2011.11.019.

209 Vishnu Shankar Dhandapani, Ramesh Subbiah, Elangovan Thangavel, Madhankumar Arumugam, Kwideok Park, Zuhair M. Gasem, Veeravazhuthi Veeraragavan, Dae-Eun Kim, Tribological properties, corrosion resistance and biocompatibility of magnetron sputtered titanium-amorphous carbon coatings, *Applied Surface Science*, Volume 371, 2016, Pages 262-274, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.194>.

210 Kiryukhantsev-Korneev, P.V., Sheveyko, A.N., Lemesheva, M. et al. Investigation of Si–B–C–N coatings produced by ion sputtering of SiBC target. *Prot Met Phys Chem Surf* 53, 873–878 (2017). <https://doi.org/10.1134/S2070205117050094>

211 Łatka, Leszek & Pawlowski, Lech & Winnicki, M. & Sokołowski, Paweł & Malachowska, Aleksandra & Stefan, Kozerski. (2020). Review of Functionally Graded Thermal Sprayed Coatings. *Applied Sciences*. 10. 10.3390/app10155153.

212 W.B. Choi, L. Li, V. Luzin, R. Neiser, T. Gnäupel-Herold, H.J. Prask, S. Sampath, A. Gouldstone, Integrated characterization of cold sprayed aluminum coatings,

Acta Materialia, Volume 55, Issue 3, 2007, Pages 857-866, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.09.006>

213 Леванцевич, М. А. Методические основы оценки защитных свойств покрытий, взаимодействующих с горячим металлом / М. А. Леванцевич, Н. Н. Максимченко, А. В. Толстой // Актуальные вопросы машиноведения. – 2012. – Т. 1. – С. 424-426.

214 Радионова, Л. В. Преимущества и недостатки способа горячего оцинкования стальной полосы. Проблемы цинкования / Л. В. Радионова, Ю. М. Субботина // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2013. – Т. 1, № 2. – С. 3-9.

215 Соболева, Н. Н. Финишная фрикционная обработка NiCrBSi покрытий, сформированных лазерной наплавкой / Н. Н. Соболева, А. В. Макаров, И. Ю. Малыгина // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тезисы докладов в пяти томах, Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 года / Уральское отделение Российской академии наук. Том 2b. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016. – С. 103.

216 Антифрикционные покрытия на основе сплава Zn-Al, полученные методом центробежной индукционной наплавки / Д. В. Орда, А. И. Комаров, М. А. Белоцерковский [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : В 2 книгах. – Минск : Государственное научное учреждение «Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси», 2024. – С. 153-165.

217 Минаева, О. А. Особенности методов формирования многослойных наноструктур для микро- и наноэлектроники / О. А. Минаева, С. И. Аневский, Д. С. Муравьев // Оптические технологии, материалы и системы (Оптотех - 2024) : Международная научно-техническая конференция, Москва, 02–08 декабря 2024 года. – Москва: МИРЭА - Российский технологический университет, 2024. – С. 656-660.

218 Процко, В. Ю. Особенности высокоскоростного газопламенного напыления поверхности / В. Ю. Процко // Исследования и разработки в области машиностроения, энергетики и управления : Материалы XXIII Международной

научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 2 частях, Гомель, 27–28 апреля 2023 года. – Гомель: Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого, 2023. – С. 66-69.

219 Высокоскоростное газопламенное и детонационное напыление порошков алюминидов железа, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, Т. Л. Талако [и др.] // Порошковая металлургия : Республиканский межведомственный сборник научных трудов. 75 лет Национальной академии наук Беларуси / Национальная академия наук Беларуси, Белорусский государственный научно-производственный концерн порошковой металлургии, Государственное научное учреждение "Институт порошковой металлургии"; главный редактор П.А. Витязь. Том Выпуск 26. – Минск : Национальная академия наук Беларуси, 2003. – С. 135-141.

220 Исследования свойств жаропрочных никелевых покрытий для защиты от питтинговой сульфидно-окислительной коррозии при высокоскоростном газопламенном напылении / С. Г. Паршин, М. А. Ковалев, О. В. Толочко [и др.] // Сварка и диагностика. – 2023. – № 3. – С. 20-26. – DOI 10.52177/2071-5234_2023_03_20.

221 Высокоскоростное газопламенное напыление как инновационный способ восстановления изношенных деталей машин / Ю. А. Кузнецов, А. В. Добычин, Д. Д. Яковлев [и др.] // Профессия инженер : Сборник статей XIII Всероссийской молодежной научно-практической конференции, посвященной 80-летию Победы в Великой отечественной войне, Орел, 17 апреля 2025 года. – Орел: Закрытое акционерное общество «Университетская книга», 2025. – С. 219-223.

222 Управление технологическими параметрами детонационного напыления для получения покрытий на основе диоксида титана с заданными смачивающими свойствами / В. В. Сирота, С. Е. Савотченко, В. В. Строкова [и др.] // Коллоидный журнал. – 2024. – Т. 86, № 5. – С. 655-666. – DOI 10.31857/S0023291224050117.

223 Utilizing detonation spraying in the process of fortifying components within power plant technology / M. Maulet, B. K. Rakhadilov, W. Wieleba, Zh. B. Sagdoldina

// Bulletin of Shakarim University. Technical Sciences. – 2024. – No. 1(13). – P. 347-352. – DOI 10.53360/2788-7995-2024-1(13)-43.

224 Злоцкий, С. В. Твердость ионно-плазменных покрытий, сформированных при переменной плотности плазменных потоков / С. В. Злоцкий, Н. А. Зазыбо // Наука сегодня: актуальные вопросы теории и практики : сборник статей V Международной научно-практической конференции, Пенза, 25 марта 2025 года. – Пенза: Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.), 2025. – С. 13-17.

225 Синтез оксида титана вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом / Н. А. Прокопенко, Н. Н. Коваль, М. С. Воробьев [и др.] // Вакуумная техника и технологии - 2024 : Труды 31-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 25–27 июня 2024 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), 2024. – С. 315-317.

226 Металлокерамические покрытия, полученные вакуумно-дуговым методом при испарении высокоэнтропийного сплава / Ю. Ф. Иванов, О. В. Крысина, Е. А. Петрикова [и др.] // Materials. Technologies. Design. – 2023. – Т. 5, № 5(15). – С. 29-42. – DOI 10.54708/26587572_2023_551529.

227 The influence of plasma assistance modes on characteristics and composition of PVD zirconium nitride coatings / O. V. Krysin, Yu. F. Ivanov, N. N. Koval, N. A. Prokopenko // High Temperature Material Processes. – 2023. – Vol. 27, No. 2. – P. 19-31. – DOI 10.1615/hightempmatproc.2022045185.

228 Карцев, С. В. Влияние состава плазмообразующего газа на свойства износостойких покрытий нанесенных газотермическими методами / С. В. Карцев // Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2023. – № 2. – С. 17-21. – DOI 10.52261/02346206_2023_2_17.

229 Исследование влияния состава плазмообразующего газа на свойства графена / М. Б. Шавелкина, П. П. Иванов, А. Н. Бочаров, Р. Х. Амиров // Химия высоких энергий. – 2020. – Т. 54, № 5. – С. 411-414. – DOI 10.31857/S0023119320050137.

230 Влияние состава плазмообразующего газа на процесс азотирования в несамостоятельном тлеющем разряде с полым катодом большого размера / Н. Н. Коваль, П. М. Щанин, Ю. Х. Ахмадеев [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 2. – С. 62.

231 Химия гафния [Текст] / И. А. Шека, К. Ф. Карлышева ; АН СССР. Ин-т общей и неорган. химии. - Киев : Наук. думка, 1972. - 455 с.

232 Чекмарев, А. М. Химия и технология циркония и гафния / А. М. Чекмарев. – Москва : Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 1985. – 60 с.

233 ГОСТ 22517-77 «Гафний йодидный. Технические условия»

234 ТУ 001.423-2010 ЛУ. Слитки из гафния металлического. Технические условия. Введ. 2010-04-26. Глазов. 2010. 15 с.

235 Филатова Н.К., Аржакова В.М., Кабанов А.А. и др. Разработка способов изготовления слитков из электролитического порошка гафния и исследование их качества. Титан, 2014. – № 1. – С.13-20.

236 Плющев, А. Л. Особенности применения керамики в парах трения эндопротезов тазобедренного сустава при ДКА / А. Л. Плющев, Н. С. Гаврюшенко, С. Н. Голев // Московский хирургический журнал. – 2008. – № 2(2). – С. 9.

237 Влияние керамического материала на основе цирконата лантана на динамику гематологических показателей и маркеров ремоделирования костной ткани: экспериментальное исследование / И. П. Антропова, Е. А. Волокитина, М. Ю. Удинцева [и др.] // Травматология и ортопедия России. – 2022. – Т. 28, № 1. – С. 79-88. – DOI 10.17816/2311-2905-1704.

238 Zirconium ions up-regulate the BMP/SMAD signaling pathway and promote the proliferation and differentiation of human osteoblasts / Y. Chen, S. I. Roohani-Esfahani, Z. Lu [et al.] // PLoS ONE. – 2015. – Vol. 10, No. 1. – P. e0113426. – DOI 10.1371/journal.pone.0113426.

239 Иванюк, А. В. Достижение высокоэстетичного результата при протезировании на имплантатах / А. В. Иванюк, Б. С. Смбатян // Клиническая стоматология. – 2008. – № 2(46). – С. 12-17.

240 Garvie, R.C., Urbani, C., Kennedy, D.R. et al. Biocompatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) ceramics. *J Mater Sci* 19, 3224–3228 (1984). <https://doi.org/10.1007/BF00549808>

241 Biomimetic Zirconia with Cactus-Inspired Meso-Scale Spikes and Nano-Trabeculae for Enhanced Bone Integration / Ju. Saruta, R. Ozawa, T. Okubo [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – Vol. 22, No. 15. – P. 7969. – DOI 10.3390/ijms22157969.

242 Раздорский, В. В. Перспективы применения имплантатов из никелида титана с модифицированной поверхностью в дентальной имплантологии / В. В. Раздорский // *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*. – 2008. – Т. 145, № 6. – С. 707-713.

243 Tarun Grover, Anamika Pandey, Soni Tiwari Kumari, Ankita Awasthi, Bharat Singh, Prashant Dixit, Piyush Singhal, Kuldeep K. Saxena, Role of titanium in bio implants and additive manufacturing: An overview *Materials Today: Proceedings* Volume 26, Part 2. 2020. Pages 3071-3080, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.636>.

244 Hoornaert A, Vidal L, Besnier R, Morlock JF, Louarn G, Layrolle P. Biocompatibility and osseointegration of nanostructured titanium dental implants in minipigs. *Clin Oral Implants Res*. 2020 Jun;31(6):526-535. doi: 10.1111/clr.13589. Epub 2020 Feb 28. PMID: 32058629.

245 Hao, Yu. L. Biomedical titanium alloys and their additive manufacturing / Yu. L. Hao, Sh. Ju. Li, R. Yang // *Rare Metals*. – 2016. – Vol. 35, No. 9. – P. 661-671. – DOI 10.1007/s12598-016-0793-5.

246 Makuch, Krzysztof & Koczorowski, Ryszard. (2010). Biocompatibility of titanium and its alloys used in dentistry. *Dental and Medical Problems*. 47. 81-88.

247 Sidambe, Alfred. (2014). Biocompatibility of Advanced Manufactured Titanium Implants—A Review. *Materials*. 7. 8168-8188. 10.3390/ma7128168.

248 Борисов С.А., Гордиенко И.И., Цап Н.А., Байгонакова Г.А., Марченко Е.С., Ларионов В.А. Антибактериальная активность и биосовместимость аугментов из никелида титана с добавлением наночастиц серебра для костной пластики //

Российский вестник детской хирургии, анестезиологии и реаниматологии. - 2024. - Т. 14. - №1. - С. 21-31. doi: 10.17816/psaic1566

249 Ferraris S, Spriano S. Antibacterial titanium surfaces for medical implants. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2016 Apr 1;61:965-78. doi: 10.1016/j.msec.2015.12.062. Epub 2015 Dec 31. PMID: 26838926

250 Chouirfa H, Bouloussa H, Migonney V, Falentin-Daudré C. Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications. *Acta Biomater.* 2019 Jan 1;83:37-54. doi: 10.1016/j.actbio.2018.10.036. Epub 2018 Oct 26. PMID: 30541702.

251 M. Pourbaix, Electrochemical corrosion of metallic biomaterials *Biomaterials* 5 (1984) 122

252 Matsuno H, Yokoyama A, Watari F, Uo M, Kawasaki T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Biomaterials.* 2001 Jun;22(11):1253-62. doi: 10.1016/s0142-9612(00)00275-1. PMID: 11336297.

253 Mohammadi, S., Esposito, M., Cucu, M. et al. Tissue response to hafnium. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 12, 603–611 (2001). <https://doi.org/10.1023/A:1011237610299>

254 Rajaraman V, Nallaswamy D, Ganapathy D, Rajeshkumar S, Ariga P, Ganesh K: Effect of hafnium coating on osseointegration of titanium implants: a split mouth animal study. *J Nanomater.* 2021, 1:9. 10.1155/2021/7512957

255 Yasmine Sebti Thierry, Chauveau Mohand, Chalal Yoann, Lalatonne Caroline Lefebvre, Laurence Motte Assessment of the Morphological, Optical, and Photoluminescence Properties of HfO₂ Nanoparticles Synthesized by a Sol–Gel Method Assisted by Microwave Irradiation. *Inorg. Chem.* 2022, 61, 17, 6508–6518

256 McGinnity TL, Sokolova V, Prymak O, Nallathamby PD, Epple M, Roeder RK: Colloidal stability, cytotoxicity, and cellular uptake of HfO₂ nanoparticles. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2021, 109:1407-17. 10.1002/jbm.b.34800

257 Liu N, Zhu J, Zhu W, et al.: X-ray-induced release of nitric oxide from hafnium-based nanoradiosensitizers for enhanced radio-immunotherapy. *Adv Mater.* 2023, 35:e2302220. 10.1002/adma.202302220

258 Zhang P, Marill J, Darmon A, Mohamed Anesary N, Lu B, Paris S: NBTXR3 radiotherapy-activated functionalized hafnium oxide nanoparticles show efficient antitumor effects across a large panel of human cancer models. *Int J Nanomedicine.* 2021, 16:2761-73. 10.2147/IJN.S301182

259 Bonvalot S, Rutkowski PL, Thariat J, et al.: NBTXR3, a first-in-class radioenhancer hafnium oxide nanoparticle, plus radiotherapy versus radiotherapy alone in patients with locally advanced soft-tissue sarcoma (Act.In.Sarc): a multicentre, phase 2-3, randomised, controlled trial. *Lancet Oncol.* 2019, 20:1148-1159. 10.1016/S1470-2045(19)30326-2 2024 Rajaraman et al. *Cureus* 16(2): e54054. DOI 10.7759/cureus.54054 8 of 9

260 Sherstiuk AA, Tsymbal SA, Fakhardo AF, Morozov VN, Krivoschapkina EF, Hey-Hawkins E, Krivoschapkin PV: Hafnium oxide-based nanoplatform for combined chemoradiotherapy . *ACS Biomater Sci Eng.* 2021, 7:5633-41. 10.1021/acsbiomaterials.1c00973

261 Li R, Fan Y, Liu L, et al.: Ultrathin hafnium disulfide atomic crystals with ROS-scavenging and colon-targeting capabilities for inflammatory bowel disease treatment. *ACS Nano.* 2022, 16:15026-41. 10.1021/acsnano.2c06151

262 Zdenka Fohlerova and Alexander Mozalev Anodic formation and biomedical properties of hafnium-oxide nanofilms *J. Mater. Chem. B*, 2019,7, 2300-2310

263 Bao J, Zu X, Wang X, et al.: Multifunctional Hf/Mn-TCPP metal-organic framework nanoparticles for triple-modality imaging-guided PTT/RT synergistic cancer therapy. *Int J Nanomedicine.* 2020, 15:7687-702.10.2147/IJN.S267321

264 Miyazaki T, Sueoka M, Shirosaki Y, Shinozaki N, Shiraishi T: Development of hafnium metal and titanium-hafnium alloys having apatite-forming ability by chemical surface modification. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2018, 106:2519-23. 10.1002/jbm.b.34068

265 C. Verry, E. Porcel, C. Chargari, C. Rodriguez-Lafrasse, J. Balosso, Utilisation de nanoparticules comme agent radiosensibilisant en radiothérapie : où en est-on ?, Cancer/Radiothérapie, Volume 23, Issue 8, 2019, Pages 917-921, ISSN 1278-3218, <https://doi.org/10.1016/j.canrad.2019.07.134>.

266 Nazim Khalladi, Juliette Thariat, Doublement de la réponse histologique complète avec des nanoparticules de nouvelle génération (oxyde d'hafnium, NBTXR3) et la radiothérapie en phase III dans les sarcomes, Bulletin du Cancer, Volume 106, Issue 12, 2019, Pages 1070-1072, ISSN 0007-4551, <https://doi.org/10.1016/j.bulcan.2019.10.002>.

267 Rajaraman, Vaishnavi & Ariga, Padma & Sekaran, Saravanan & Ganapathy, Dhanraj & Veeraiyan, Deepak. (2024). Applications of Hafnium and other Transition Metals in Medicine – A Review. International journal of pharmaceutical quality assurance. 15. 512-514. 10.25258/ijpqa.15.1.77.

268 ГОСТ 3674-74. Кожа хромовая для протезов и деталей музыкальных инструментов. Технические условия: национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 1976-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2018. – 7 с

269 ГОСТ Р 54739-2011. Изделия обувные ортопедические. Общие технические условия: национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2011-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2011. – 10 с

270 ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки: национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 1992-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2009. – 14 с.

271 АО «Поликор» : сайт организации. –URL: <https://www.polikor.net/tekhnich-keramika.html> – (дата обращения 26.05.2025)

272 ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73). Азот газообразный и жидкий. Технические условия: национальный стандарт Российской Федерации: дата

введения 1974-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2009. – 10 с.

273 ГОСТ 10157-79. Аргон газообразный и жидкий. Технические условия: стандарт Российской Федерации: дата введения 1979-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2010. – 10 с.

274 Ветеринарные медикаменты : сайт организации. –URL: <https://www.veterinarka.ru/vetmedicaments/rometar.html> ____– (дата обращения 26.01.2025)

275 АО «ЛабмедМаркет»: сайт организации. –URL: <https://labmed-market.ru/katalog-tovarov/mikroskopiya/krasiteli-i-reagentyi/sreda-dekalcziniruyushhaya-biodek-biodec-r-500ml?ysclid=lsaa8tbe4l923835881> (дата обращения 26.01.2025)

276 ГОСТ ISO 10993-10-2011. Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 10. Исследования раздражающего и сенсибилизирующего действия : стандарт Российской Федерации: дата введения 2011-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2011. – 20 с.

277 ГОСТ ISO 10993-11-2021 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 11. Исследования общетоксического действия: стандарт Российской Федерации: дата введения 2011-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2021. – 20 с.

278 ГОСТ ISO 10993-12-2015 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 12. Приготовление проб и контрольные образцы : стандарт Российской Федерации: дата введения 2011-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2015. – 20 с.

279 Европейская конвенция о защите позвоночных животных, используемых для экспериментов или в иных научных целях Страсбург, 18 марта 1986 года

280 ГОСТ 33216-2014 Руководство по содержанию и уходу за лабораторными животными. Правила содержания и ухода за лабораторными грызунами и кроликами : стандарт Российской Федерации: дата введения 2014-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2014. – 22 с.

281 Наноматериалы, нанотехнологии: методические указания к лабораторным работам / сост. А.А. Хубатхузин, Ф.С. Шарифуллин, М.Ф. Шаехов ; Изд-во Казан. нац. исследоват. технол. ун-та. - Казань, 2018. - 39 с.

282 Hydrophilization of the surface of a natural hydrophobic material by non-equilibrium low-temperature plasma / G. R. Rakhmatullina, V. P. Tikhonova, D. K. Nizamova [et al.] // Journal of Physics: Conference Series : 2, Virtual, Online, 01–04 декабря 2021 года. Vol. 2270. – Virtual, Online, 2022. – P. 012050. – DOI 10.1088/1742-6596/2270/1/012050.

283 Плазменное оборудование для нанотехнологий: учебное пособие / М.М. Гребенщикова, М. М. Миронов. М-во образ. и науки России, Казан.нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2022, - 104 с

284 ГОСТ 938.0-75 Кожа. Правила приемки. Методы отбора проб : стандарт Российской Федерации: дата введения 2014-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 1975. – 15 с.

285 ОСТ 7564-97 Прокат. Общие правила отбора проб, заготовок и образцов для механических и технологических испытаний

286 ГОСТ 938.25-73 Кожа. Метод определения температуры сваривания : стандарт Российской Федерации: дата введения 1973-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2014. – 22 с.

287 ГОСТ 938.3-77 Кожа. Метод определения содержания окиси хрома : стандарт Российской Федерации: дата введения 1977-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2014. – 22 с.

288 ГОСТ 938.1-67 Кожа. Метод определения содержания влаги : стандарт Российской Федерации: дата введения 1967-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2014. – 22 с.

289 ГОСТ 938.2-67 Кожа. Метод определения содержания золы : стандарт Российской Федерации: дата введения 1967-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2014. – 22 с.

290 ГОСТ 938.5-68 Кожа. Метод определения содержания веществ, экстрагируемых органическими растворителями : стандарт Российской Федерации: дата введения 1968-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2014. – 22 с.

291 ГОСТ 11358-89 Толщиномеры и стенкомеры индикаторные с ценой деления 0,01 и 0,1 мм. Технические условия : стандарт Российской Федерации: дата введения 1989-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2014. – 20 с.

292 Определение краевого угла в капиллярно-пористых материалах / П. А. Витязь, В. К. Шелег, В. М. Капцевич [и др.] // Заводская лаборатория. – 1985. – Т. 51, № 4. – С. 53-55.

293 Киселев, М. Г. Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях / М. Г. Киселев, В. В. Савич, Т. П. Павич // Вестник Белорусского национального технического университета. – 2006. – № 1. – С. 38-41.

294 Лабораторные оснащения. Каталог оборудования: Анализаторы свойств поверхности // Лабораторные оснащения. - URL: https://soctrade.com/laboratornoe_oborudovanie/dcat-21-universalnyj-tenziometr-dlya-opredeleniya-poverhnostnogo-natyazheniya.phtml.

295 ГОСТ 938.11-69 Кожа. Метод испытания на растяжение

296 Проспект по Газожидкостному порометру POROLUX™ 100. [Электронный ресурс]. - URL: https://www.porometer.ru/porometer_porolux_100/&

297 Данилкович А.Г. Практикум по химии и технологии кожи и меха / А.Г. Данилкович, В.И. Чурсин. – М.:ЦНИИКП,2002. – 413с.

