

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

зі спеціальності 153 – «Мікро- та наносистемна техніка»

на тему:

**«Розробка та дослідження гідрофільних NbCuSi(N) та TiAlNb(N) покриттів
для потенціального медичного застосування»**

Кубах Максим Олександрович

Завідувач кафедру

_____ проф. О.Д.Погребняк

Науковий керівник

_____ Я.О. Кравченко

«___» _____ 2022 р.

«___» _____ 2022 р.

Суми – 2022

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження магістерської роботи є дослідження гідрофільних NbCuSi(N) та TiAlNb(N) покриттів для потенціального медичного застосування.

Мета роботи полягає у дослідженні структурно-фазового стану покриттів NbCuSi(N) та TiAlNb(N), з використанням сучасних інструментів для аналізу, та оцінити біосумісність поверхонь. Робота складається зі вступу та трьох основних розділів.

У першому розділі розглянуто методи дослідження нанопокриттів, дослідили одношарові та багатшарові покриття, проаналізували їх структуру. У другому розділі розглянули вакуумне дугове осадження, методи дослідження поверхонь, аналіз нанотвердості та описали деталі експериментів. Третій розділ присвячений дослідженню властивостей поверхні, аналізу зображень SEM і рентгенівських піків та оцінка біосумісності нанопокриттів NbCuSi(N) та TiAlNb(N).

Робота викладена на 64 сторінках, у тому числі містить 30 рисунків, 4 таблиці, список цитованої літератури із 38 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: БІОСУМІСНІСТЬ, БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ, SEM, XRD, РЕНТГЕНІВСЬКА ДИФРАКЦІЯ, НІТРИДНІ НАНОПОКРИТТЯ, МІКРОСТРУКТУРА.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1 ВИДИ НАНОПОКРИТТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ ...	7
1.1 Методи дослідження наноструктур.....	7
1.1.1 Скануюча електронна мікроскопія (SEM)	7
1.1.2 Рентгенівська дифракція (XRD)	9
1.2 Нітридні покриття	12
1.2.1 Функціональні TiN/NbN покриття.....	12
1.2.2 Покриття TiNbZr	14
1.2.3 Гідрофільні NbCuSi(N) &TiAlNb(N) покриття.....	19
РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР NbCuSi(N) та TiAlNb(N)...	22
2.1 Основи методу вакуумно дугового осадження.....	22
2.2 Принцип дії електронного мікроскопа.....	25
2.3 Основи методу аналізу нанотвердості	28
2.4 Раманівська спектроскопія.....	30
2.5 Вимірювання контактного кута зразків	36
2.6 Деталі експерименту дослідження покриттів	39
2.6.1 Методом вакуумно-дугового осадження	39
2.6.2 Методи характеристики покриттів.....	41
2.6.3 Вимірювання контактного кута	42
2.6.4 Дослідження клітинної культури та проліферації.....	42
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	44
3.1 Морфологія та елементний склад.....	44
3.2. Ідентифікація фаз і мікроструктурна характеристика.....	48
3.4 Вимірювання контактного кута	55
3.5 Оцінка механічних властивостей	56
ВИСНОВОК	58
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	60

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ

SEM - Скануюча електронна мікроскопія

PVD – Метод Фізичного Осадження

CVD – Метод Хімічного Осадження

XRD – Рентгенівська дифракція

NIR – Лазери в майже інфрачервоному діапазоні

РАМАН – Раманівська спектроскопія

EDS – Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії

ВСТУП

Отримання біосумісних покриттів є найпопулярнішою темою останніх років. Науковий інтерес викликають покриття, що покращують механічні властивості матеріалів, підвищують корозійну стійкість та зносостійкість покриттів, з можливістю покращення біосумісності.

Для виготовлення таких покриттів проводиться ретельний аналіз структури і характеристик широким переліком сучасних методів аналізу матеріалів. Також, різні методи синтезу дозволяють отримувати покриття з різним структурно-фазовим станом. До таких методів можна віднести: хімічне осадження з парової фази та фізичне осадження з парової фази, а також нові методи отримання, золь-гель, лазерне покриття та термічне напилення. Матеріалами для виготовлення покриттів можуть бути як неорганічні/неорганічні компоненти. Також при переході до нанорозмірів, покращення властивостей можливі завдяки розмірному ефекту.