298 ГОСТ 32076-2013 Кожа. Метод определения устойчивости окраски кож к сухому и мокрому трению : стандарт Российской Федерации: дата введения 2013-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2013. – 22 с.

299 Микроскоп электронный сканирующий с элементным анализом EVEX Mini SEM SX-3000 .Руководство пользователя

300 Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р.Сильверстейн, Г.Басслер, Т.Моррил. - М.: Мир, 1977. - 592с.

301 Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / Смит А.–М.: Мир, 1982.-328с.

302 ГОСТ Р ИСО 4287-2014 Геометрические характеристики изделий (GPS). Структура поверхности. Профильный метод. Термины, определения и параметры структуры поверхности : стандарт Российской Федерации: дата введения 2014-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2014. – 22 с.

303 Основы биосенсорики /Г.А. Евтюгин, Г.К. Будников, Е.Е. Стойкова. – Казань. Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, 2007. – 80 с.

304 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.

305 ГОСТ ISO 11135-2017 Стерилизация медицинской продукции: стандарт Российской Федерации: дата введения 2017-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2017. – 22 с.

306 Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам: Методические указания. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 91 с.

307 Гребенщикова, М. М. Формирование наноструктурированного биосовместимого слоя на подложках из натуральных полимеров / М. М. Гребенщикова, И. Ш. Абдуллин, Э. Б. Гатина // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 8. – С. 191-194.

308 Якушев, Д. Б. Фармакология для врачей скорой медицинской помощи / Д. Б. Якушев, К. А. Свешников // Врач скорой помощи. – 2011. – № 4. – С. 35-66.

309 Адамс Р. Методы культуры клеток для биохимиков. М: Мир - 1983. - 263с.

310 Башкиров Б.А. Общая ветеринарная хирургия / Б.А.Башкиров. – М.: Агро-пропромиздат, 1990. – 59 с.

311 Анкин Л.Н. Принципы стабильно-функционального остеосинтеза / Л.Н. Анкин, В.Б. Левицкий.—Киев, 1991. – 143 с.

312 Morphological studies of local influence of implants with coatings based on superhard compounds on bone tissue under conditions of induced trauma / G. Kabirov, F. Shakirova, J. C. Manirambona [et al.] // Istanbul Universitesi Veteriner Fakultesi Dergisi. – 2015. – Vol. 41, No. 2. – P. 177-184. – DOI 10.16988/iuvfd.2015.89630.

313 Анников В.В. Клинико-гемобиохимические изменения при имплантации остеофиксаторов из наномодифицированного диоксида титана / В.В. Анников, В.В. Деревянченко // Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии. – 2013. – № 4. – С. 30-36.

314 Воронин Е.С., Сноз Г.В., Васильев М.Ф., Черкасова В.И., Ковалев С.П., Шабанов А.М., Шукин М.В. Клиническая диагностика с рентгенологией - М, 2006.- С. 509.

315 Автандилов Г.Г. Морфометрия в патологии / Г.Г. Автандилов. – М.: Медицина, 1973. – 248 с.

316 Волкова О.В. Основы гистологии с гистологической техникой / О.В. Волкова. – М., 1982.- С.303.

317 ГОСТ Р ИСО 4287-2014 Геометрические характеристики изделий (GPS). Структура поверхности. Профильный метод. Термины, определения и параметры структуры поверхности: стандарт Российской Федерации: дата введения 2014-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва :Стандартинформ, 2014. – 22 с.

318 Электронный ресурс <https://www.bruker.com>

319 Отраслевой реестр методик анализа, допущенных (рекомендованных) к применению при лабораторно-аналитическом обеспечении ГРП на ТПИ

320 Бойкий Г.Б. Рентгеноструктурный анализ / Г.Б.Бойкий, М.А.Порай-Кошиц. – М.: Химия, 1964. – 376с.

321 Инструкция к масс-спектрометру с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС NexION 300D, Perkin Elmer, www.perkinelmer.com/atomicspectroscopy

322 Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. П/ред. Д. Бриггса и М. П. Сиха. Перевод с англ. п/ред. В. И. Раховского и И. С. Реза. М., Мир, 1987, 598 с.

323 SN NS-EN ISO 26443:2016 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Rockwell indentation test for evaluation of adhesion of ceramic coatings (ISO 26443:2008) Тонкая керамика (передовая керамика, передовая техническая керамика) - определение твердости вдавливанием Роквелла для оценки прилипания керамических покрытий (ISO 26443:2008)

324 Лучинский Г.П. Химия титана М.: Издательство "Химия", 1971. — 471 с.

325 ОСТ 42-21-2-85 Стерилизация и дезинфекция изделий медицинского назначения. Методы, средства, режимы – М.: Стандартинформ, 2008. – 8 с.

326 ГОСТ Р ИСО 16428-2014 Имплантаты для хирургии. Испытательные растворы и условия среды для статических и динамических испытаний на коррозионную стойкость имплантируемых материалов и медицинских изделий – М.: Стандартинформ, 2008. – 8 с.

327 ГОСТ 8.207-76 Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы

обработки результатов наблюдений. Основные положения. – М.: Стандартиформ, 2008. – 8 с.

328 ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения (с Поправкой) – М.: Стандартиформ, 2008. – 8 с.

329 ГОСТ 8.401-80 Государственная система обеспечения единства измерений Классы точности средств измерений Общие требования – М.: Стандартиформ, 2008. – 15 с.

330 Дрейпер, Н. Прикладной регрессионный анализ / Н. Дрейпер, Г. Смит. – М.: Диалектика-Вильямс, 2007. – 912 с.

331 Ванюкова, Е. А. Регулирование свойств натуральных полимерных материалов плазменными методами / Е. А. Ванюкова, М. М. Гребенщикова, И. Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 20. – С. 129-130.

332 Исследование физических закономерностей конденсации наноразмерных структур нитридов титана и гафния на подложку из природного полимера / М. М. Гребенщикова, Е. А. Ванюкова, Р. А. Кайдриков, И. Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 22. – С. 37-39.

333 Миронов, М. М. Плазменные конденсаты нитридной керамики с упрочняющей нанофазой / М. М. Миронов, М. М. Гребенщикова, И. И. Васильев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 11. – С. 63-64.

334 Гребенщикова, М. М. Биосовместимый коженый материал для изделий ортопедического и медицинского назначения / М. М. Гребенщикова, И. Ш. Абдуллин, И. Х. Исрафилов // Коженно-обувная промышленность. – 2012. – № 2. – С. 22-24.

335 Исследование коженых 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.

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

337 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.

338 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.

339 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.

340 Гребенщикова, М. М. Анализ миграции ионов при экстрагировании кожевенного 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.

341 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.

342 Патент № 2477026 С2 Российская Федерация, МПК H05B 7/00. Высокочастотный плазмотрон : № 2010146869/07 : заявл. 17.11.2010 : опубл. 27.02.2013 / И. Ш. Абдуллин, М. М. Миронов, М. М. Гребенщикова, В. А. Усенко ; заявитель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации (Минпромторг России).

343 Патент № 2494172 С1 Российская Федерация, МПК C23C 14/24, C23C 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»).

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

345 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.

346 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.

347 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.

348 Исследование кожевенных 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.

349 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.

350 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.

351 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.

352 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.

353 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.

354 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.

354 Ванюкова, Е. А. Изучение покрытий полимерных материалов для медицины, модифицированных методом конденсации из плазменной фазы / Е. А. Ванюкова, М. М. Гребенщикова, М. М. Миронов // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации : Сборник научных трудов XII-ой Международной научно-практической конференции, Курск, 19–20 марта 2015 года / Ответственный редактор: Горохов А.А.. Том 1. – Курск: Закрытое акционерное общество «Университетская книга», 2015. – С. 259-262.

355 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.

356 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.

357 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.

358 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.

359 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. – DOI 10.1088/1742-6596/1923/1/012005.

360 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.

361 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.

362 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, Virtual, Online, 01–04 декабря 2021 года. Vol. 2270. – Virtual, Online, 2022. – P. 012057. – DOI 10.1088/1742-6596/2270/1/012057.

363 Миронов М.М., Стародумова Е.В., Гребенщикова М.М., Шинкарев А.А., Старшинова В.Л. , Рентгендифракционный анализ покрытий совместной конденсации нитридов титана и гафния из плазменной фазы / Вестник технологического университета. 2017, т.20, в.12, с.58-60

364 I. I. Shamsutdinov, L. T. Bayazitova, M. M. Grebenschikova , M. M. Mironov, Antimicrobial properties of nanostructured plasma condensates from medical implants / Journal of Physics: Conference Series. 2017, Vol.927.P.973.

365 Миронов М.М., Храмов Е.Н., Гребенщикова М.М. , Исследование влияния материалов и режимов осаждения ионноплазменных конденсатов на свойства натуральной кожи / Вестник технологического университета. 2016, т.19, в.12, с.108-109.

366 Миронов М.М., Гребенщикова М.М., Стародумова Е.В. , Исследование миграции ионов металлов с защитных наноструктурированных покрытий для имплантатов / Вестник технологического университета. 2016, т.19, в.20, с.23-26 .

367 Миронов М.М., Гребенщикова М.М., Оценка скорости коррозии защитных наноструктурированных покрытий для имплантатов / Вестник технологического университета. 2016, т.19, в.21, с.42-44.

368 Гребенщикова М.М., Зиннатуллина Л.Р., Лиганов А.А., Экспериментальное установление изменения структуры натуральных коллагенсодержащих материалов в зависимости от плазменной модификации / Вестник технологического университета. 2016, Т.19, в.21, с.96-99.

369 M. M. Mironov, L. T. Bayazitova and M. M. Grebenschikova, PVD barrier coatings with antimicrobial function for medical implants / Journal of Physics: Conference Series. 2020, vol.1588, P.12032.

370 M. M. Mironov, M. M. Grebenschikova, E. A. Mironova, Characteristics and properties of nanolayer hafnium based PVD coatings / Journal of Physics: Conference Series. 2021, vol.1923

371 Методы металлизации фурнитуры изделий легкой промышленности и порошковых материалов / К. Н. Каримов, Э. Ф. Вознесенский, Ю. А. Тимошина [и

др.] // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2022. – Т. 57, № 3. – С. 51-55. – DOI 10.46418/0021-3489_2022_57_03_10.

372 Повышение биологической безопасности кожевенных 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.

373 Зависимость свойств натуральной кожи о 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.

374 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» ФНТГТ-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.

375 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.

376 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.

377 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.

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

379 Каталог хирургических инструментов Aesculap [электронный ресурс] <https://www.bbraun.ru/ru/products-and-therapies/sterile-goods-management/think-surgical-instruments-think-aesculap.html> дата обращения 25.04.2024.

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

381 И.Ф. Ахтямов, П.С. Андреев, Э.Б. Гатина, Э.И. Алиев, Первый опыт апробирования имплантатов с покрытием нитридами титана и гафния. Практическая медицина, 2015, № 4. С. 21-24.

382 Кунченко Ю. В., Кунченко В. В. Модель формирования слоистой структуры покрытий, получаемых методом вакуумно-дугового осаждения // Харьковский физико-технический институт – ФИП, 2005, т. 3, № 3-4, с. 199-207. Арцимович Л.А. Элементарная физика плазмы. М.: Атомиздат, 1969. 192 с

383 Андреев, А. А. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А. А. Андреев, Л. П. Саблев, В. М. Шулаев, С. Н. Григорьев. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.

384 Sablev L.P., Andreev A.A., Grigoriev S.N., Metel A.S. Method and device for treatment of products in gas-discharge plasma. Pat. USA 5.503.725, МПК C23c 14/34; C23c 14/32, заявл. 23.04.1992, опубл. 02.04.1996.

385 Hultman L., Wallenberg L. R., Shinn M. and Barnett S. A. Formation of polyhedral voids at surface cusps during growth of epitaxial TiN/NbN superlattice and alloy films / J. Vac. Sci. Technol. – A 10(4, Pt 2), 1618–1824 (1992).

386 Абдуллин, И. Ш. Исследование ионно-плазменных конденсатов на начальных стадиях роста / И. Ш. Абдуллин, И. И. Васильев, А. В. Трофимов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 8. – С. 59-60.

387 Болбуков, В. П. Регулирование энергии быстрых атомов газа изменением сопротивления резистора, находящегося между рабочей камерой и эмиссионной сеткой источника / В. П. Болбуков // Вестник МГТУ «Станкин». – 2014. – № 3(30). – С. 54-57.

388 Хамдохов Э.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов А.З., Казадаева Е.В., Хамдохов З.М. Вакуумно-дуговой метод получения субмикронных пленок титана // Микро-и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. унт, 2015. С. 242-245.

389 Тешев Р.Ш., Хамдохов А.З., Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Казадаева Е.В., Куликаускас В.С. Исследование структуры пленок TiN, полученных вакуумно-дуговым методом // Микро- и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2011. С.176-177

390 Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. - М.: Металлургия, 1973. – 400 с.

391 Сергеева, Е.А. Анализ способов модификации волокнистых материалов / Е.А. Сергеева, И.Ш. Абдуллин, Л.А. Зенитова, К.Д. Костина // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 20. – С. 164–167.

392 Николаенко, Г.Р. Применение обработки наночастицами серебра и низкотемпературной плазмой для получения гидрофобной кожи специального назначения с повышенными эксплуатационными свойствами / Г.Р. Николаенко, А.В. Шестов, Г.Н. Кулевцов / Сборник материалов конференции «Кожа и мех в 21 веке: технология, качество, экология, образование». – Улан-Удэ: ВСГУТУ, 2013. – С. 92–97.

393 Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Н.Ф. Кашапов. – Казань: КГТУ, 2000. – 348 с.

394 Andrievskii, R. A. Synthesis and properties of films of interstitial phases / R. A. Andrievskii // Успехи химии. – 1997. – Vol. 66, No. 1. – P. 74-77.

395 Мамонова, И. А. Влияние наночастиц металлов на клинические штаммы грамотрицательных микроорганизмов / И. А. Мамонова, И. В. Бабушкина, Е. В. Гладкова // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. – 2013. – Т. 15, № 2. – С. 29.

396 Мамонова, И. А. Изучение действия наночастиц металлов на клинические штаммы грамположительных микроорганизмов / И. А. Мамонова, И. В. Бабушкина // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. – 2011. – Т. 13, № 2. – С. 25.

397 Паспорт установки ННВ 6,6 И1

398 Карпук, И. Ю. Клиническое значение замедленной и немедленной аллергии на металлические включения в полости рта / И. Ю. Карпук // Иммунопатология, аллергология, инфектология. – 2014. – № 2. – С. 34-42.

399. Аллергия на металлы / В. К. Капитанова, Н. Э. Петрова, М. Ю. Жданова, Л. В. Невская // Биопрепараты. Профилактика, диагностика, лечение. – 2019. – Т. 19, № 2. – С. 88-93. – DOI 10.30895/2221-996X-2019-19-2-88-93.

400 Budnikov, G. K. Chemically modified electrodes as amperometric sensors in electroanalysis / G. K. Budnikov, J. Labuda // Russian Chemical Reviews. – 1992. – Vol. 61, No. 8. – P. 816-829. – DOI 10.1070/RC1992v061n.

401 Catalani S, Stea S, Beraudi A, Gilberti ME, Bordini B, Toni A, Apostoli P. Vanadium release in whole blood, serum and urine of patients implanted with a titanium alloy hip prosthesis. Clin Toxicol (Phila). 2013 Aug;51(7):550-6. doi: 10.3109/15563650.2013.818682. Epub 2013 Jul 11. PMID: 23845123

402 Release and excretion of metal in patients who have a total hip-replacement component made of titanium-base alloy. Jacobs JJ, Skipor AK, Black J, Urban RM, Galante JO. J Bone Joint Surg Am. 1991 Dec;73(10):1475-86.

403 Миронов, М. М. Многослойные нанокompозиты 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.

404 Гребенщикова, М. М. Титаногафниево-нитридные покрытия для материалов медицинского назначения / М. М. Гребенщикова, М. М. Миронов // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка : Материалы 16-й Международной научно-технической конференции, Минск, 22–24 мая 2024 года. – Минск: Республиканское унитарное предприятие "Издательский дом "Белорусская наука", 2024. – С. 334-337.

405 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. – DOI 10.15593/2224-9877/2024.2.02.

406 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.

407 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.

408 Grebenshchikova, M. M. Biomedical Materials Based on Multilayer Nitride Coatings/ M. M. 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. 231-232.

409 Костылев, В. В. Получение наноструктурированных покрытий для травматологии / В. В. Костылев, М. М. Гребенщикова // Современные проблемы машиностроения : Сборник статей XVI Международной научно-технической конференции, Томск, 27 ноября – 01 2023 года. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2024. – С. 342-343.

410 Мазитов, Д. Р. Исследование стойкости нитридных покрытий к механическим повреждениям / Д. Р. Мазитов, Э. Р. Григорьева, 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. 488-490.

411 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.

412 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. – DOI 10.35211/1990-5297-2024-2-285-36-41.

413 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. – DOI 10.46418/1990-8997_2024_4(76)_183_193.

414 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. – DOI 10.17223/24135542/35/4.

415 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. – DOI 10.56304/S2079562923030181.

416 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.

417 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.

418 Абдуллин, И. Ш. Прикладная плазмохимия в процессах управления физико-химическими свойствами поверхностных слоев неорганических материалов / И. Ш. Абдуллин, С. В. Миронов // IV Международный Косыгинский Форум «Проблемы инженерных наук: формирование технологического суверенитета». Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума «Современные инженерные проблемы ключевых отраслей экономики страны» : Материалы IV Международного Косыгинского Форума; Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума, Москва, 20–22 февраля 2024 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», 2024. – С. 271-275.

419 Повышение адгезионных характеристик стеклоткани в результате плазменной обработки высокочастотным емкостным разрядом пониженного давления / И. П. Ершов, Л. А. Зенитова, А. Н. Даутова, Ф. Р. Сагитова // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2023. – № 5(276). – С. 119-125. – DOI 10.35211/1990-5297-2023-5-276-119-125.

420 Рахматуллина, Г. Р. Инновационные, экологически безопасные технологии получения высококачественных кож / Г. Р. Рахматуллина, Е. А. Панкова // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2022. – № 1(397). – С. 192-196. – DOI 10.47367/0021-3497_2022_1_192.

421 Тимошина, Ю. А. Получение волокнистых материалов с антибактериальными свойствами с применением газоразрядной обработки / Ю. А. Тимошина // Новации в процессах проектирования и производства изделий легкой промышленности : Материалы II Всероссийской конференции ученых, аспирантов и студентов с международным участием, Казань, 22–25 апреля 2024 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 204-206.

422 Изменение микроструктуры и свойств кожи из шкур индейки под воздействием плазмы / В. П. Тихонова, Г. Р. Рахматуллина, Д. К. Низамова, Л. В. Чапаева // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2024. – № 2(410). – С. 129-133. – DOI 10.47367/0021-3497_2024_2_129.

423 Характеристики струйного высокочастотного индукционного разряда пониженного давления в процессах обработки твердых тел / А. Ю. Шемахин, И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин, Е. А. Макеева // Информационные и математические технологии в науке и управлении. – 2024. – № 3(35). – С. 167-175. – DOI 10.25729/ESI.2024.35.3.015.

424 Sergeeva, E. A. Regulation of the properties of polyolefin fibres and filaments with nonequilibrium low-temperature plasma / E. A. Sergeeva // Fibre Chemistry. – 2010. – Vol. 42, No. 3. – P. 152-156. – DOI 10.1007/s10692-010-9241-8.

425 Моделирование механизма объемной обработки капиллярно-пористых материалов в высокочастотной плазме пониженного давления / В. С. Желтухин, Г. Н. Кулевцов, Г. Р. Рахматуллина, А. М. Сунгатуллин // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия: Физико-математические науки. – 2008. – Т. 150, № 4. – С. 106-112.

426 Николаенко, Г. Р. Современные методы гидрофобизации натуральных материалов легкой промышленности / Г. Р. Николаенко // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 8. – С. 79-83.

427 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.

428 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.

429 Grebenshchikova, M. M. Physical mechanism of a TiHfN coating activation by inter-mediate pressure RF plasma/ M.M. 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.

430 Гребенщикова, М. М. Нанесение бактерицидных покрытий на медицинские инструменты с помощью низкотемпературной плазмы/ М. М. Гребенщикова, В. С. Желтухин // 51 Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и УТС, ICRAF-2024 Сборник трудов, Звенигород, 18–22 марта 2024 года, 2024. – С. 239

431 Пучнина, Е. А., Леденев, А. Н., Музыкантов, В. Р., Рууге, Э. К., Ткачук, В. А. «Бимодальное действие экзогенной перекиси водорода на нейтрофилы человека: цитотоксический эффект и модуляция кислородного взрыва в ответ на агонист». Журнал «Биохимия», 1992, 57, 5, 694–699.

432 Абдуллин, И. Ш. Высокочастотные разряды пониженного давления в плазмохимических процессах / И. Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 4. – С. 172-186.

433 Френкель Д., Смит Б. Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем: от алгоритмов к приложениям. - М.: Научный мир, 2013. – 578 с. – Текст непосредственный.

434 Сергеева, Е. А. Физико-математическое моделирование плазменной модификации поверхностного нанослоя синтетических тканей / Е. А. Сергеева, В. С. Желтухин, С. В. Илюшина // Нанотехника. – 2011. – № 2(26). – С. 75-78.

435 Rozas, R. and Kraska, T. Molecular Dynamics Simulation of Heterogeneous Nucleation and Growth of Argon at Polyethylene Films // J. Phys. Chem. C, 2007, Vol. 111(43), Pp. 15784–15791. – Текст электронный

436 Liang T. Classical atomistic simulations of surfaces and heterogeneous interfaces with the charge-optimized many body (COMB) potentials / T. Liang, T.-R. Shan, Y.-T. Cheng [et al.] // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2013. – Т. 74. – №. 9. – С. 255-279. – Текст электронный.

437 Martinez J. A third-generation charge optimized many body (COMB3) potential for nitrogen-containing organic molecules / J. Martinez, T. Liang, S.B. Sinnott, S.R. Phillpot // Computational Materials Science. – 2017. – Т. 139. – С. 153-161. – Текст электронный

438 Thompson A.P. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales / A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger [et al.] // Comp Phys Comm, 271 (2022) 10817.

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

440 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.

441 Grebenshchikova, M. M. Innovative methods for obtaining fungus-resistant materials for light industry/ М. М Grebenshchikova, E.V.Kondratev// Инновационные решения для кожевенно-обувной и текстильной промышленности : Материалы Международной научно-практической конференции, Ташкент, 22-24 мая 2025 года. – Ташкент: Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности, 2025. -С. 177-179.

442 Obtaining a fungus-resistant material based on leather / М. М. Grebenshchikova, V. V. Kostylev, K. I. Almeev, М. М. Mironov //Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение-2024) : Материалы II Всероссийской конференции с международным участием, Казань, 13–15 мая 2024 года – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2024. – С. 226-228.

Приложение А

Характеристики объектов исследования

Таблица А1 – Химический состав, %

Обозначение марок	Химический состав, %														
	Титана	Алюминия	Ванадия	Молибдена	Олова	Циркония	Марганца	Хрома	Кремния	Железа	Кислорода	Водорода	Азота	Углерода	Сумма прочих примесей
BT1-0	Основа	—	—	—	—	—	—	—	0,10	0,25	0,20	0,010	0,04	0,07	0,30
BT-6	Основа	5,3-6,8	3,5-5,3	—	—	0,30	—	—	0,10	0,60	0,20	0,015	0,05	0,10	0,30

Примечание. Массовая доля элементов максимальная, если не приведены пределы

Таблица А2 – Содержание контролируемых примесей в полосе гафния ГФЭ-1

Марка	Нормы содержания контролируемых примесей, % не более						
	Кислород	Азот	Углерод	Кремний	Железо	Цирконий	
ГФЭ-1 (пл)	0,03	0,015	0,03	0,02	0,05	1,0	



Рисунок А1 – Опытный образец имплантата

Приложение Б

Схема плазменного оборудования

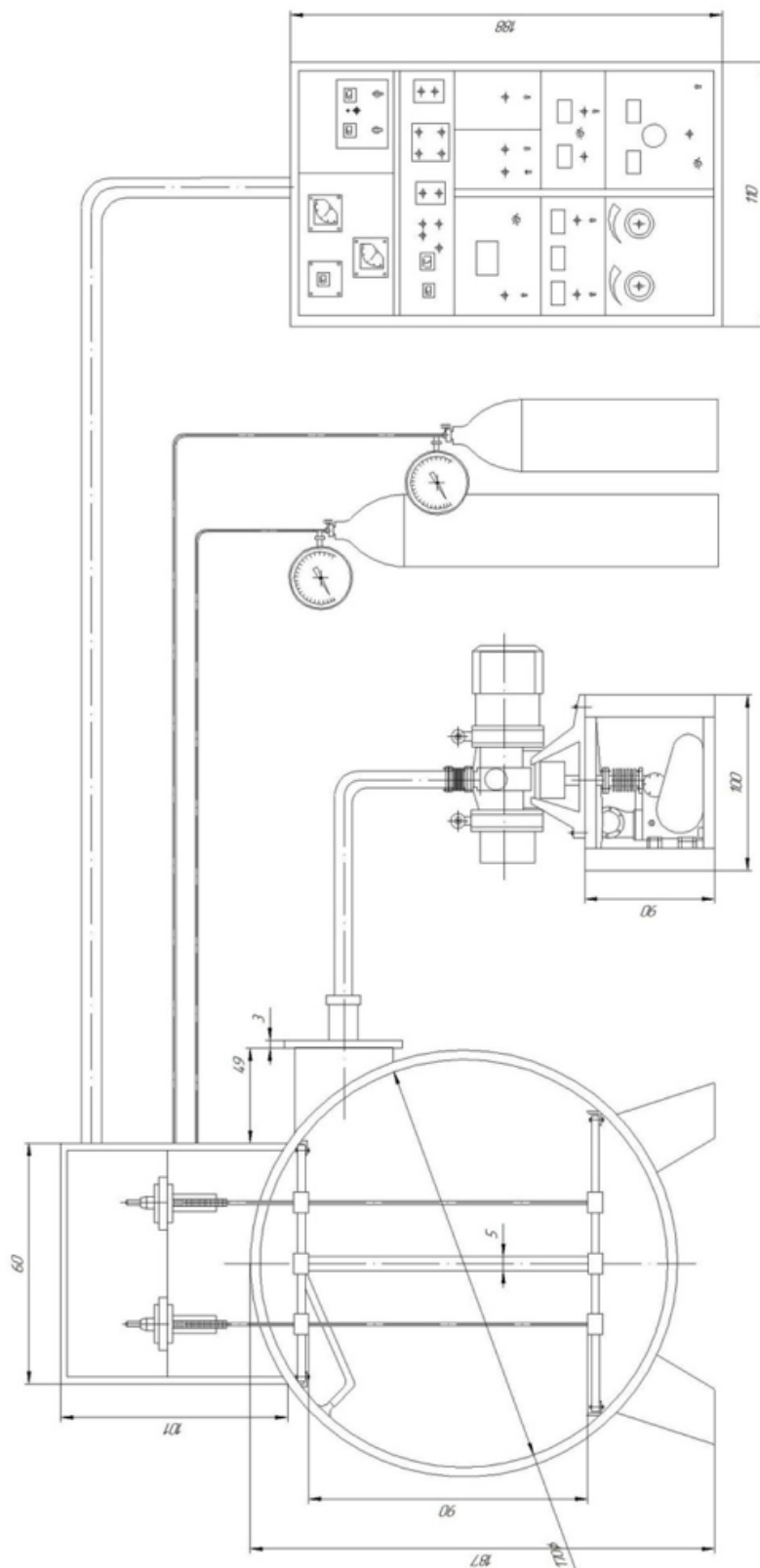


Рисунок Б1 — Высокочастотная вакуумная плазменная установка

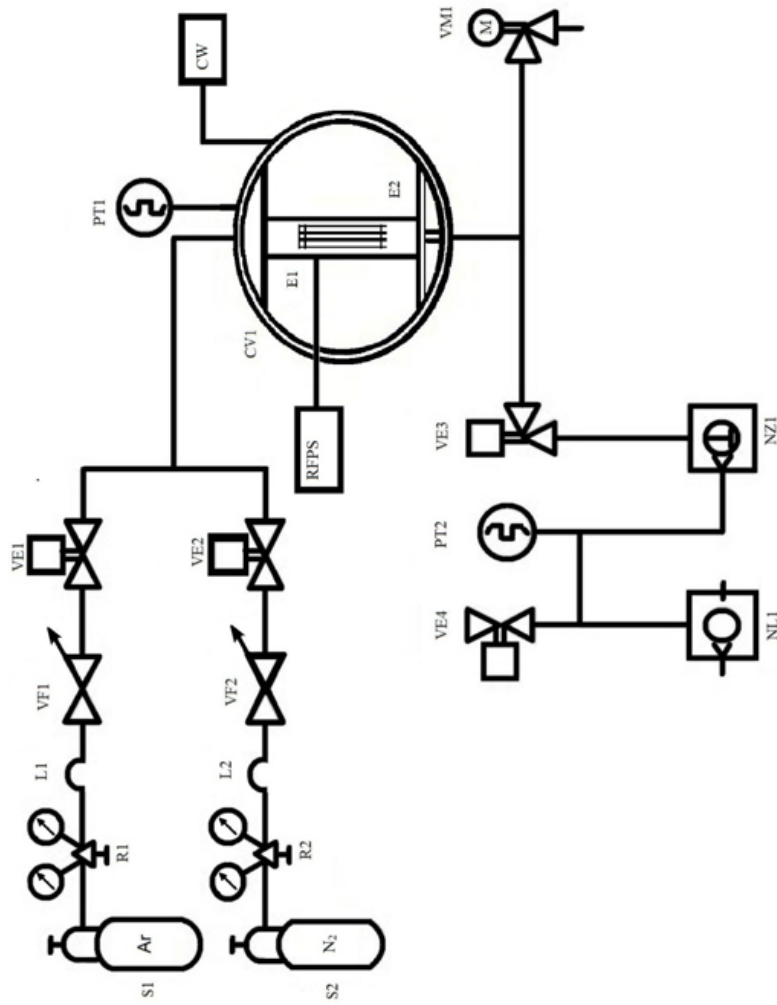


Рисунок Б2 – Принципиальная схема установки, где: CV1-Вакуумная камера; E1-Электрод активный; E2-Электрод земляной; NL1-Насос вакуумный золотниковый 1 ступень АВЗ-20Д; NZ1-Насос вакуумный двухступенчатый 2 ступень ДВН-150; S1-Баллон газовый с Ar; S2-Баллон газовый с N₂; R1,R2- Редуктор газовый; L1,L2-Шланг гибкий; VF1,VF2- Система контроля расхода газов на базе РРГ-10; VE1,VE2-Клапан электромагнитный; VE3-Клапан электромагнитный отсечной KBM-63; VE4-Клапан электромагнитный КН-2,5; VM1-Клапан электромагнитный KBЭ-25; PT1,PT2- Вакуумметр ПМТ-6; CW- Система охлаждения , чиллер ; RFPS- Высокочастотный генератор.

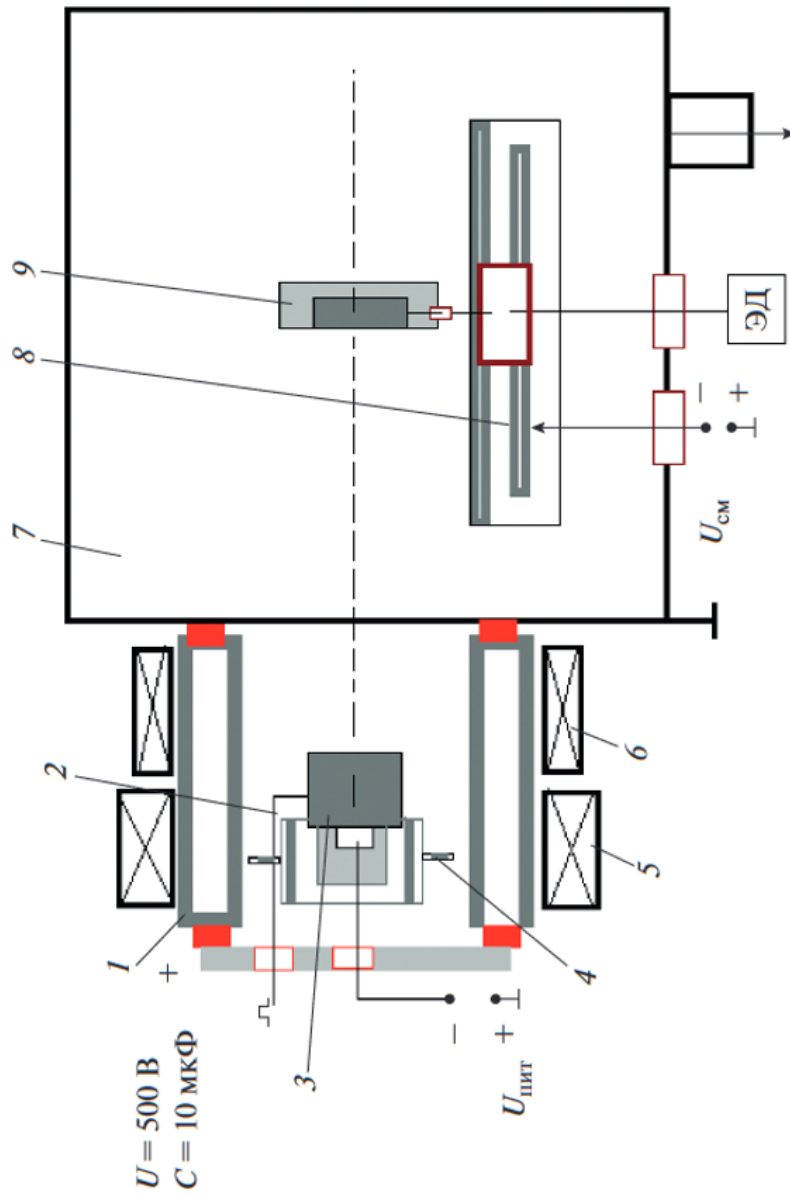


Рисунок Б3- Схема установки КИБ: 1 – анод; 2 – поджигающий электрод; 3 – катод; 4 – экран; 5 – стабилизирующий соленоид; 6 – фокусирующий соленоид; 7 – рабочий объем; 8 – планетарный механизм; 9 – изделие

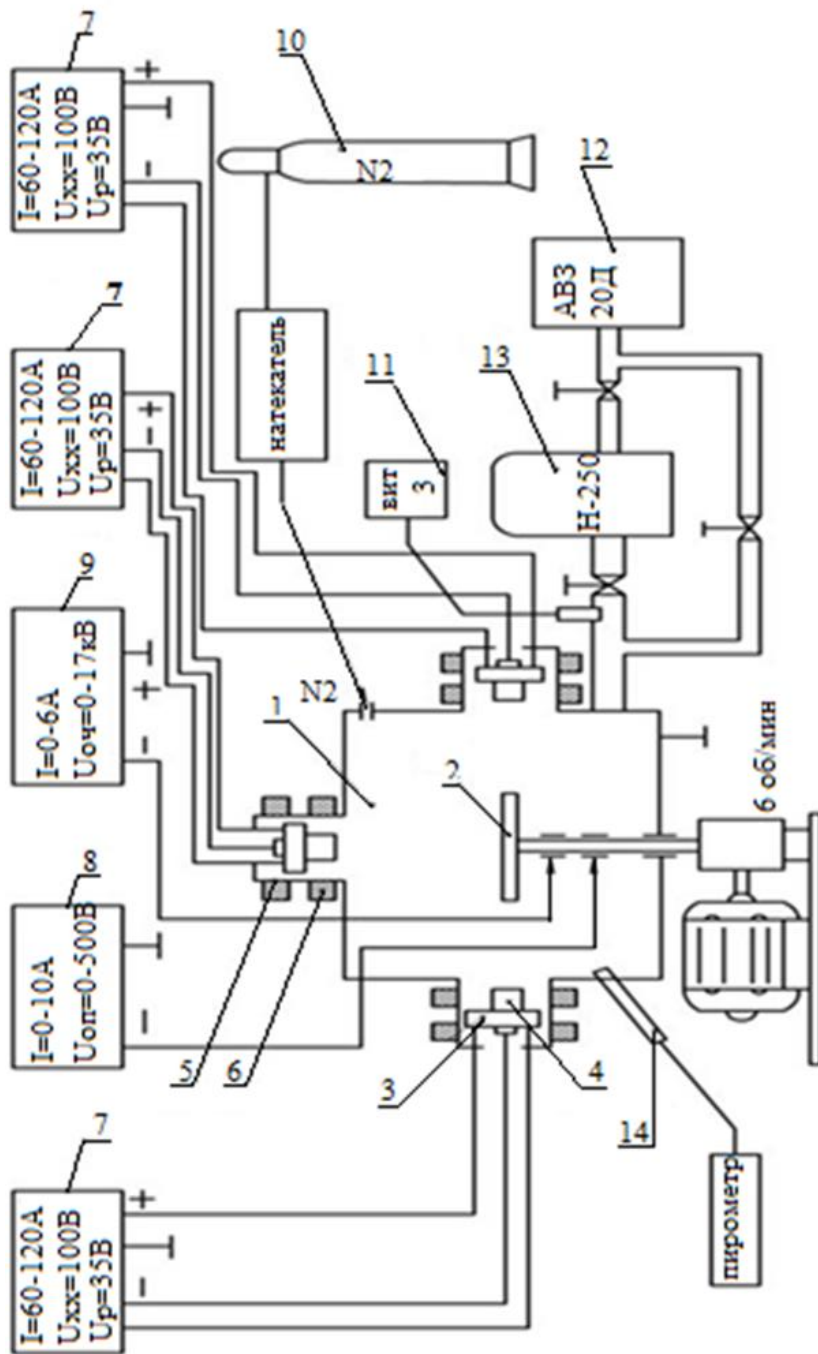


Рисунок Б4 - Схема установки ННВ И1, где 1-камера, 2- стол для изделий (вращатель), 3 – катодный узел, 4 – катод, 5 – стабилизирующая катушка, 7 – источник питания дуги, 8 – источник опорного напряжения, 9 – источник напряжения тонной очистки, 10 – баллон с азотом, 11 – вакуумметр, 12 – форвакуумный насос, 13 – диффузионный паромасляный насос, 14 – пирометр

Приложение В

Копии сборок чертежей технологической оснастки для покрытия винтов

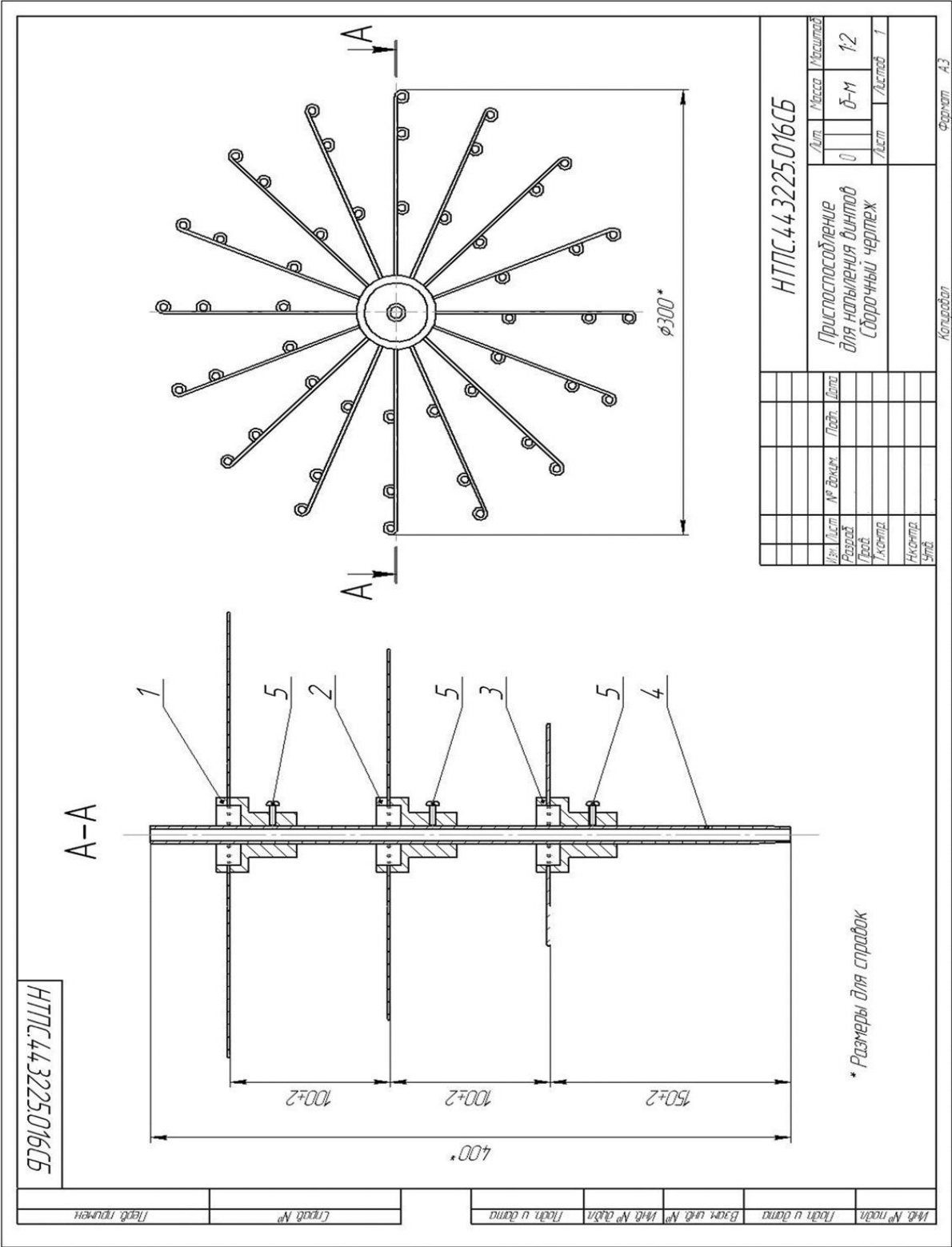


Рисунок В1- Копия сборочного чертежа техоснастки

Рисунок В 2- Копия детализовки сборочного чертежа техоснастки

Приложение Г

Оценка адгезии тонкопленочных покрытий по дефектам у лунки от прокола
покрытия

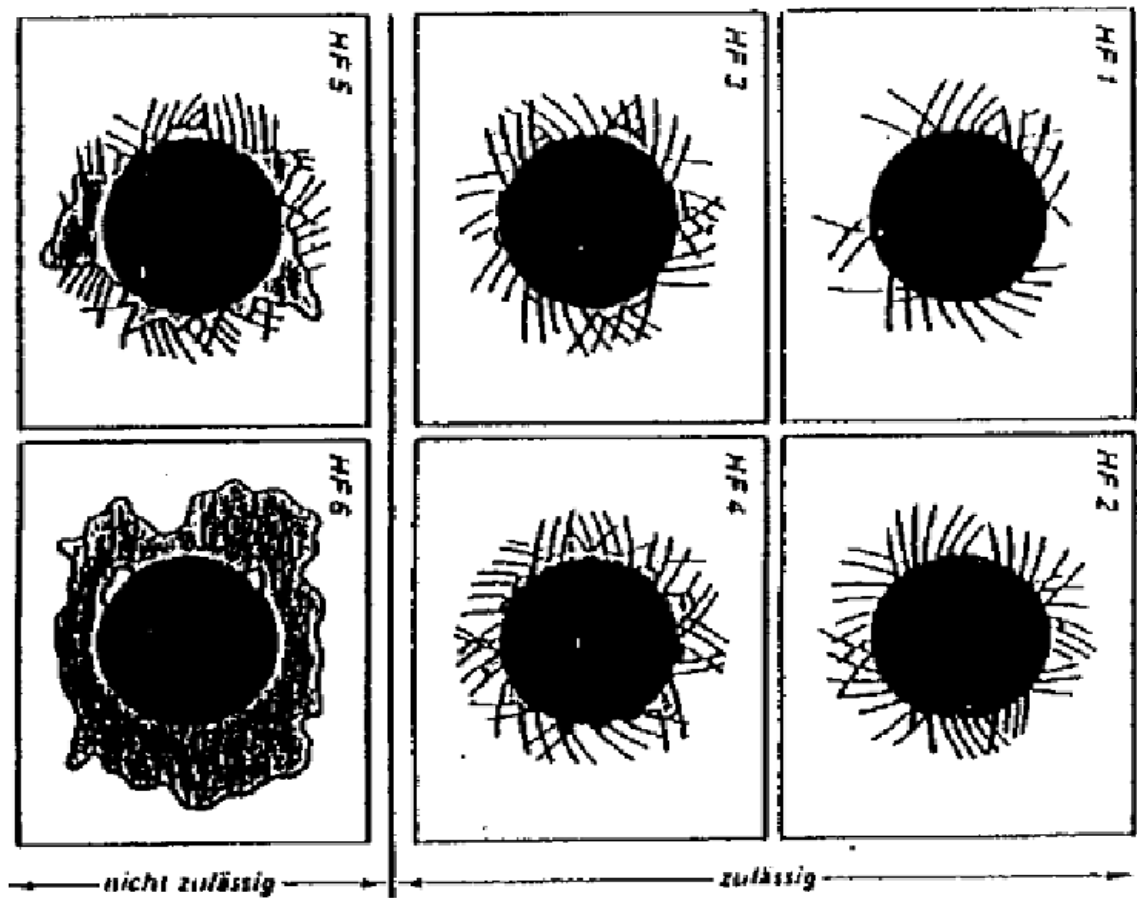


Рисунок Г1 - Шкала класса адгезии керамических покрытий по методу прокола алмазным конусом Роквелла.