Наноматеріали - це матеріали розміром не менше одного виміру у тривимірному нанометровому просторі. Завдяки нанометровому розміру, наноматеріал має поверхневий і об'ємний (розмірний) ефект, які не можемо спостерігати у звичайних матеріалів. У наноматеріалів спостерігають специфічну просторову структуру, яка вирізняє їх за магнітними, оптичними та механічними властивостям.

До переваг нанорозмірних матеріалів можна віднести властивість утворювати з'єднання з іншими матеріалами, покращуючи цим механічні властивості, а саме: антикорозійні властивості, зносостійкість матриці та термічну стабільність. Наступним кроком покращення покриттів є створення багатоелементних композицій, що дозволяє комбінувати переваги різних елементів продовжуючи термін їх служби. Покриттями вважається шар матеріалу, сформований або нанесений на поверхню інструменту, деталі або

імплантату з іншого матеріалу, який в свою чергу має схожі механічні властивості матриці, зокрема лінійного розширення.

Нанесення покриттів можуть призводити до зміни температури плавлення, твердості, швидкості теплового розширення, електро і магнітної провідності поверхні тощо. У цій роботі основна увага приділяється дослідженню модифікованих поверхонь для застосуванні у медицині.

За кількістю компонентів покриття поділяються на двокомпонентні, такі як TiN, AlN, ZnN, TiB, тернарні: TiAlN, ZrAlN, TiZrN, TiSiN та багатоконпонентні. Серед останніхх можна відокремити TiGaPCO(N), MgZnMNGaCe, NbCuSi(N), TiAlNb(N). До відмінностей між ними можна віднести різні коефіцієнти тертя, стійкість до хімічної корозії, біосумісність, твердість та чутливість до окиснення. Характеристика таких покриттів, процеси їх нанесення та методи дослідження більш докладно описані у дипломній роботі.

РОЗДІЛ 1 ВИДИ НАНОПОКРИТТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1 Методи дослідження наноструктур

1.1.1 Скануюча електронна мікроскопія (SEM)

Скануюча електронна мікроскопія, скорочено SEM. Це типовий скануючий електронний мікроскоп з електронною колоною, камерою для певних зразків, детектором ЕРС, електронною консоллю та моніторами для відображення [30].

Сфокусований пучок високоенергетичних електронів є основою в SEM. Сигнали, які отримали при взаємодії електронів зі зразком, несуть інформацію про хімічний склад, кристалічну структуру а також орієнтацію матеріалів, з яких складається зразок [30]. За допомогою програм, отриманні дані збираються, і створюється двовимірне зображення, яке відображає просторову структуру зразка на вибраній області. Схему SEM зображено на рис.1 [31].

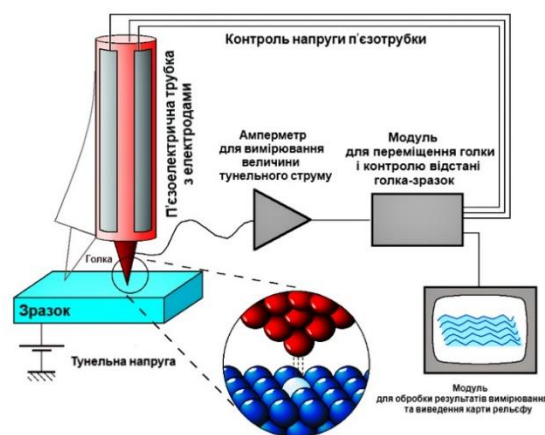


Рис. 1 - Схема SEM [31]

В режимі сканування SEM (збільшення в діапазоні від 20 до 30 000 разів, просторова роздільна здатність від 50 до 100 нм) можна візуалізувати області досліді шириною від 1 см до 5 мікрона [29]. SEM також надає можливість аналізувати вибрані точки у зразку.

Такий аналіз застосовують для якісного або напівкількісного визначення хімічного складу (за допомогою EDS), кристалічної структури та орієнтації кристалів (за допомогою EBSD).

Прискорені електрони є основними складовими в SEM, електрони несуть кінетичну енергію, яка розсіюється в зразку у вигляді різноманітних сигналів, які виникають під час взаємодії електронів зі зразком [30]. До таких сигналів можна віднести вторинні електрони, розсіяні електрони (BSE), розсіяні дифраговані електрони (EBSD), фотони, видиме світло (катодолюмінесценція - HL) та тепло [30].