Приложение Д

Параметры (режимы) нанесения покрытий и работы установки ННВ 6

Таблица Д 1 – Параметры работы установки при нанесении многослойного функционального покрытия

Параметр	Значение
Ток дуговых испарителей гафния, А	2 x 75
Ток дугового испарителя титана, А	1 x 60
Потенциал подложки, В	220
Давление азота в камере, Па	0,1
Частота вращения подложки (изделия), об/мин	2,0
Время конденсации слоев, с	3600
Дистанция от подложки до катода, мм	365

Таблица Д 2 – Параметры работы установки

Параметр	Значение
Ток дуговых испарителей гафния, А	2X75
Потенциал подложки, В	250
Давление азота в камере, Па	0,1
Частота вращения подложки (изделия), об/мин	2,0
Время конденсации гафниевого слоя, с	60
Дистанция от подложки до катода, мм	360

Таблица Д 3 – Параметры работы установки при ионном травлении

Параметр	Значение
Ток дугового испарителя титана, А	60
Потенциал подложки, В	600-800
Давление остаточной атмосферы, Па	(3-5)0,01
Частота вращения подложки (изделия), об/мин	2,0
Время травления (очистки), с	300-600*
Дистанция от подложки до катода, мм	365

*Время травления (очистки) 5 мин обусловлено достижением критической температуры подложкой (титан β структуры - 600 °С).

Таблица Д 4 – Параметры работы установки при конденсации адгезионного подслоя

Параметр	Значение
Ток дугового испарителя титана, А	60
Потенциал подложки, В	250
Давление азота в камере, Па	0,05 – 0,1
Частота вращения подложки (изделия), об/мин	2,0
Время конденсации, с	60-120
Дистанция от подложки до катода, мм	365

Таблица Д 5 – Параметры работы установки при нанесении многослойного функционального слоя покрытия

Параметр	Значение
Ток дугового испарителя титана, А	60
Ток дуговых испарителей гафния, А	2X75
Потенциал подложки, В	230
Давление азота в камере, Па	0,1
Частота вращения подложки (изделия), об/мин	2,0
Время конденсации слоев, с	3600
Дистанция от подложки до катода, мм	365

Верхний слой покрытия состоит из слоя нитрида гафния и нанокристаллитов.

Таблица Д 6 - Параметры работы установки при нанесении слоя из нитрида гафния

Параметр	Значение
Ток дуговых испарителей гафния, А	2X75
Потенциал подложки, В	230
Давление азота в камере, Па	0,1
Частота вращения подложки (изделия), об/мин	2,0
Время конденсации гафниевого слоя, с	60
Дистанция от подложки до катода, мм	365

Таблица Д 7 – Режимы нанесения покрытий методом КИБ при формировании многослойного покрытия на природном коллагенсодержащем материале – коже

N/пп	Ток дуговых испарителей, J, А	Время конденсации, τ , мин	Опорное напряжение, U, В
1	80	10	0
2	60	5	100
3	80	5	180
4	60	30	150
5	80	20	100
6	70	10	50
7	60	15	0
8	70	30	100
9	70	20	50
10	80	5	0
11	90	5	0
12	60	20	50

Таблица Д 8 - Режимы нанесения покрытий методом КИБ

Параметры	Режим 1	Режим 2	Режим 3	Режим 4	Режим 5
Ток дуговых испарителей, J, А	80	70	60	70	60
Время конденсации, τ , мин	10	10	15	20	20
Опорное напряжение, U, В	0	50	0	50	50

Приложение Е

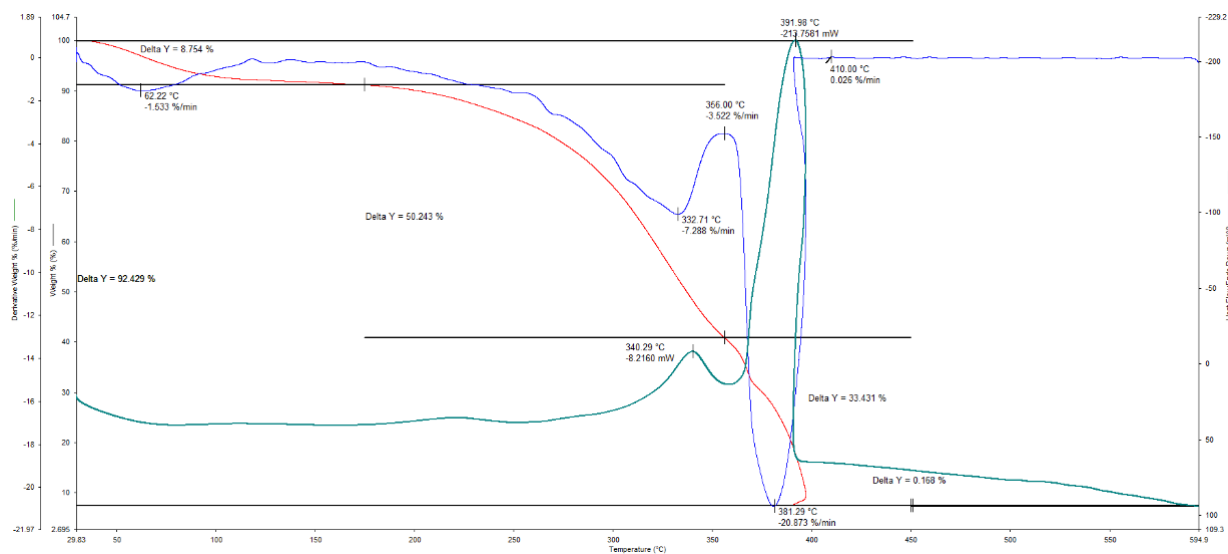


Рисунок Е 1 - Термоаналитические кривые ТГ-ДТГ, ДТА образца «1»
(красная – ТГ-кривая, синяя – ДТГ-кривая, зеленая – ДТА-кривая)

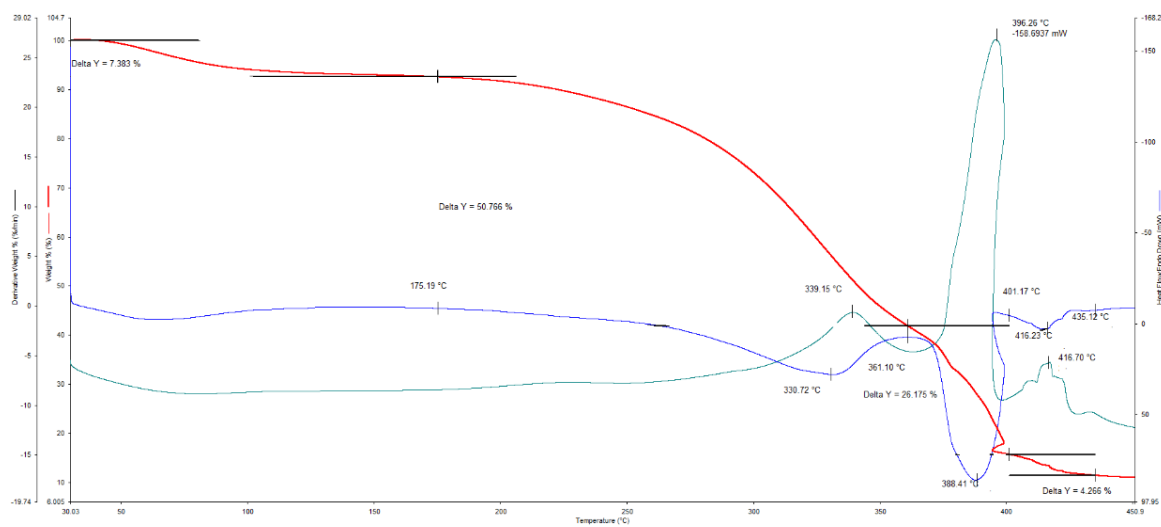


Рисунок Е 2 - Термоаналитические кривые ТГ-ДТГ, ДТА образца «2»

Результаты дополнительных исследований многослойного нитридного гафниево-титанового нанопокрyтия

Оже-электронные исследования

Ток первичного электронного пучка при записи Оже-спектров составлял $\sim 1.5 \times 10^{-8}$ А, ускоряющее напряжение – 10кВ. Выбор точек и зон элементного Оже-анализа осуществлялся по РЭМ-изображениям (рис. Е3).

Полученные Оже-электронные спектры представлены на рис. Е4 и рис. Е5. На рисунке Е6 показана зона записи профиля распределения элементов по глубине, сам профиль представлен на рис. Е7. Условия записи профиля – ионный пучок Ar^+ , 3кВ; цикл травления – 4 сек с вращением образца, 250 циклов; электронный пучок – 10 кВ, $\sim 1.5 \times 10^{-8}$ А; общее время записи профиля – 21 час 17 мин. На рисунке Е3 показана зона анализа поверхности многослойного нитридного гафний титанового покpытия.

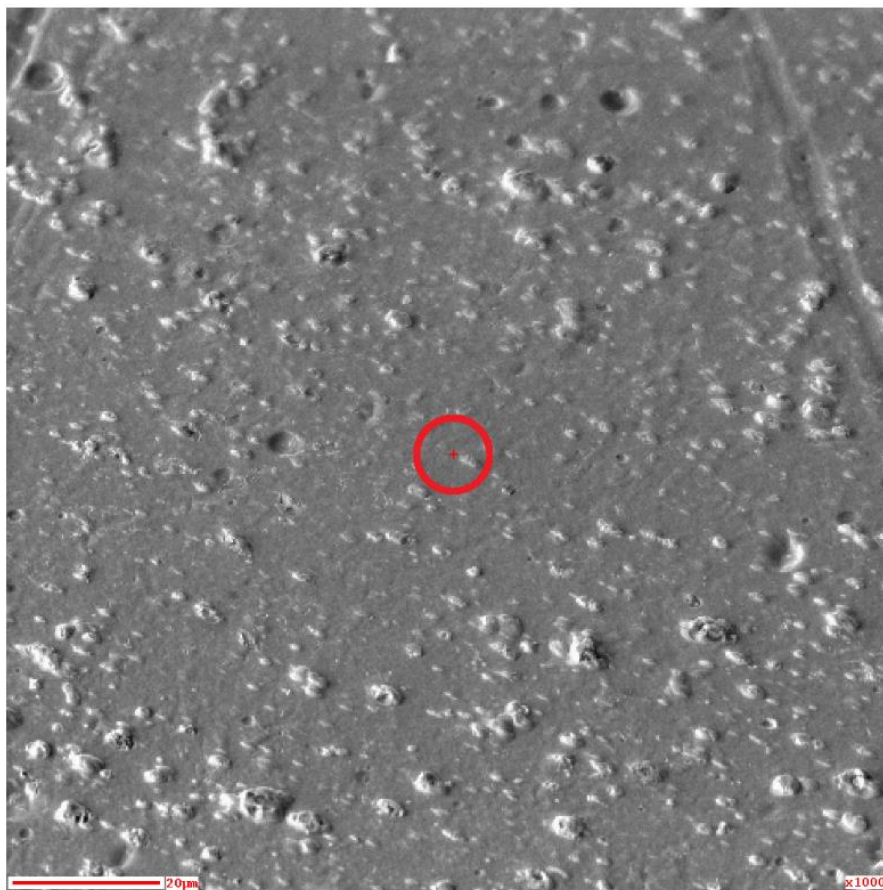


Рисунок Е3 - Поверхность многослойного нитридного гафний-титанового покpытия. Расположение зоны элементного Оже-анализа состава покpытия на поверхности (диам. $\sim 10 \mu\text{m}$).

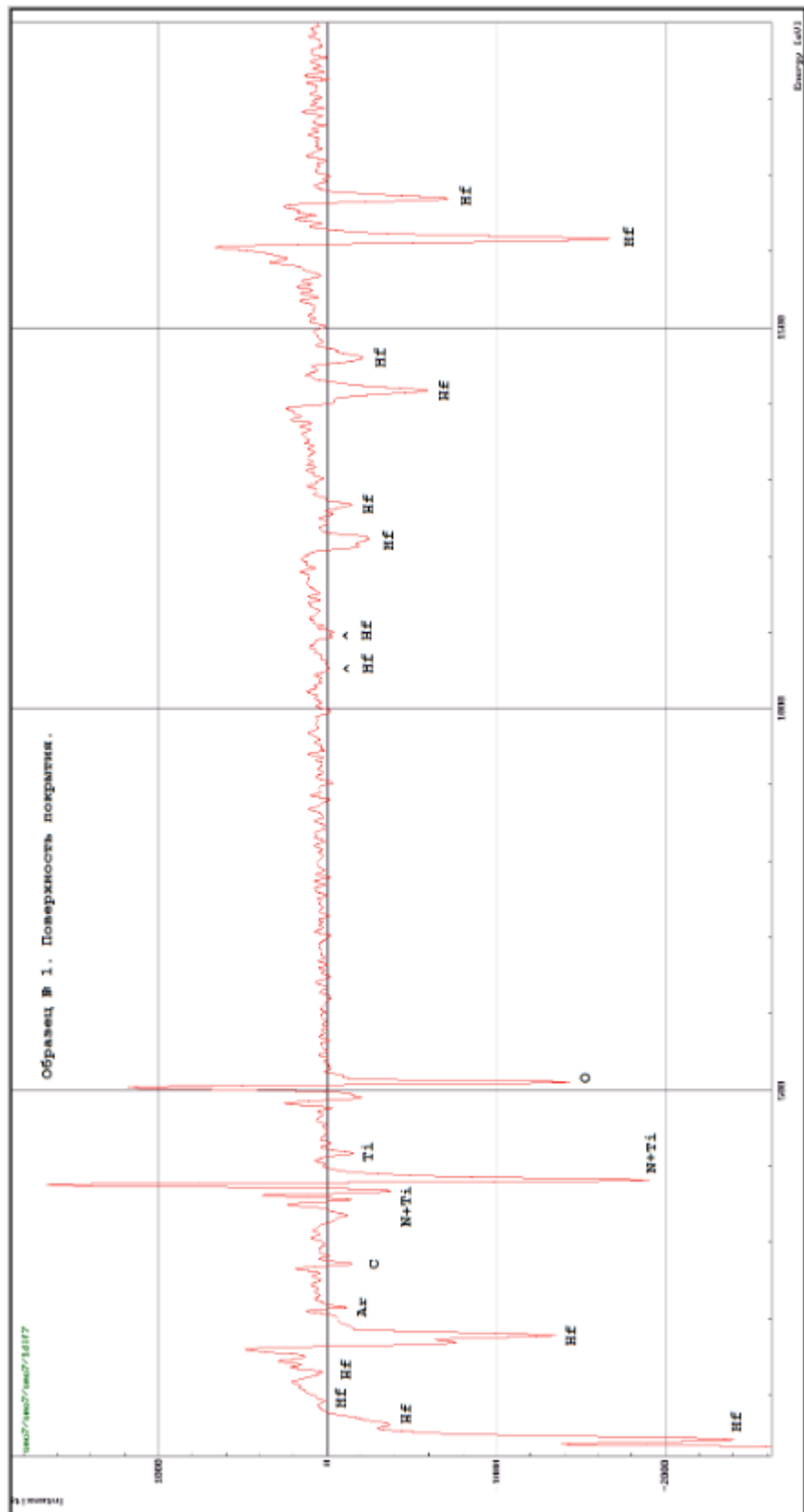
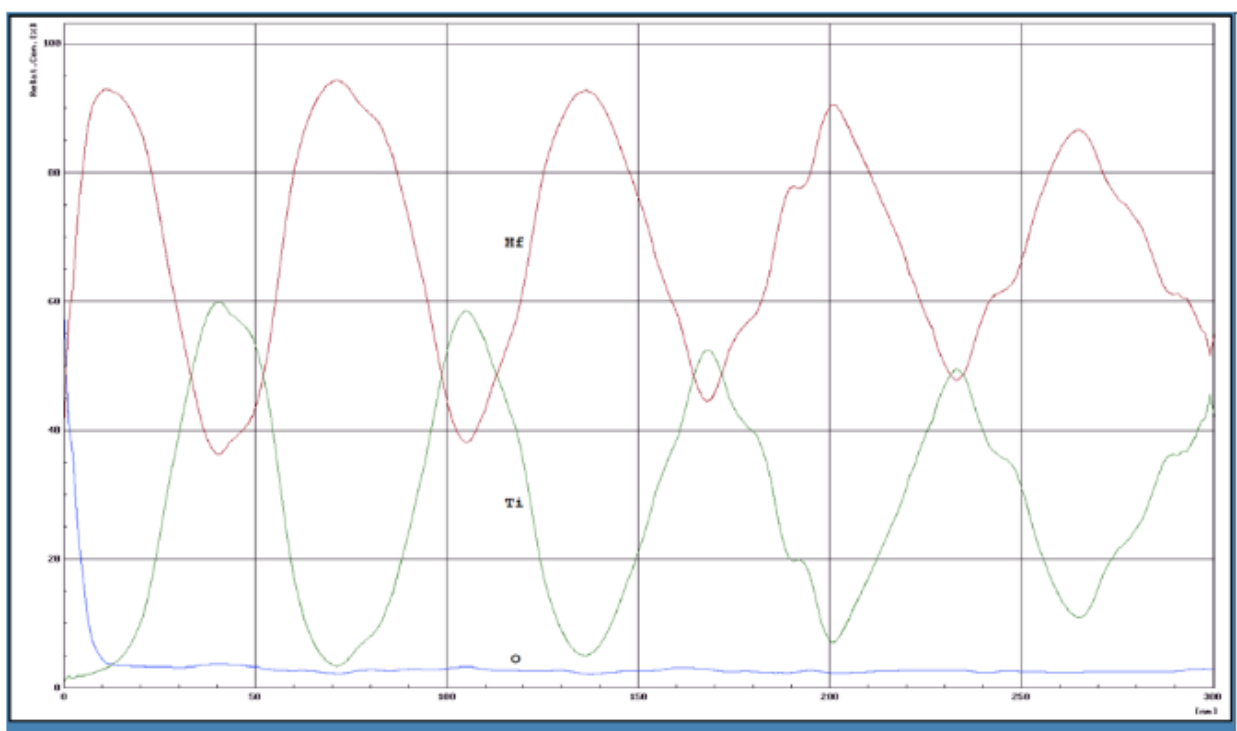
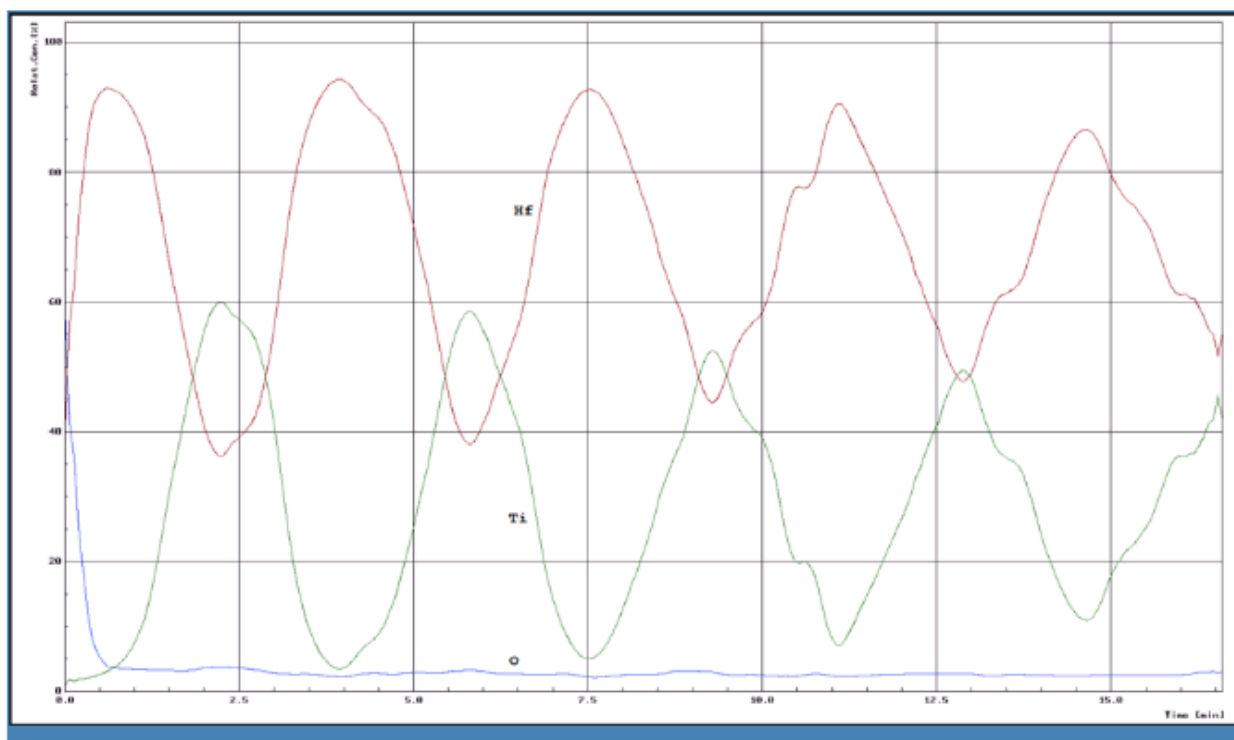


Рисунок Е4 - Поверхность покрытия. Элементный Оже-анализ покрытия на поверхности (диам. ~10μm).



Рисунки E5-E6 – Профиль распределения элементов по глубине – O, Ti, Hf.

Распределение азота не показано на профиле из-за наложения его пика на сателлитный пик титана. Шкала глубины рассчитывалась из значения скорости травления по TiN $\sim 18\text{nm/min}$ при 3kV Ar⁺.

Поверхностный слой многослойного нитридного гафний титанового покрытия состоит из нитрида гафния. Причем нитрид гафния в составе имеет по поверхности кислород, который не определяется, как соединение, вероятно адсорбирован из

атмосферы или из примесей газа аргона в связи с большим сродством элементов 4 группы к активным газам.

Смешивание в покрытии элементов гафния и титана не зафиксировано, элементы располагаются слоями с толщиной 14-25 нм.

Оже-электронные исследования на сколе и микрокаплях поверхности многослойного нитридного гафниево-титанового покрытия.

Ток первичного электронного пучка при записи Оже-спектров составлял $\sim 1 \times 10^{-9}$ А или $\sim 1 \times 10^{-8}$ А, ускоряющее напряжение – 10кВ. Выбор точек и зон элементного Оже-анализа осуществлялся по РЭМ-изображениям рис. Е7 и Е 9.

Полученные Оже-электронные спектры представлены на рис. Е8 и Е10. Подложка покрытия – сталь.

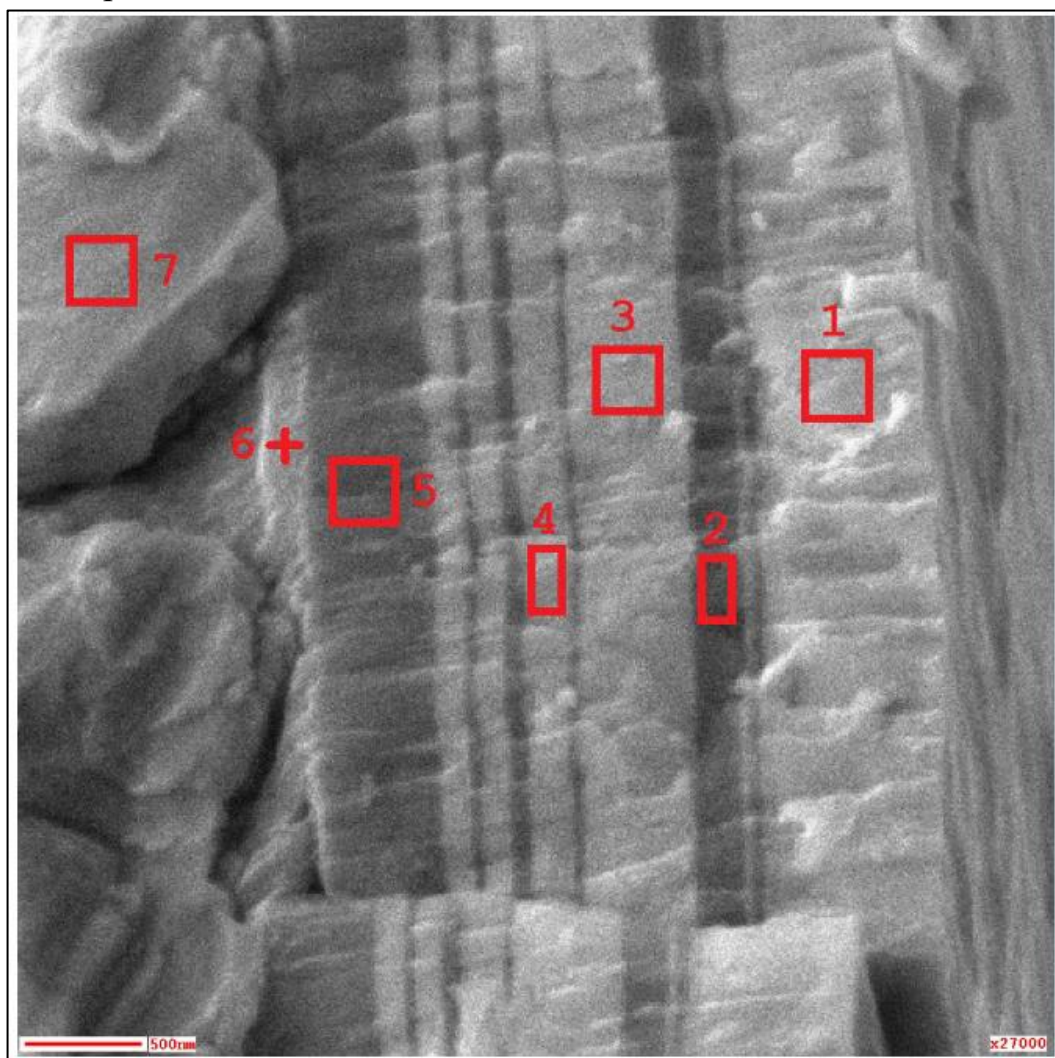


Рисунок Е7 – Излом многослойного нитридного гафний-титанового покрытия. Расположение зон 1-7 элементного Оже-анализа состава покрытия на поверхности излома.

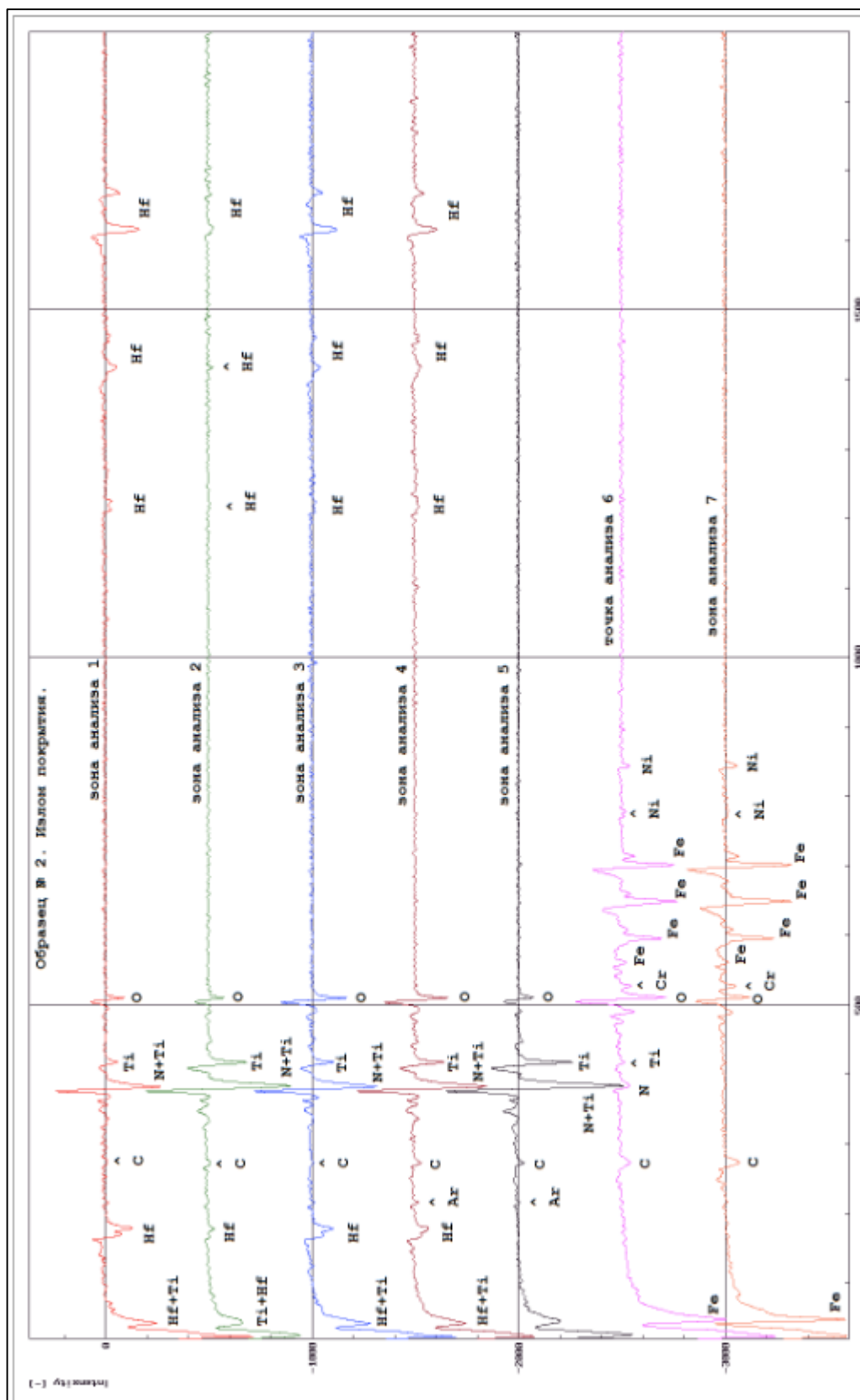


Рисунок Е8 – Запись профиля распределения элементов по площадкам.
Элементный Оже-анализ излома покрытия в зонах 1-7.

Скол-излом многослойного нитридного гафний титанового покрытия получен при увеличении 27тыс крат и на нем расположены площадки анализа состава.

Площадки 1,3,4 имеют схожий состав с преимуществом в нем нитрида гафния, Площадки 2,5 имеют схожий состав с преимуществом в нем нитрида титана. Точка анализа 6 имеет диаметр менее 10 нм- это послой от покрытия к стальной основе и ее состав включает кроме железа элемент титан, который создает решеточную структуру для правильного формирования кубической структуры нитрида титана. Профили содержат в минимальные количества Ar.

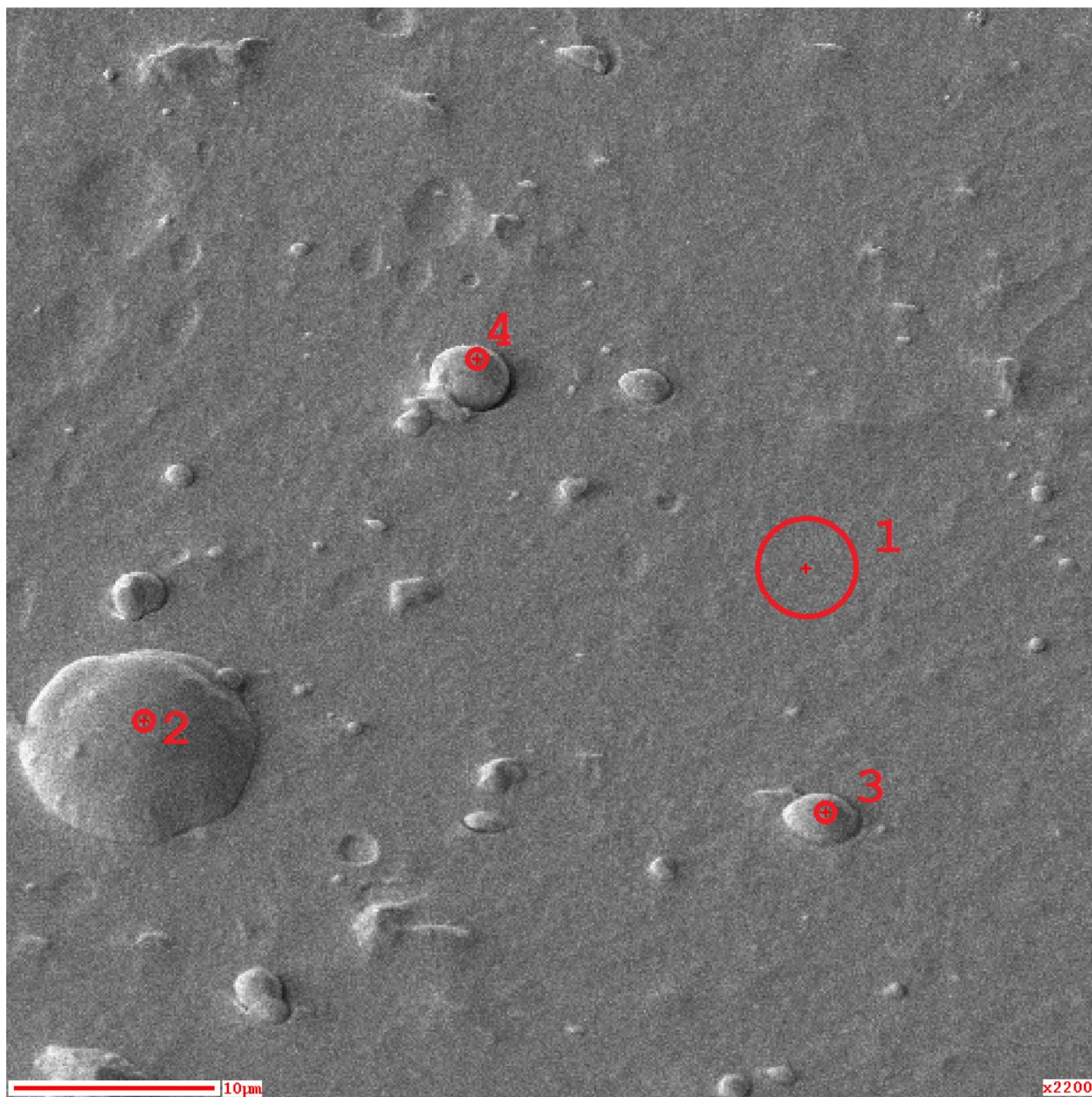


Рисунок Е9 – Поверхность многослойного нитридного гафний титанового покрытия. Расположение зон 1-4 элементного Оже-анализа состава покрытия на поверхности покрытия (диам. зоны 1 - ~5μm, диам. зон 2-4 - ~1μm).

Запись профиля распределения элементов по площадкам приведена на рисунке Е 10.

Состав химических элементов по поверхности покрытия и капельной фазы идентичен. Наличие кислорода объясняется его адсорбцией в гафнии.

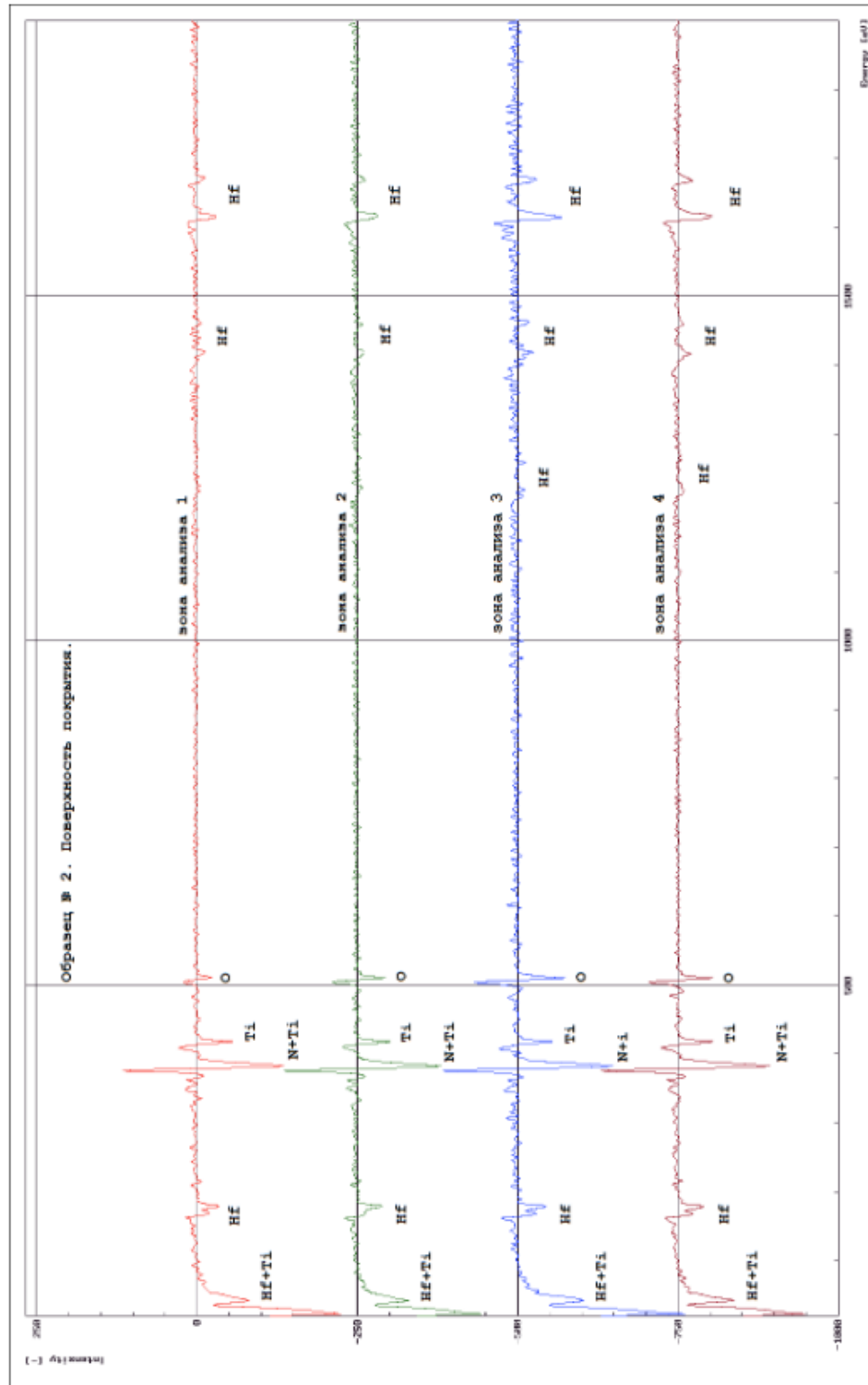


Рисунок Е10 – Запись профиля распределения элементов по площадкам. Элементный Оже-анализ излома покрытия в зонах 1-4.

Приложение Ж

Копии заключений биологических исследований



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ И СОЦИАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ**
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ
ИНСТИТУТ МЕДИЦИНСКОЙ ТЕХНИКИ**

Свидетельство
РОСЗДРАВНАДЗОРА
№ ФС 24-ПТИ-06
от 27.03.2006


«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ФГУ «ВНИИИМТ»
Ю. К. Ларионов
«22» декабря 2010 г.

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ N 164-10 от 22.12.2010 г.

Наименование медицинского изделия: Инструменты детские с биостойкими и биоактивными покрытиями для отсечения тканей при оперативных вмешательствах КХТИ», производства ООО ПТО «Медтехника». ТУ 9434-002-02069639-2010.

Назначение изделия или материала: Детская хирургия. Изделия применяются для отсечения тканей при оперативных вмешательствах: на органах брюшной полости; для отведения лёгкого; для разведения мягких тканей и отведения краёв раны.

Вид контакта с организмом: Кратковременный контакт с тканями организма.

Причины исследования: Испытания медицинских изделий с целью регистрации в Росздравнадзоре РФ.

Изделие представлено на испытания ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет».

Испытания проведены на основании письма ГОУ ВПО КГТУ № 160-2380/03 от 16.07.2010.

Испытания проведены в соответствии с документами: Стандарты серии ГОСТ Р ИСО 10993-2009 «Оценка биологического действия медицинских изделий»: «Ч. 1. Оценка и исследования». «Ч. 2. Требования к обращению с животными»; «Ч. 4. Исследование изделий, взаимодействующих с кровью». «Ч. 11. Исследование общетоксического действия». «Ч. 12. Приготовление проб и контрольные образцы». «Ч. 18. Исследование химических свойств материалов». ГОСТ Р 52770-2007 «Изделия медицинские. Требования безопасности. Методы санитарно-химических и токсикологических испытаний». ГОСТ Р 51148-98 «Изделия медицинские. Требования к образцам и документации, представляемым на токсикологические, санитарно-химические испытания, испытания на стерильность и пирогенность». «Сборник руководящих методических материалов по токсиколого-гигиеническим исследованиям полимерных материалов и изделий на их основе медицинского назначения», МЗ СССР, 1987.

3400346

1. Наименование применяемых материалов, НД на них или рецептурный состав, способ стерилизации изделия:

Инструменты изготовлены из нержавеющей стали марки 20Х13 (ГОСТ 5632-72), покрытие инструментов – смесь нитридов титана и гафния, толщина покрытия 3-5 мкм. Дезинфекция, предстерилизационная очистка, стерилизация в соответствии с МУ 287-113. Упаковка – коробка из коробочного картона ГОСТ 7933. Изделия поставляются в нестерильном виде. Для санитарно-химических и токсикологических испытаний отобраны образцы инструментов из всех трех групп изделий: зеркало-подъемник, зеркало лёгочное, крючок пластинчатый.

2. Краткое изложение результатов испытаний:

2.1. Результаты санитарно-химических испытаний: Изменение значения рН вытяжек (0,9% раствор NaCl) из рабочих поверхностей инструментов в сравнении с контролем составляет от 0,27 до 0,35 (допустимое $\pm 1,0$). Миграция металлов в вытяжки из образцов, определяемая атомно-абсорбционным методом составила (в мг/л): железо – 0,0100-0,0236; хром – 0,030-0,058. Допустимые содержания указанных металлов составляют (в мг/л) соответственно: 0,3; 0,1.

2.2. Результаты токсикологических испытаний: Изучение общетоксического и раздражающего действия проводили в условиях однократного внутрибрюшинного введения вытяжек из образцов инструментов белым мышам. На протяжении всего периода наблюдения не отмечено гибели подопытных животных, изменений внешнего вида, поведения, двигательной активности по сравнению с контрольной группой животных. При вскрытии животных макроскопически не выявлено патологических изменений внутренних органов и тканей. Коэффициенты масс внутренних органов подопытных животных не имеют статистически достоверных отличий от аналогичных показателей контрольных животных. Вытяжки из образцов не проявили гемолитического действия в опытах «ин витро» с изолированными эритроцитами кроликов: гемолиз 0,04-0,09 % при допустимом значении показателя менее 2%.

3. Выводы по результатам испытаний: Инструменты детские с биостойкими и биоактивными покрытиями для оттеснения тканей при оперативных вмешательствах КХТИ» по токсикологическим и санитарно-химическим показателям отвечают требованиям, предъявляемым к медицинским изделиям, кратковременно контактирующим с тканями организма.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Инструменты детские с биостойкими и биоактивными покрытиями для оттеснения тканей при оперативных вмешательствах КХТИ», производства ООО ПТО «Медтехника» по ТУ 9434-002-02069639-2010 нетоксичны, отвечают требованиям нормативной документации.

Заведующий отделом токсикологических испытаний
и исследований материалов и медицинских изделий,
руководитель ИЛ, к. м. н.

Перова Н. М.

Ответственные за испытания:
Старший научный сотрудник

Карамышева А. В.



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ И СОЦИАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ
ИНСТИТУТ МЕДИЦИНСКОЙ ТЕХНИКИ**

Свидетельство об аккредитации
РОСЗДРАВНАДЗОРА
№ 040-АКО
от «18» февраля 2011 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ФГУ «ВНИИМТ» Росздравнадзора
Ю. К. Ларионов
«15» августа 2011 г.

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ № 143-11 от 15.08.2011 г.

Наименование изделия: «Винт кортикальный гексагональный», «Пластина для остеосинтеза прямая» производства ООО ПТО «Медтехника», Казань. ТУ 9437-025-406-8690-01.

Назначение изделия или материала: Травматология, ортопедия. Изделия используются для остеосинтеза.

Вид контакта с организмом: Длительный контакт с внутренней средой организма.

Причины исследования: Испытания медицинского изделия с целью регистрации в Росздравнадзоре.

Изделие представлено на испытания ОАО СКТБ «МЕДИНСТРУМЕНТ».

Испытания проведены на основании письма ОАО СКТБ «МЕДИНСТРУМЕНТ» № 10/24 от 30.06.2011 г.