Для візуалізації зразків використовуються зворотньорозсіяні та вторинні електрони. Вторинні електрони створюють зображення морфології та топографії зразків а зворотнорозсіяні електрони для ілюстрації контрастів у багатофазних зразках [31].

Рентгенівське випромінювання генерується збудженими електронами, які перевертаються у нижчі енергетичні стани. Створюється характерний рентгенівський промінь кожного елемента в мінералі, який «збуджується» електронним променем.

Аналіз SEM є "неруйнівним" методом. Оскільки згенерований рентгенівський промінь, не призводять до втрати обсягу зразка, завдяки цьому, матеріали можна аналізувати декілька раз [30]. Також можна віднести до відносно простого методу аналізу, оскільки є простим у використанні та має зрозумілий інтерфейс.

Програми які використовуються вимагають мінімальної підготовки зразка. Сучасні скануючі електронні мікроскопи генерують дані у цифрових форматах досить швидко (до 5 хв), які з легкістю переносяться [31]. Приклад таких зображень зображено на рис. 2.

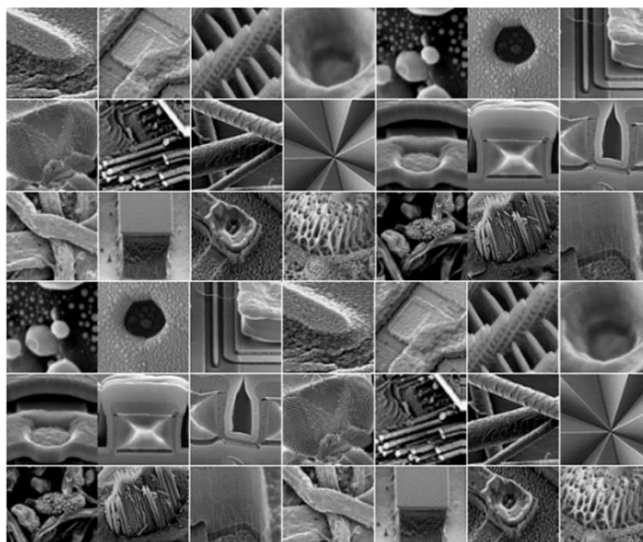


Рис. 2 - Приклад дослідних зображень за допомогою SEM [31]

1.1.2 Рентгенівська дифракція (XRD)

Дифракція рентгенівських променів, або скорочено XRD, використовується для аналізу атомної або молекулярної структури зразків. Метод відноситься до неруйнівного, ефективно працює з повністю або частково кристалізованими матеріалами. Ще одна назва методу “порошкова дифракція рентгенівських променів”, оскільки матеріали які досліджують в основному подрібнені до однорідного стану [37].

В методі присутня дифракція, світло злегка заломлюється й проходить навколо краю об’єкта або стикається з перешкодою чи отвором [37]. Ступінь дифракції залежить від розміру довжини хвилі в порівнянні з розмірами перешкод чи отвору, з якими стикається.

Рентгенівське випромінювання є формою електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі, яка вимірюється в нанометрах. Під час розсіювання монохроматичного рентгенівського випромінювання, виникає інтерференцію [37]. Схема процесу на рис. 3.

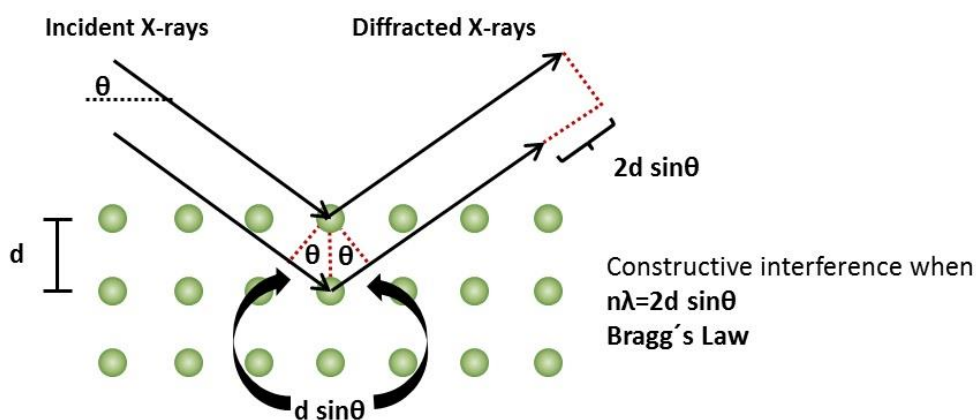


Рис. – 3 Схема процесу при XRD [37]

У відповідь на довжину хвилі рентгенівського випромінювання, як відстань між площинами кристалічної решітки, у кристалічних речовинах візерунок створюють тривимірні дифракційні стружки. Такий процес має назву конструктивна інтерференція і використовується як техніка для вивчення кристалічних структур і атомних відстаней [38].