Испытания проведены в соответствии с документами: Стандарты серии ГОСТ Р ИСО 10993-2009 «Оценка биологического действия медицинских изделий»: «Ч. 1. Оценка и исследования»; «Ч. 2. Требования к обращению с животными»; «Ч. 4. Исследование изделий, взаимодействующих с кровью»; «Ч. 10. Исследование раздражающего и сенсибилизирующего действия»; «Ч. 11. Исследование общетоксического действия»; «Ч. 12. Приготовление проб и контрольные образцы»; «Ч. 18. Исследование химических свойств материалов», ГОСТ Р 52770-2007 «Изделия медицинские. Требования безопасности. Методы санитарно-химических и токсикологических испытаний», ГОСТ Р 51148-98 «Изделия медицинские. Требования к образцам и документации, представляемым на токсикологические, санитарно-химические испытания, испытания на стерильность и пирогенность», «Сборник руководящих методических материалов по токсиколого-гигиеническим исследованиям полимерных материалов и изделий на их основе медицинского назначения», МЗ СССР, 1987.

1. Наименование применяемых материалов, НТД на них или рецептурный состав, способ стерилизации изделия: Винты кортикальные – титановый сплав BT16 (ОСТ 190201). Пластина для остеосинтеза – титановый сплав BT1-0 (ГОСТ 19807). Покрытие – смесь нитридов титана и гафния в соотношении 1:1, толщиной 5-6 мкм. Дезинфекция, предстерилизационная очистка, стерилизация по НД производителя в соответствии с МУ 287-113. Изделия поставляются в нестерильном варианте.

2. Краткое изложение результатов испытаний: Проведена токсикологическая экспертиза материалов и НД на них, используемых при изготовлении винта кортикального и пластины для остеосинтеза производства ООО ПТО «Медтехника», а также токсикологических заключений на медицинские изделия, имеющие длительный контакт с тканями организма, с применением аналогичных материалов. Экспертизой установлено, что имплантаты для остеосинтеза, изготовленные из материалов, указанных в п. 1, ранее проходили токсикологические испытания во «ВНИИИМТ». Результаты испытаний свидетельствовали о достаточной химической стабильности изделий, отсутствии у них местного раздражающего, общетоксического, сенсибилизирующего и мутагенного действия в условиях имплантации.

2.1. Результаты санитарно-химических испытаний: Изменение значения pH вытяжек из образцов изделий (0,9% NaCl) в сравнении с контролем составляет 0,13-0,21 (допустимое $\pm 1,00$). Миграция металлов в вытяжки, определяемая ААМ, составила (в мг/л): титан – менее 0,08; железо – 0 (пластина) и 0,1 (винт); никель 0,01 (винт) и 0 (пластина); хром – 0 во всех случаях. Допустимые содержания указанных металлов составляют соответственно (в мг/л): 0,1; 0,3; 0,1.

2.2. Результаты токсикологических испытаний: Изучение острой токсичности проводили в условиях внутрибрюшинного введения вытяжек из изделий белым мышам. На протяжении всего периода наблюдения не отмечено гибели подопытных животных, изменений внешнего вида, поведения, двигательной активности по сравнению с контрольной группой животных. На вскрытии животных макроскопически не выявлено патологических изменений внутренних органов и тканей подопытных животных. Коэффициенты масс внутренних органов подопытных животных не имеют статистически достоверных отличий от аналогичных показателей контрольных животных. Вытяжки из образцов не проявили гемолитического действия в опытах «in vitro» с изолированными эритроцитами кроликов: гемолиз 0% в обоих случаях при допустимом значении показателя менее 2%.

3. Выводы по результатам испытаний: «Винт кортикальный гексагональный», «Пластина для остеосинтеза прямая» по токсикологическим и санитарно-химическим показателям отвечают требованиям, предъявляемым к медицинским изделиям, длительно контактирующим с тканями человека.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

«Винт кортикальный гексагональный», «Пластина для остеосинтеза прямая» производства ООО ПТО «Медтехника», Казань, по ТУ 9437-025-406-8690-01, нетоксичны, отвечают требованиям нормативной документации.

Заведующий отделом токсикологических испытаний
и исследований материалов и медицинских изделий,
руководитель ИЛ, к. м. н.

Перова Н. М.

Ответственные за испытания:
Старший научный сотрудник
Ведущий научный сотрудник, к. х. н.

Карамышева А. В.
Маклакова И. А.

Протокол заседания Локального этического комитета

Локальный Этический Комитет
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Казанский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
420012, Казань ул. Бутлерова, 49 **тел/факс (843)236-45-30**

Протокол заседания № 8

от 29 октября 2024 г.

Заседание состоялось по адресу: в 15.00 в онлайн-режиме согласно СОП 19.

На заседании присутствовали: Гурылева М.Э. – председатель,
 Члены ЛЭК: Фазульязнова А.И., Хамитова Г.М., Балеева Л.В., Галеева З.М., Мамлеев Р.Н.,
 Вахитов Х.М., Нурмеев И.Н., Григорьева И.А., Камалова А.А., Фатыхов Р.И., Гирфанова Н.В.
 Секретарь – Ольшанская Ф.Г.

Слушали:

Научно-исследовательская работа «Клиническое обоснование применения погружных имплантатов с покрытием нитридами титана и гафния с высокочастотной плазменной обработкой», запланированная на кафедрах травматологии, ортопедии и хирургии экстремальных состояний Казанского государственного медицинского университета, плазмохимических технологий наноматериалов и покрытий Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ-КХТИ) и хирургии, акушерства и патологии мелких животных Казанской государственной академии ветеринарной медицины имени Н.Э. Баумана.

Руководители:

1. **Ахтямов Ильдар Фуатович** – д.м.н., профессор, заведующий кафедрой травматологии, ортопедии и хирургии экстремальных ситуаций ФГБОУ ВО КГМУ.
2. **Гребенщикова Марина Михайловна** - доцент, к.т.н., доцент кафедры Плазмохимических технологий наноматериалов и покрытий ФГБОУ ВО «КНИТУ».
3. **Шакирова Фанна Владимировна** – д.в.н., доцент, профессор кафедры хирургии, акушерства и патологии мелких животных Казанской государственной академии ветеринарной медицины имени Н.Э. Баумана.

Исполнители:

1. **Бережная Анна Александровна** – студентка 4 курса факультета ветеринарной медицины Казанской государственной академии ветеринарной медицины имени Н.Э. Баумана.
2. **Куткина Елизавета Дмитриевна** – студентка 4 курса факультета ветеринарной медицины Казанской государственной академии ветеринарной медицины имени Н.Э. Баумана.
3. **Костылев Владислав Викторович** - магистрант 1 года обучения, 441-М101 группа ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра Плазмохимических технологий наноматериалов и покрытий.

Представленные документы:

1. Протокол исследований
2. Описание методов исследования
3. Профессиональные автобиографии руководителей и исполнителей

Решено:

Одобрить начало исследования.

Председатель

Секретарь



Гурылева М.Э.

Ольшанская Ф.Г.

Приложение И

Патенты, полученные по результатам диссертационного исследования



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2494172

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВПО "КНИТУ") (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012133945

Приоритет изобретения **07 августа 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **27 сентября 2013 г.**

Срок действия патента истекает **07 августа 2032 г.**



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.Л. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 170932

Культеприемник шинно-кожаного немодульного протеза

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU)*

Авторы: *Гребенщикова Марина Михайловна (RU), Миронов Михаил Михайлович (RU), Гарифуллина Альфия Раисовна (RU), Стародумова Елизавета Владимировна (RU)*

Заявка № 2016145729

Приоритет полезной модели 23 ноября 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 15 мая 2017 г.

Срок действия исключительного права на полезную модель истекает 23 ноября 2026 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 554 773** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК

A61L 27/06 (2006.01)

A61L 27/30 (2006.01)

C23C 14/30 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014108433/15, 25.02.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.02.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.02.2014

(45) Опубликовано: 27.06.2015 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2497977 C2, 10.11.2013. EP 2662051 A1, 13.11.2013. WO 2013143857 A1, 03.10.2013. US 4981756 A, 01.01.1991. SU 1134191 A1, 15.01.1985. ГРЕБЕНЩИКОВА М.М. Биологически безопасные кожные материалы протезно-ортопедического назначения, полученные с применением плазменных технологий. Автореф. дисс. " к.м.н, Казань, 2012, с.3-21

Адрес для переписки:

420108, респ. Татарстан, г.Казань, ул.
Меховщиков, 40, а/я 72, ООО НПЦ
"Технополис", директор Исмаилова С.М.

(72) Автор(ы):

Миронов Михаил Михайлович (RU),
Файзрахманов Искандер Фаридович (RU),
Васильев Ильгам Ильич (RU),
Усенко Виталий Александрович (RU),
Гребенщикова Марина Михайловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
Научно- производственный центр
"Технополис" (RU)

(54) МАТЕРИАЛ БАКТЕРИЦИДНОГО ПОКРЫТИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области медицинской техники, в частности к материалам для травматологии и ортопедии, и предназначено для изготовления медицинских имплантатов остеосинтеза. Бактерицидное покрытие для медицинских изделий состоит из конденсатов, образованных при ионной бомбардировке в процессе вакуумного электродугового испарения металлов в присутствии реагирующего газа - азота, на основе нитрида титана, и дополнительно

содержит в своем составе нитрид гафния при следующем соотношении элементов, мас. %: Ti - 17-24, Hf - 70-80 и N - 3-6. Использование изобретения позволяет получить покрытие для медицинских изделий долговременного контакта с тканями живого организма, с повышенной твердостью и бактериостатическими свойствами, что препятствует размножению патогенных микроорганизмов вблизи имплантата. 2 табл., 3 пр.

RU 2 554 773 C1

RU 2 554 773 C1

Приложение К

Фотографии срезов тканей животных при гистологическом исследовании

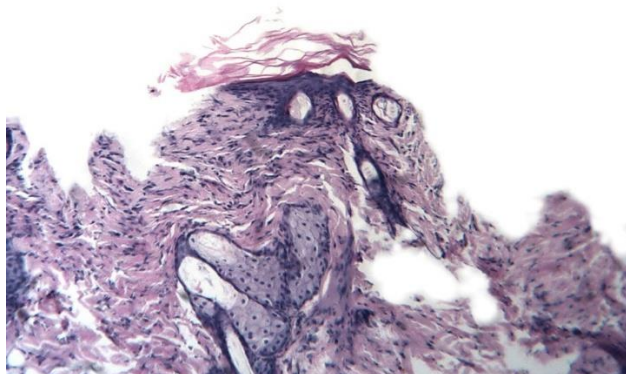


Рисунок К 1 - Десквамация и деструкция эпидермиса. Окраска гематоксилином и эозином. х 200.

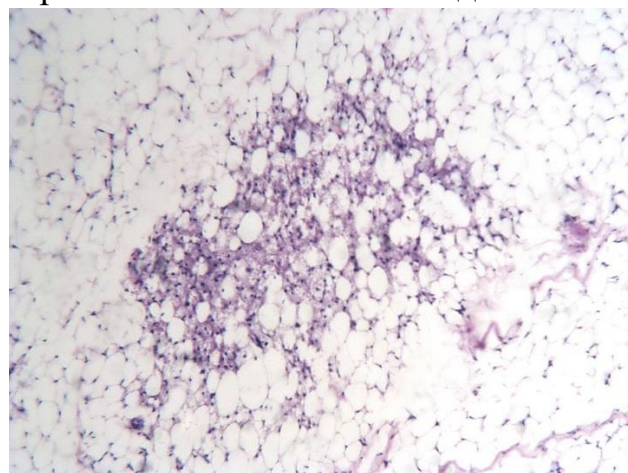


Рисунок К 2 - Некроз жировой клетчатки. Окраска гематоксилином и эозином. х 200.

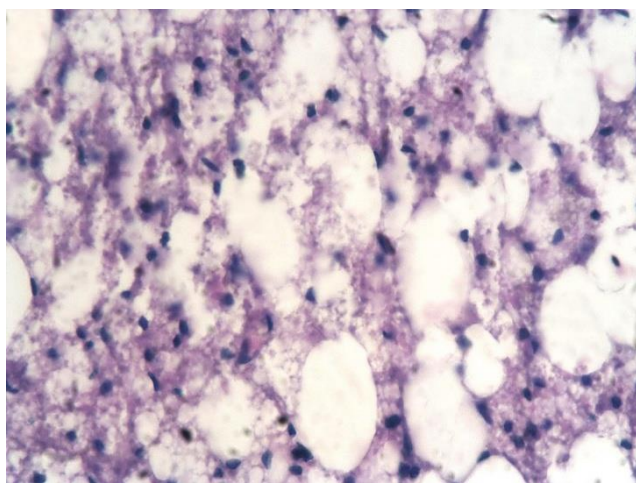


Рисунок К 3 - Деталь рис. 2. х 400.

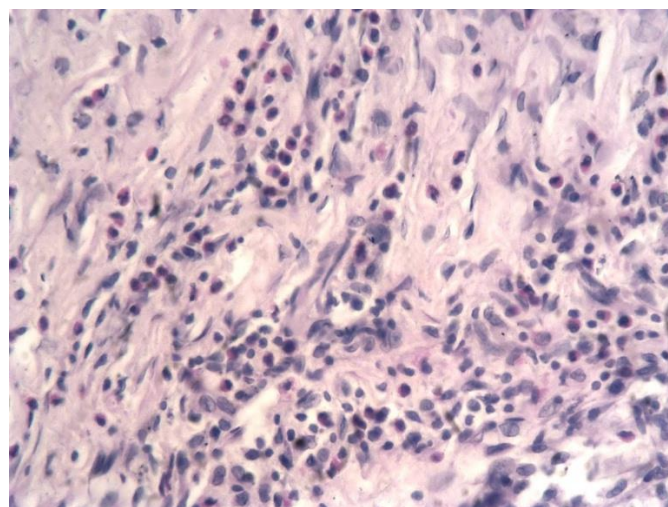


Рисунок К 4 - Диффузная воспалительная клеточная инфильтрация гиподермы. Окраска гематоксилином и эозином. х 400.

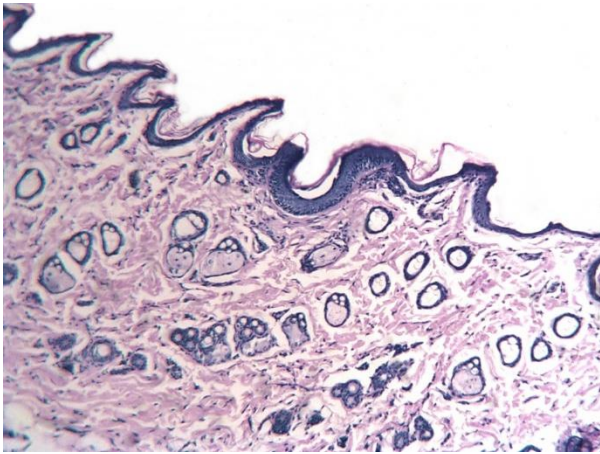


Рисунок К 5 - Нормальная гистологическая структура кожи. Окраска гематоксилином и эозином. х 200.

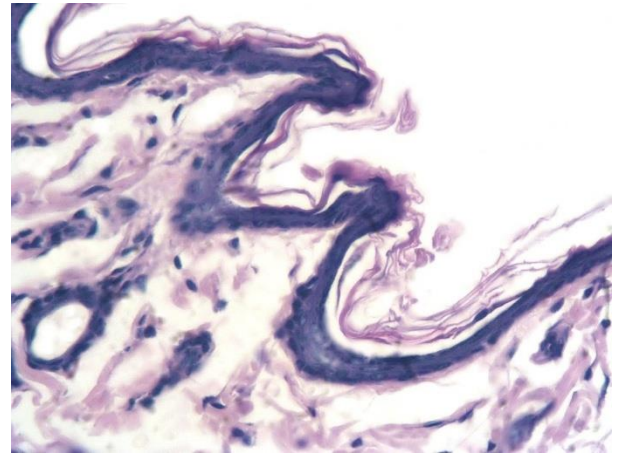


Рисунок К 6 - Деталь рис. 5: многослойный плоский ороговевающий эпителий. х 400.

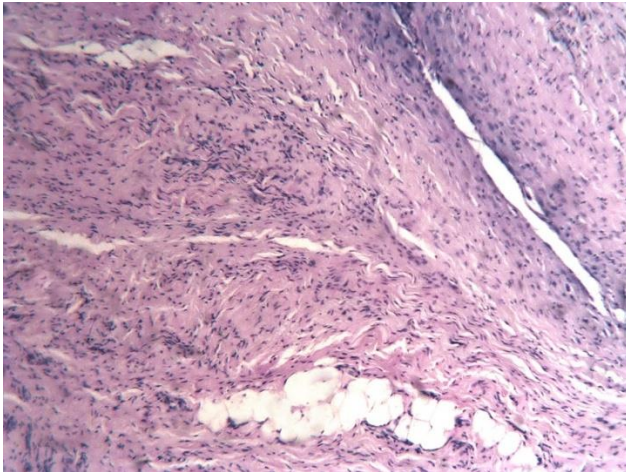


Рисунок К 7 - Склероз гиподермы. Окраска гематоксилином и эозином. х 200.

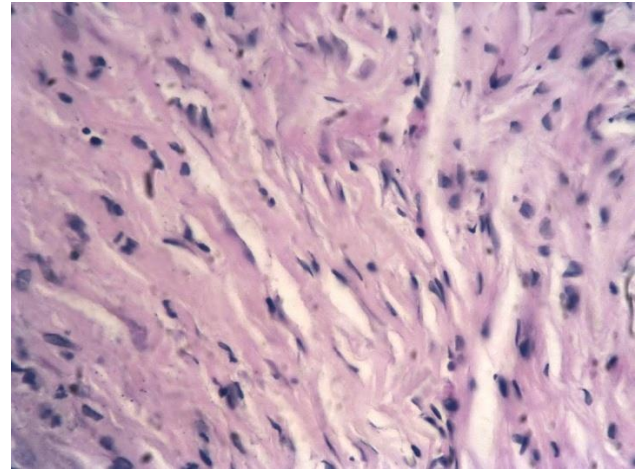


Рисунок К 8 - Деталь рис. 7. х 400.

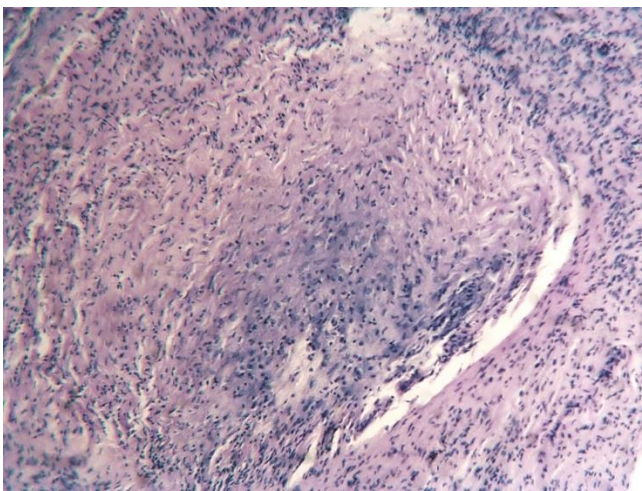


Рисунок К 9 - Эпителиоидно-клеточная гранулема. Окраска гематоксилином и эозином. х 200.

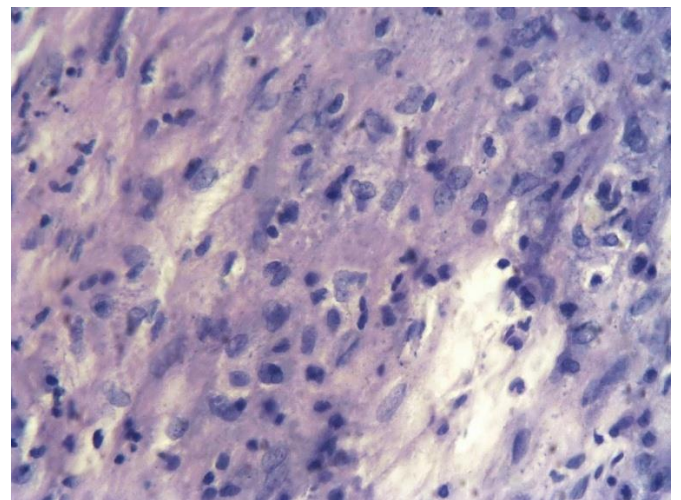


Рисунок Д 10 - Деталь рис. 9. х 400.

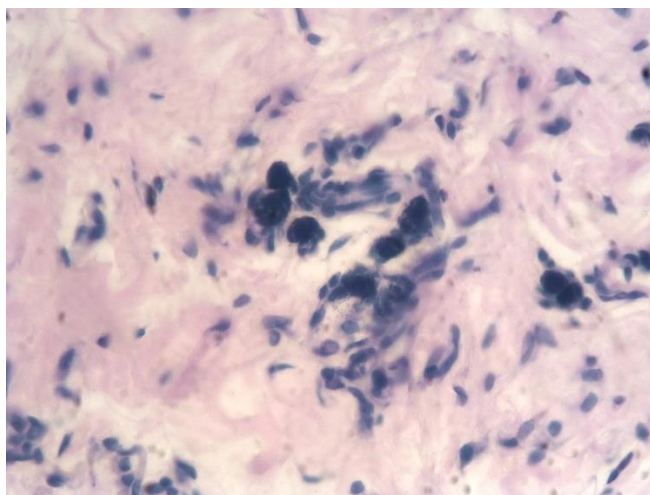


Рисунок К 11 - Тучные клетки в гиподерме. Окраска гематоксилином и эозином. х 400.

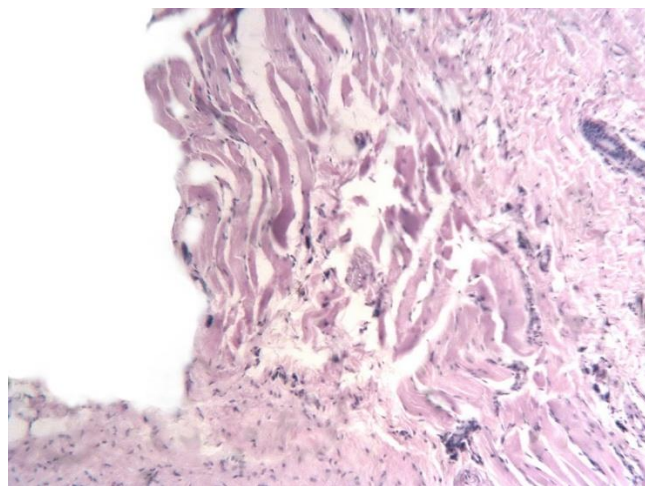


Рисунок К 12 - Некроз и деструкция подлежащей мышечной ткани. Окраска гематоксилином и эозином. х 200.

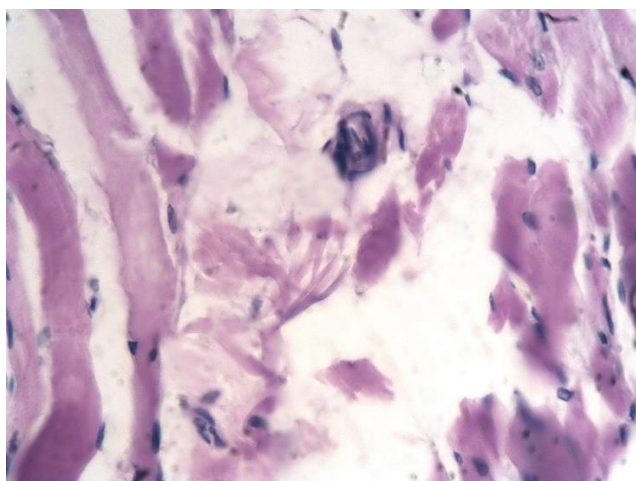


Рисунок К 13 - Деталь рис. 12. х 400.

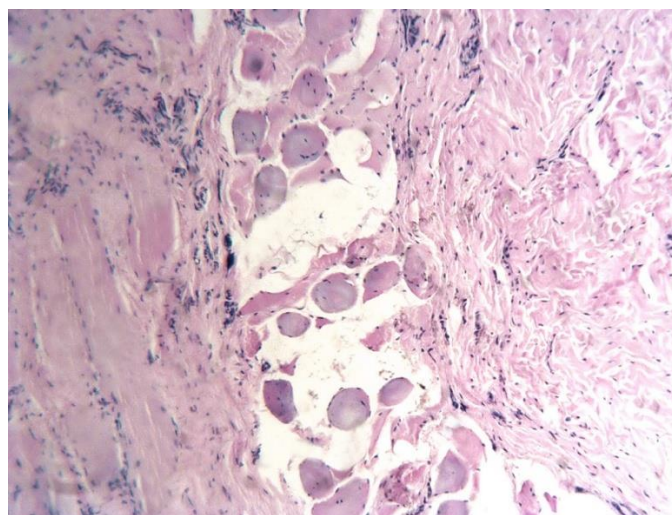


Рисунок К 14 - Некроз, деструкция и лизис подлежащей мышечной ткани. Окраска гематоксилином и эозином. х 200.

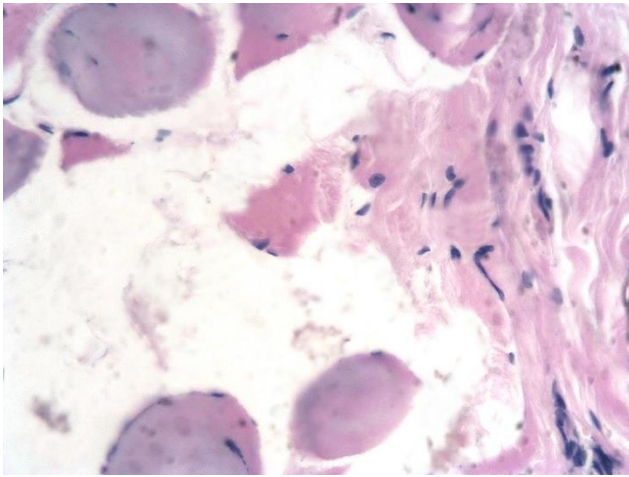


Рисунок К 15 - Деталь рис. 15. х 400.

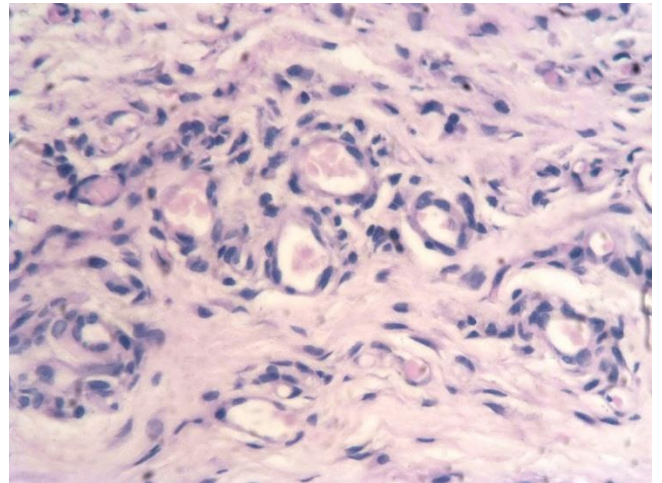


Рисунок К 16 - Участок трансформации грануляционной ткани в соединительную. Окраска гематоксилином и эозином. х 400.

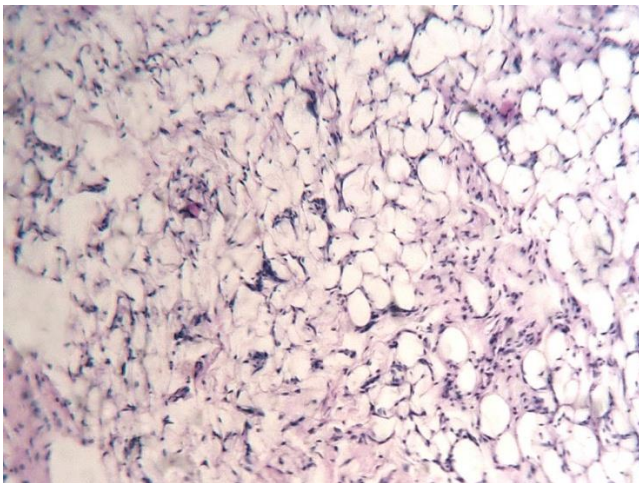


Рисунок К 17 - Тучные клетки в гиподерме. Окраска гематоксилином и эозином. х 400.

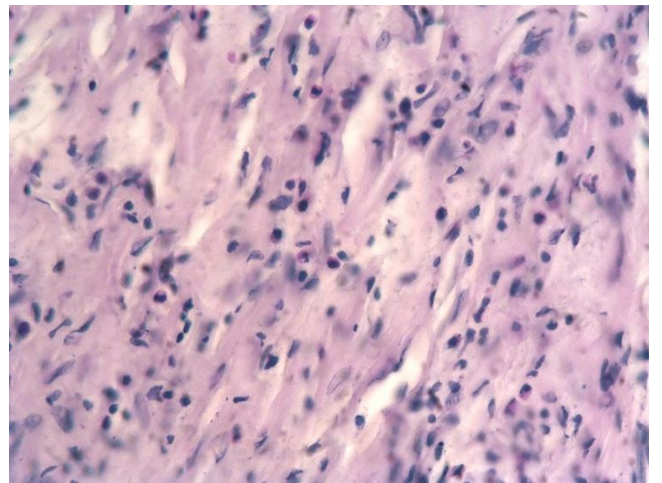


Рисунок К 18 - Лимфогистиоцитарная инфильтрация с примесью нейтрофилов в гиподерме. Окраска гематоксилином и эозином. х 400.

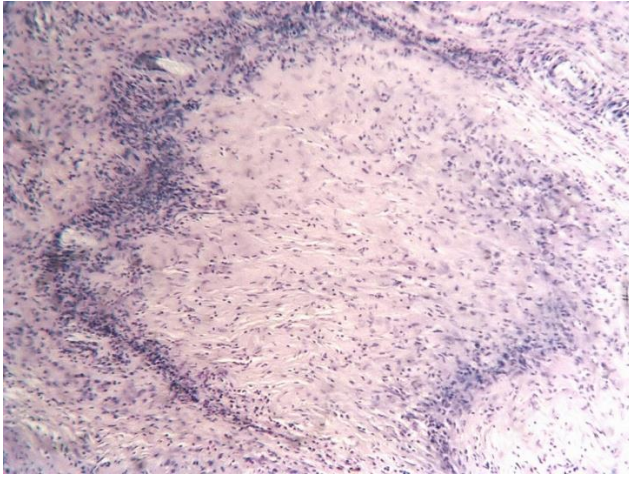


Рисунок К 19 - Эпителиоидно-клеточная гранулема в гиподерме. Окраска гематоксилином и эозином. х 200.

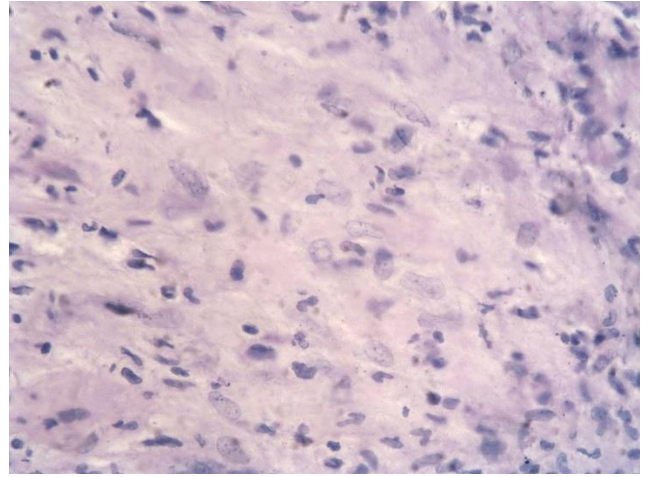


Рисунок К 20 – Деталь рисунка К19

Приложение Л
Результаты биологических исследований

Таблица Л1 – Результаты определения концентрации ионов металлов в водных вытяжках с помощью биохимического сенсора на основе иммобилизованной холинэстеразы при температуре 25 °С

№	Наименование образца	Продолжительность экстрагирования, сутки	Определенная концентрация, С, моль/л
1	Сталь 12Х18Н9Т*	60	Cr (5,00 ± 0,38) · 10 ⁻⁸
		90	Cr (5,00 ± 0,37) · 10 ⁻⁸
2	Медь	60	Cu (3,00 ± 0,38) · 10 ⁻⁹
		90	Cu (5,00 ± 0,42) · 10 ⁻⁸
3	Нитрид титана	60	По титану менее 10 ⁻⁹
		90	
4	Нитрид гафния	60	По гафнию менее 10 ⁻⁹
		90	
5	Нитрид титана и гафния	60	По титану менее 10 ⁻¹⁰
		90	По гафнию менее 10 ⁻¹⁰

* для данного образца результаты приведены по содержанию хрома.

Таблица Л2 – Количество жизнеспособных клеток культур микрофлоры в процентах, после воздействия суточной вытяжки из исследуемого материала

Культура	Материала покрытия TiN+HfN и сроки воздействия			
	4 час.		48 час.	
	О*	К	О	К
Staphylococcus aureus	17,5	100	0	35
E. coli	15	90	Спл.рост	Спл.рост
Pseudomonasae ruginosa	14	37	Спл.рост	Спл.рост
Klebsiella	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост

*О – опыт ,К - контроль

Таблица ЛЗ – Количество жизнеспособных клеток культур микрофлоры в процентах, после воздействия суточной вытяжки из исследуемого материала

Культура	Материал покрытия, подложки и сроки воздействия											
	Cu-медь				TiN+HfN				Сталь 12X18H9T			
	4 час.		48 час.		4 час.		48 час.		4 час.		48 час.	
	О	К	О	К	О	К	О	К	О	К	О	К
<i>Staphylococcus aureus</i>	20	47	0	0	31,9	98	0,5	0,2	25	66	0	0
<i>E. coli</i>	5,9	>100	0	>100	19	Спл. рост	Спл. рост	Спл. рост	18,8	87,5	Спл. рост	Спл. рост
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	20	65	0	>100	18,5	30,7	0	>100	Спл. рост	Спл. рост	Спл. рост	Спл. рост
<i>Morganella morganii</i>	6	>100	0	>100	22,3	50,3	0	0	42	50	0	0
<i>Klebsiella</i>	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100

Примечание:

- О – опыт с материалом
- К – опыт без материала
- Спл.рост – сплошной рост микрофлоры

Таблица Л4 – Результат оценки цитотоксичности образцов по индексу пролиферации

Наименование образца	Линии перевиваемых культур клеток					
	НГУК	Р 2/0	ТР	СПЭ В	ППЭО	ПК-1
Стекло-контроль *	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Покрытие TiN	2,0	2,2	2,0	2,0	Не выросло	1,0
Медь металл Cu	Клетки не прикрепились к металлу и стеклу колбы**					
Сталь 12X18H9T	2,0	2,0	2,0	1,6	1,0	1,3
Покрытие HfN+ TiN	1,8	1,7	1, 4	1,2	1,0	1,2

- * Контроль – покровное стекло
- **При ИП <1 – отрицательный рост клеток, т.е. образец токсичен

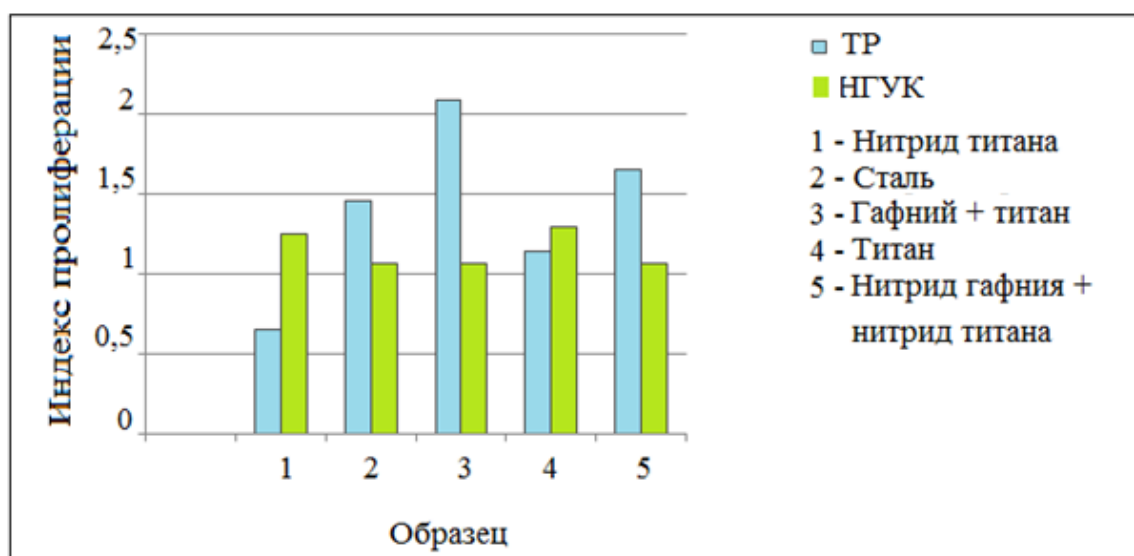


Рисунок Л1 – Индекс роста перевиваемых культур и его зависимость от материала покрытия на титановой подложке

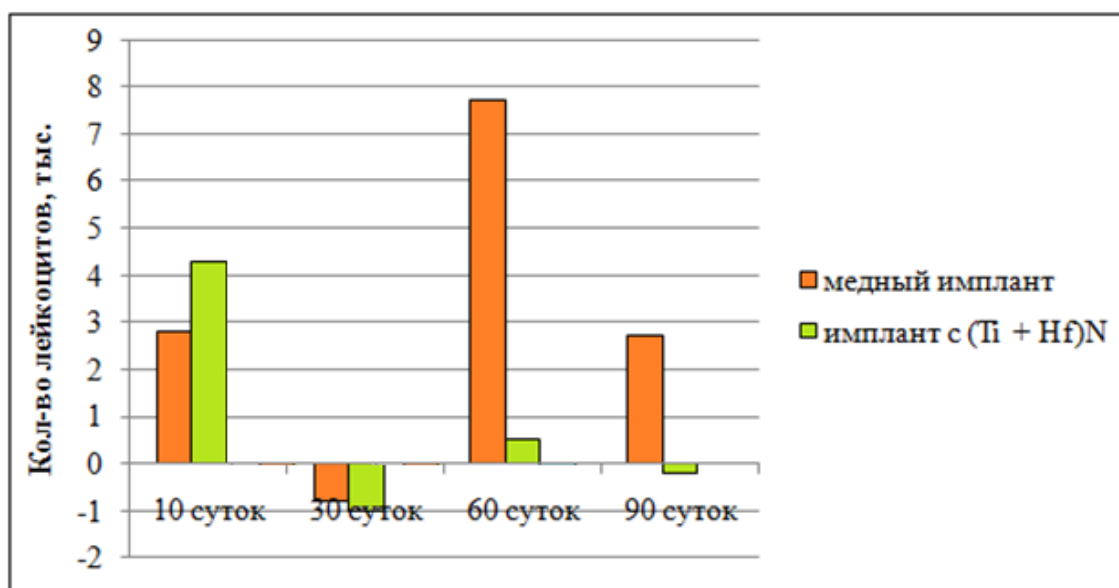


Рисунок Л2 – Результат определения количества лейкоцитов в крови на сроках 10, 30, 60 и 90 суток после имплантации образцов (средние показатели)

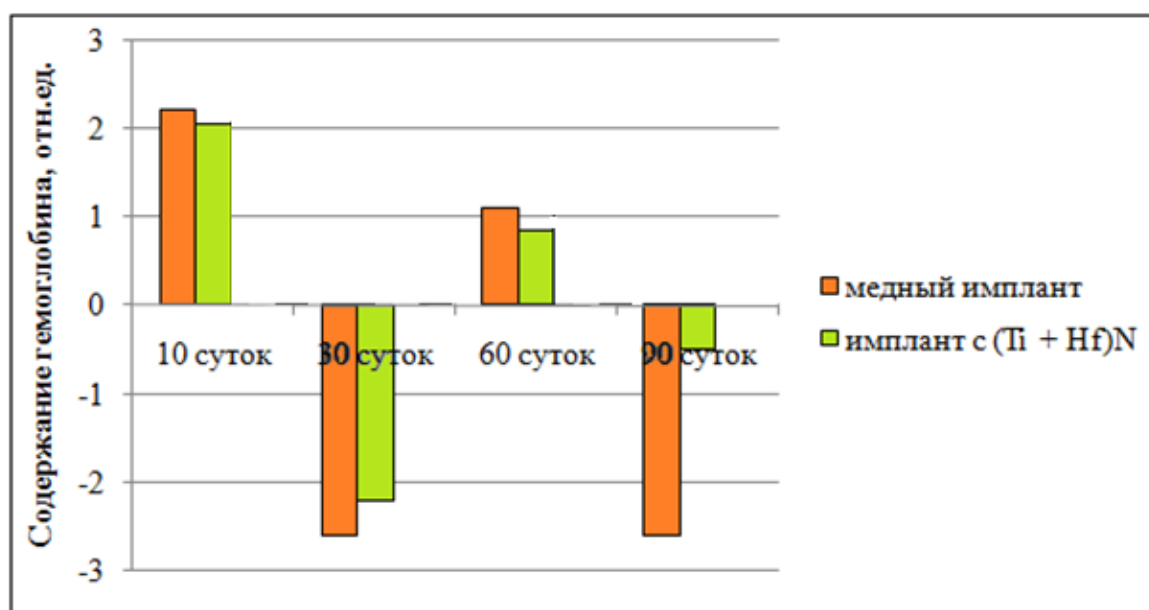


Рисунок Л3 – Результаты определения прироста гемоглобина в периферической крови у крыс на сроках имплантации 10, 30, 60 и 90 суток.

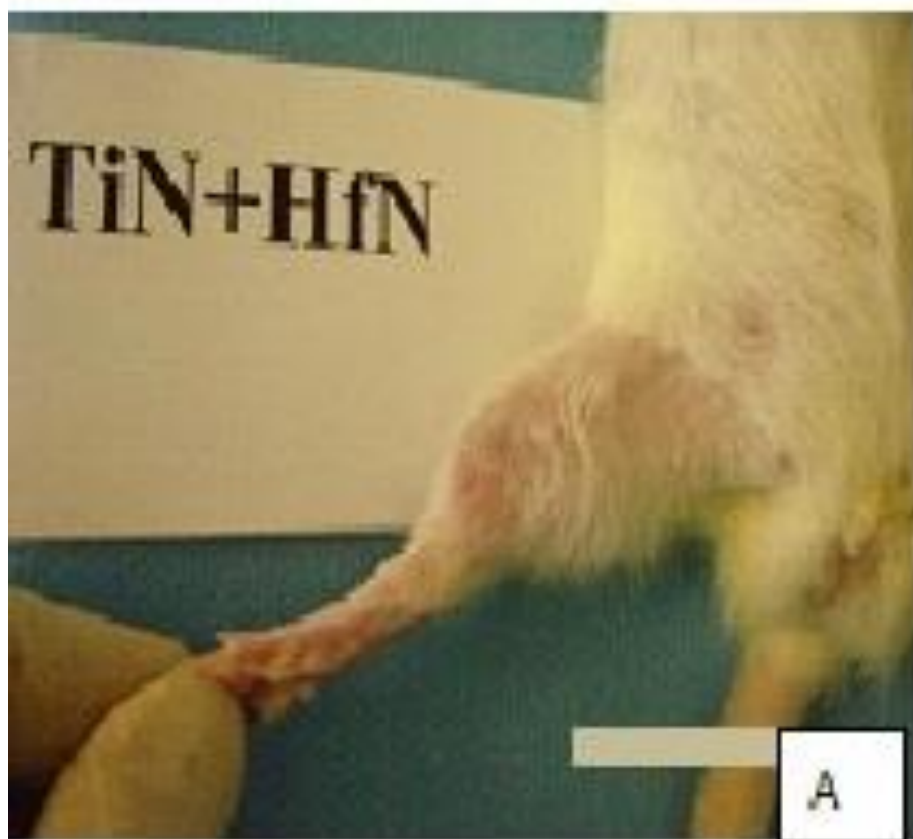


Рисунок Л4 –Локальное и общее состояние животных без патологических изменений у подопытных животных групп

Приложение М
Акты внедрения

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор ООО «ПТО «Медтехника»

В.Д. Щербаков

«5» марта 2025 г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Результатов диссертационной работы Гребенщиковой Марины Михайловны на тему: «НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ С МНОГОСЛОЙНЫМИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ БИОАКТИВНЫМИ И БИОСТОЙКИМИ ПОКРЫТИЯМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

Мы, нижеподписавшиеся, представитель ООО ПТО «МЕДТЕХНИКА», Ершов И.П., с одной стороны и представитель ФГБОУ ВО «КНИТУ», соискатель Гребенщикова М.М., с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в производственных условиях ООО «ПТО «МЕДТЕХНИКА» проверены результаты диссертационной работы «Научно-технологические основы создания биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий».

Испытания проведены на производстве медицинских винтов и пластин для остеосинтеза из титановых сплавов ООО «ПТО «МЕДТЕХНИКА». Производство медицинской техники осуществлено по принятой на ООО «ПТО «МЕДТЕХНИКА» технологии и по предложенным технологиям в части плазменной обработки. Имплантаты изготовлены из высокопрочных легированных титановых сплавов с финишным нанесением многослойных наноструктурированных биоактивных и биостойких покрытий из нитридов гафния и титана рекомендациям работы «Научно-технологические основы создания биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий» на ионно-плазменной установке марки ННВ6,6 И1 и конечной обработкой потоком низкоэнергетических ионов смеси азота и аргона (в соотношении по массе 70:30) высокочастотной плазмы емкостного разряда на плазменной высокочастотной установке ВЧПу Мед. По техническим характеристикам выпущенная продукция соответствует техническим требованиям и требованиям по безопасности. На поверхность титановых имплантатов нанесено биоактивное и биостойкое многослойное гафниево-титановое нитридное покрытие с толщиной слоев 14-25 нм, общей

толщиной покрытия 4 мкм с захороненными в покрытии наночастицами нитрида гафния размером 6-20 нм, которые активированы потоком низкоэнергетических ионов смеси азота и аргона (в соотношении по массе 70:30), генерируемых из высокочастотной плазмы. У покрытия подтверждена наноструктура, стойкость к циклам обработки стерилизацией, токсико-биологическая безопасность по ГОСТ/ИСО 10993. Соискатель предоставил токсикологическое заключение ФГУ «ВНИИМТ» Росздравнадзора о нетоксичности и соответствии требованиям, предъявляемым изделиям длительного контакта с тканями живого организма (Приложение 1). Биологическая активность покрытия проявляется в угнетении роста болезнетворной микрофлоры под действием миграции из покрытия наночастиц нитрида гафния. Скорость и ограничение выхода наночастиц достигается обработкой покрытия потоком низкоэнергетических ионов смеси азота и аргона (в соотношении по массе 70:30), генерируемых из высокочастотной плазмы. Покрытие препятствует выходу токсических компонентов, например, ванадия, из высокопрочных титановых сплавов в ткани живого организма, проявляя барьерные свойства. Испытания биомедицинского материала на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов прошли успешную апробацию на теплокровных животных и человеке (Акт испытаний прилагается, Приложение 2). Разработанный биомедицинский материал с покрытием из нитридов гафния и титана позволяет сократить сроки лечения больных с переломами вдвое, что повышает качественные показатели винтов и пластин для остеосинтеза. Используемые материалы и технологическое оборудование разработке полностью отечественного производства.

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.

Расчет экономического эффекта прилагается.

Технологические рекомендации представлены

Соискатель ФГБОУ ВО «КНИТУ»



Гребенщикова М.М.

Начальник отдела перспективных разработок

ООО «ПТО «Медтехника», к.т.н.



Ершов И.П.

Рисунок М1-Акт внедрения от ООО ПТО «Медтехника»

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор ООО «ПТО «Медтехника»

В.Д.Щербаков

«14» марта 2025 г.

РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ОТ ВНЕДРЕНИЯ В
ПРОИЗВОДСТВО ООО «ПТО «МЕДТЕХНИКА» ПРОДУКЦИИ: ВИНТОВ
И ПЛАСТИН ДЛЯ ОСТЕОСИНТЕЗА ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО
БИОМЕДИЦИНСКОГО МАТЕРИАЛА ПОВЫШЕННОЙ БИОСТОЙКОСТИ
И БИОАКТИВНОСТИ НА ОСНОВЕ ТИТАНА С МНОГОСЛОЙНЫМ
ПОКРЫТИЕМ ИЗ НИТРИДОВ ГАФНИЯ И ТИТАНА С ОБРАБОТКОЙ
ПОТОКОМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ ГЕНЕРИРУЕМЫХ ИЗ
ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

В процессе лечения переломов конечностей используют металлические инженерные конструкции, состоящие из пластин и винтов для остеосинтеза. Металлические имплантируемые конструкции вызывают у части пациентов реакции отторжения, выражаемые в расшатывании конструкции, ослаблении прочности соединения с костной тканью и образовании абсцессов, нагноений, что приводит к повторным оперативным вмешательствам с заменой имплантата. Отрицательные явления связаны с аллергическим воздействием токсических компонентов, входящих в высокопрочные титановые сплавы и проявлением влияния раневой инфекции. Это приводит к увеличению сроков реабилитации пациентов, дополнительным материальным затратам на лечение и приобретение нового имплантата. Среднестатистические сроки реабилитации таких больных составляют 2-4 месяца. Гафниево-титановое нитридное покрытие обладает антимикробным и барьерным эффектом, угнетает жизнедеятельность болезнетворной микрофлоры на период реабилитации и блокирует выход токсических химических элементов из высокопрочных титановых сплавов сокращая реабилитационный период вдвое.

Типовыми представителями имплантируемых титановых конструкций для остеосинтеза для расчета экономической эффективности выбраны наиболее массовые изделия производителя ООО «ПТО Медтехника», а именно:

- винты кортикальные ВК35.10- ВК35.60 диаметром 3,5 и длиной 10-60 мм 19 типоразмеров из титанового сплава;
- винты спонгиозные ВС4.15.18 – ВС.4.15.60 диаметром 4,0 и длиной 18-60 мм 14 типоразмеров из титанового сплава;

Выбранные группы изделий в расчете приняты по объему производства 3000 штук в год каждого наименования. Средняя цена серийных каталожных изделий за одну единицу составляет:

- стоимость винта кортикального из титанового сплава 1800 рублей;
- стоимость винта спонгиозного из титанового сплава 1800 рублей;
- стоимость пластины самокомпрессирующей из титанового сплава 8900 рублей.

Использование имплантируемых титановых конструкций для остеосинтеза из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана и обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления позволит уменьшить сроки лечения пациентов в два раза до 17-19 дней, позволит предотвратить образование абсцессов, нагноений, исключить дополнительные материальные затраты на приобретение нового имплантата. Это повышает качество продукции и уменьшает затраты на компенсирование выплат по нетрудоспособности и создает экономический эффект.

В качестве основы для новой продукции используется каталожная продукция предприятия – винты и пластины для остеосинтеза из титанового сплава. Повышение качества продукции и придание ей биостойкости и биоактивности происходит при нанесении многослойного покрытия из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, что позволяет производителю повысить отпускную цену на имплантируемые металлические изделия – винты и пластины для остеосинтеза. Цена на имплантируемые металлические изделия – винты и пластины для остеосинтеза из металлического биомедицинского материала на основе титанового сплава с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана и обработкой низкоэнергетическими ионами составит:

- стоимость винта кортикального из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана и обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления составит 2900 рублей;

-стоимость винта спонгиозного из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана и обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления составит 2900 рублей;

-стоимость пластины самокомпрессирующей из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана и обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления составит 9900 рублей.

Расчет экономической эффективности

от производства и реализации винтов и пластин для остеосинтеза из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления.

1. Стоимость основы для новой продукции (Π), в которой используется каталожная титановая продукция – титановые винты и пластины для остеосинтеза в количестве каждого наименования по 3000 шт. составит :

Винт кортикальный Π_k

1800 руб. x 3000 = 5400000 руб.

Винт спонгиозный Π_c

1800 руб. x 3000 = 5400000 руб

Пластина самокомпрессирующая Π_{π}

8900 руб. x 3000 = 26700000 руб.

Итоговая годовая стоимость Π основы для новой продукции составит:

$\Pi = \Pi_k + \Pi_c + \Pi_{\pi} = 37,5$ млн.руб.

2. Валовый годовой объем выручки от реализации новой продукции повышенного качества из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления Π^1 в количестве по 3000 шт каждого наименования составит:

-Винт кортикальный из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления Π_k^1 составит:

2900 руб. x 3000 = 8700000 руб.

-Винт спонгиозный из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления Π_c^1 составит:

2900 руб. x 3000 = 8700000 руб.

-Пластина самокомпрессирующая из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биосоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления $\Pi^1_{\text{п}}$ составит:

9900 руб. x 3000 = 29700000 руб.

Итоговая годовая выручка от реализации продукции повышенного качества из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биосоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана и обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления Π^1 в количестве 3000 шт каждого наименования составит:

$$\Pi^1 = \Pi^1_{\text{к}} + \Pi^1_{\text{с}} + \Pi^1_{\text{п}} = 47,1 \text{ млн.руб.}$$

3. Прямые затраты производства 3 на технологию нанесения многослойного покрытия из нитридов титана и гафния с годовой производительностью участка 9000 изделий в год (45 изделий смену).

Затраты рассчитывают на односменную годовую (247 рабочих дней) работу участка по получению изделий из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биосоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления. в течение 200 рабочих дней и 47 рабочих дней связанных с профилактическими работами по смене катодных узлов из титана и гафния.

3.1 Фонд рабочего времени включают профилактические и ремонтные работы по смене катодных узлов из титана и гафния на оборудовании – 23 рабочих дня и отпуск оператора по нанесению покрытия на плазменной установке – 24 рабочих дня.

Итого: непосредственно работы по получению медицинских изделий из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биосоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана и обработке в высокочастотной плазменной установке пониженного давления покрытий производятся 200 дней в течение года.

3.2 Капитальные затраты (КЗ)

На предприятии, где происходит внедрение технологии производства винтов и пластин для остеосинтеза из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биосоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых высокочастотной плазмой пониженного давления имеется в эксплуатации подобное оборудование для нанесения покрытий и плазменной обработки.

В связи с этим, капитальные затраты на приобретение оборудования не учитываются в расчете, а принимаются как амортизационные отчисления с коэффициентом реновации 0,15 (срок службы оборудования 7 лет) от стоимости оборудования.

3.2.1 Стоимость ионно-плазменной установки по нанесению покрытий марки ННВ6,6 И1 составляет 3000000 руб.

3.2.2 Стоимость высокочастотной плазменной установки пониженного давления по обработке покрытий марки ВЧПу Мед составляет 2800000 руб.

3.2.3 Стоимость внутрикамерной технологической оснастки установок составляет 50000 рублей.

Итого по п.3.2 затраты составляют 5,85 млн. руб.

3.2.4 Используя частичное переложение стоимости оборудования со сроком службы 7 лет и коэффициентом K_p реновации 0,15, амортизация оборудования будет постепенно переносить свою стоимость на продукцию, т.е K_3 за год составят $K_3 = 5,85 \times 0,15 = 0,8775$ млн. руб.

3.3 Затраты на приобретение расходных материалов (РМ) для выпуска новой продукции в течение года составляют:

-металл гафний марки ГФЭ в количестве 10 кг по цене 130000руб/кг, составит 1,3 млн.руб.

-металл титан особо чистый марки ВТ1 00 в количестве 5 кг по цене 5000 руб/кг составит 25000руб

-масло вакуумное марки ВМ 1с в количестве 36 литров по цене 8000руб за 18 литров составит 16000руб.

- газ азот высокой чистоты в баллоне 40 литров составит 3215 рублей.

- газ аргон высокой чистоты в баллоне 40 литров составит 6222 рублей.

- протирачный материал бязь отбеленная и спирт этиловый технический составит 5000рублей.

Итого затраты на РМ по п. 3.3 составят 1,355437 млн. руб.

3.4 Затраты на электроэнергию (Э) при средней мощности ионно-плазменной установки в 10 кВт и высокочастотной плазменной установки пониженного давления мощностью 6 кВт для выпуска новой продукции в течение 200 рабочих дней и 8 часовой рабочей смены при тарифе 7,02 руб. за 1кВт* час составят –179712 руб.

Итого затраты на Э по п.3.4 составят 0,179712 млн.руб.

4 Фонд годовой оплаты труда (ФОТ) оператора плазменных установок с окладом 60000 руб/месяц.

Фонд оплаты труда складывается из оплаты труда и отчислений в виде страховых взносов.

Расчет ФОТ

Заработная плата (ЗП) оператора плазменных установок за односменную годовую (12месяцев) работу участка по получению металлического

биомедицинского материала на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния и плазменной обработке при 8 часовой смене:

60000 руб x 12 мес. = 720 000 руб.

Отчисления на фонд социального страхования в размере 30% от ЗП.

720000 x 0,3 = 216000 руб.

Итого по п.4 затраты на ФОТ составят 0,936 млн. руб.

5. Расходы на рекламу Р новой продукции оцениваются в 20000 руб.

Затраты на производство складываются из всех затрат на производство:

$Z = KZ + PM + Э + \text{ФОТ} + P = 0,8775 + 1,355437 + 0,179712 + 0,936 + 0,02$

$= 3,368649$ млн.руб

6 Экономический эффект ЭЭ от реализации продукции повышенного качества из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе титана с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых высокочастотной плазмой пониженного давления в количестве 3000 шт. пластин самокомпрессирующих с многослойным покрытием из нитридов гафния и титана, 3000 винтов кортикальных с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния, 3000 винтов спонгиозных с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния за вычетом затрат З в млн. руб. составит:

$\Pi^1 - \Pi - Z = \text{ЭЭ}$.

винтов кортикальных 3000 шт.

- винтов спонгиозных 3000 шт.

- пластин самокомпрессирующих 3000 шт.

Расчет:

$47,1 - 37,5 - 3,368649 = 6,231351$ млн. руб.

Годовой экономический эффект от внедрения новой продукции: винтов и пластин для остеосинтеза из металлического биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе гафния и титана и обработкой потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотной плазмы пониженного давления на ООО «ПТО Медтехника» составил = 6,231351 млн. руб.

Начальник отдела перспективных разработок
ООО «ПТО «Медтехника», к.т.н.



Ершов И.П.



«Утверждаю»

Директор ООО «Кожевник»

Г.Р. Рахматуллина

22 августа 2022 года

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационной работы Гребенщиковой Марины Михайловны на тему: «НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ С МНОГОСЛОЙНЫМИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ БИОАКТИВНЫМИ И БИОСТОЙКИМИ ПОКРЫТИЯМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

Мы, нижеподписавшиеся, представитель ООО «Кожевник», технолог Капралова Г.Н., с одной стороны и представитель ФГБОУ ВО «КНИТУ», соискатель Гребенщикова М.М., с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в производственных условиях ООО «Кожевник» проверены результаты диссертационной работы «Научно-технологические основы создания биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий».

Испытания проведены на производстве ООО «Кожевник». Производство кожи осуществлено по принятой на ООО «Кожевник» технологии с конечной обработкой высокочастотной плазмой емкостного разряда в аргоне. По техническим характеристикам выпущенный опытный продукт соответствует требованиям ГОСТ 3674-74.

На лицевую поверхность дополнительно сконденсирован из плазменной фазы слой из смеси нитридов гафния и титана толщиной 0,5 – 2,0 мкм, обеспечивающий повышение биологической безопасности кожевенного материала.

В результате производственной проверки предложенных рекомендаций по получению биологически безопасного кожевенного материала с применением плазменной обработки установлено, что образцы, выработанные с применением плазменной обработки, соответствуют требованиям ГОСТ 3674-74 «Кожа хромового дубления для протезов и деталей музыкальных изделий». По сравнению с контрольными образцами улучшаются технологические, эксплуатационные и потребительские показатели, а именно показатели гигроскопичности увеличились на 10-15 % при уменьшении температуры сваривания на 1-3 градуса Цельсия.

Результаты, полученные в докторской диссертации Гребенщиковой М.М. представлены ООО «Кожевник» в виде рекомендаций к технической документации на производство кожевенного материала с повышенной биологической безопасностью.

Докторант ФГБОУ ВО «КНИТУ»



М.М. Гребенщикова

Технолог ООО «Кожевник»



Г.Н. Капралова



«Утверждаю»

Директор ООО «Кожевник»

Г.Р. Рахматуллина

«09.2022» года

РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

ОТ ВНЕДРЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВО ООО «КОЖЕВНИК» КОЖЕВЕННОГО БИМЕДИЦИНСКОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СТЕЛЕЧНЫХ И ПРОТЕЗНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОЙ КОЖИ С МНОГОСЛОЙНЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ГАФНИЯ И ТИТАНА С ОБРАБОТКОЙ ПОТОКОМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Кожа натуральная по ГОСТ 3674-74 «Кожа хромового дубления для протезов и деталей музыкальных изделий» используется в промышленности для производства стелечной и ортопедической продукции. Кожа имеет хромовое дубление и при использовании в культиприемниках может вызывать аллергические реакции культи инвалида. Повышенная влажность в области культи и стелек ортопедических способствует развитию болезнетворной микрофлоры и усугубляет состояние больного.

Модификация поверхности кожевенного материала нанесением многослойных покрытий на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного давления замедляет выход токсических ионов хрома из кожевенного материала; оказывает бактерицидное действие на болезнетворную микрофлору контактной поверхности живого организма с культеприемником и стельками. Биомедицинский материал с многослойным покрытием на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного давления обладает биоактивными и биостойкими свойствами. Он нормализует кислотно-щелочную среду на границе взаимодействия кожи пациента с протезно-ортопедическими изделиями. Предложенный метод модификации с нанесением покрытия из нитридов гафния и титана и обработкой в потоке низкоэнергетических ионов повышает показатели качества и стойкости кожевенной продукции и, соответственно, повышает конкурентоспособность биомедицинского материала на основе натуральной кожи. Особенности структуры покрытия и обработка кожевенной основы потоком низкоэнергетических ионов аргона

позволяют сохранить основные потребительские свойства нового материала на уровне ГОСТ 3674-74 и выше.

Расчет экономического эффекта в производстве кожаного биомедицинского материала для стелечных и протезных изделий на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе HfN и TiN с обработкой низкоэнергетическими ионами высокочастотной плазмы пониженного давления.

1. Стоимость кожаной основы для новой продукции (Ц) в год при средней цене кожи для стелек и протезов в 46 руб. за 1 дм² и производительности плазменного участка по производству кожаного биомедицинского материала для стелечных и протезных изделий на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного в 80000 дм² в год составит:

$$42 \text{ руб./дм}^2 \times 80000 \text{ дм}^2 = 3360 \text{ 000 руб.} = 3,36 \text{ млн. руб.}$$

$$\text{Ц} = 3,36 \text{ млн. руб. в год.}$$

2. Валовой годовой объем выручки от реализации новой продукции повышенного качества из кожаного биомедицинского материала для стелечных и протезных изделий на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе HfN и TiN с обработкой потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного давления в 80000 дм² кожаного материала в год Ц¹ составит:

$$89,9 \text{ руб./дм}^2 \times 80000 \text{ дм}^2 = 7192000 \text{ руб.} = 7,192 \text{ млн. руб}$$

Итоговая годовая выручка от реализации продукции повышенного качества из кожаного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности для стелечных и протезных изделий на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного давления составит:

$$\text{Ц}^1 = 7,12 \text{ млн. руб}$$

3. Прямые затраты производства «З» на технологию нанесения многослойного покрытия из нитридов титана и гафния с годовой производительностью участка 80000 дм² кожи в год (400 дм² смену).

Затраты рассчитывают на односменную годовую (247 рабочих дней) работу участка по получению кожаного биомедицинского материала для стелечных и протезных изделий на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного давления. Производство осуществляется в течение 200 рабочих дней и 47 рабочих дней связанных с профилактическими работами по смене катодных узлов из титана и гафния и отпуском оператора плазменных установок.

3.1 Фонд рабочего времени включает профилактические и ремонтные работы по смене катодных узлов из титана и гафния на оборудовании – 23 рабочих дня и отпуск оператора по обработке на плазменных установках – 24 рабочих дня.

3.2 Капитальные затраты (КЗ)

3.2.1 Капитальные затраты на отчисления за амортизацию ионно-плазменной установки марки ННВ6,6 И1 по нанесению покрытий составляют в год при коэффициенте реновации 0,15 и стоимости установки 3000000 руб.:

$3 \text{ млн. руб.} \times 0,15 = 0,45 \text{ млн.руб.}$

3.2.2 Капитальные затраты на отчисления за амортизацию высокочастотной плазменной установки пониженного давления по обработке кожи марки ВЧПу в год при коэффициенте реновации 0,15 и стоимости установки 2000000 руб. составляют:

$2,0 \text{ млн. руб} \times 0,15 = 0,30 \text{ млн. руб.}$

3.2.3 Стоимость внутрикамерной технологической оснастки составляет 20000 рублей.

Итого по п.3.2 затраты составляют 0,77 млн. руб.

3.3 Затраты на приобретение расходных материалов (РМ) для выпуска нового биомедицинского кожаного материала в течение года составляют:

-металл гафний марки ГФЭ в количестве 6 кг по цене 130000руб/кг, составит 0,78 млн.руб.

-металл титан особо чистый марки ВТ1 00 в количестве 3 кг по цене 5000 руб/кг составит 15000 руб.

-масло вакуумное марки ВМ 1с в количестве 36 литров по цене 8000 руб. за 18 литров составит 16000руб.

- газ азот высокой чистоты в баллоне 40 литров составит 3215 рублей;

- газ аргон высокой чистоты в баллоне 40 литров составит 6222 рублей;

- протирачный материал бязь отбеленная и спирт этиловый технический составит 2000 рублей.

Итого затраты на РМ по п. 3.3 составят 0,822437 млн. руб.

3.4 Затраты на электроэнергию (Э) при средней мощности ионно-плазменной установки в 7 кВт и высокочастотной плазменной установки пониженного давления мощностью 5 кВт для выпуска нового биоматериала в течение 200 рабочих дней и 8 часовой рабочей смены при тарифе на электроэнергию 5,2 руб. за 1кВт* час составят –106666 руб.

Итого затраты на Э по п.3.4 составят 0,106666 млн.руб.

4 Фонд годовой оплаты труда (ФОТ) оператора плазменных установок с окладом 50000 руб./месяц.

Фонд оплаты труда складывается из оплаты труда и отчислений в виде страховых взносов.

Расчет ФОТ

Заработная плата (ЗП) оператора плазменных установок за односменную годовую (12месяцев) работу участка по получению кожевенного биомедицинского материала на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного давления при 8 часовой смене:

$50000 \text{ руб.} \times 12 \text{ мес.} = 600\,000 \text{ руб.}$

Отчисления на фонд социального страхования в размере 30% от ЗП составят $600000 \times 0,3 = 180000 \text{ руб.}$

Итого затраты на ФОТ составят 780000 руб. или 0,78 млн.руб. год

5. Расходы на рекламу «Р» новой продукции оцениваются в 20000 руб.

Затраты на производство складываются из всех затрат на производство:

$Z = KZ + PM + Э + ФОТ + Р = 0,77 + 0,822437 + 0,106666 + 0,78 + 0,02 = 2,499097$
млн.руб

б Экономический эффект ЭЭ от реализации продукции повышенного качества из кожевенного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного давления за вычетом затрат «З» в млн. руб. составит:

$$Ц^1 - Ц - Z = ЭЭ.$$

Расчет:

$$7,12 - 3,36 - 2,499097 = 1,260903 \text{ млн. руб.}$$

Годовой экономический эффект от внедрения новой продукции кожевенного биомедицинского материала повышенной биостойкости и биоактивности на основе натуральной кожи с многослойным покрытием на основе нитридов гафния и титана с обработкой потоком низкоэнергетических ионов высокочастотной плазмы пониженного давления на ООО «Кожевник» составил = 1,260903 млн руб.

Технолог ООО «Кожевник»



Г.Н. Капралова

Рисунок М4 – Расчет экономического эффекта ООО «Кожевник»