Процес методу починається з випромінювання рентгенівського випромінювання за допомогою катодної трубки або мішені яка обертається, далі луч фокусується на зразку. Зібравши дифраговані рентгенівські промені, дослідник може проаналізувати структуру зразка [37]. Оскільки кожен мінерал має свій унікальний набір d-відстаней.

D-відстань – це відстань між площинами атомів, які викликають дифракційні піки. Існують стандартні зразки d-відстаней, які служать для порівняння при використанні XRD для визначення структури зразка речовини. Рентгенівські промені виявляють атомну структуру кристалів, ґрунтується на законі Брегга [38].

Рентгенівська дифракція може зробити наступне:

1. Виміряти середні відстані між шарами рядів атомів у речовині;
2. Виміряти орієнтацію окремого зерна або кристала;

3. Виміряти розмір, форму та внутрішню напругу малих кристалічних ділянок;
4. Виміряти кристалічну структуру невідомої речовини.

Приклади досліджень за допомогою методу XRD показано на рис. 4

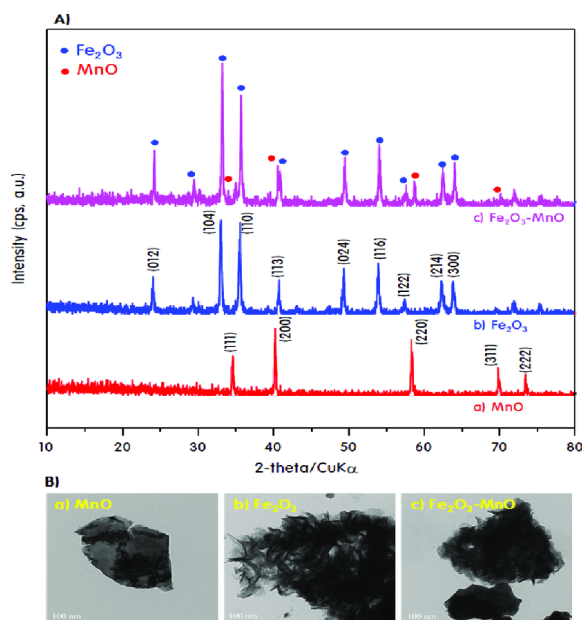


Рис. 4 – Приклад дослідження за допомогою методу XRD [37]

Рентгенівський дифрактометр складається з трьох основних елементів: рентгенівська катодна трубка, тримач зразків, рентгенівський детектор, катодна трубка яка генерує рентгенівське випромінювання за допомогою нагрівання нитки [37]. В свою чергу це виробляє електрони, які потім спрямовуються до цілі. Відбувається бомбардування цільовий матеріалів, витісняючи електрони внутрішньої оболонки всередині, що потім створює рентгенівське випромінювання. Потім рентгенівські промені направляються на зразок. Джерело і детектор рентгенівського випромінювання в приладі обертаються.

Коли геометричний рух задовольняє умови закону Брегга для зразка, що аналізується, виникає конструктивна інтерференція, що спричиняє пік інтенсивності. Детектор записує та обробляє цей сигнал, перетворюючи його на швидкість рахунку для виведення на комп'ютер.

1.2 Нітридні покриття

1.2.1 Функціональні TiN/NbN покриття

Покриття TiN/NbN з нанорозмірною багат шаровою структурою було нанесено за допомогою імпульсного магнетронного розпилення високої потужності для захисту сплавів CoCrMo для медичних імплантатів [3].

За допомогою рентгенівського дифрактометра Empyrean з джерелом, досліджували фазовий склад, коефіцієнт текстури та розрахунок періоду надрешітки TiN/NbN багат шарового покриття,

Рентгенограма покриття (рис. 5) показала [4], є лише одна дифрактограма, яка відповідає структурі NaCl з дифракційними піками, що лежать між положеннями CrN і NbN.

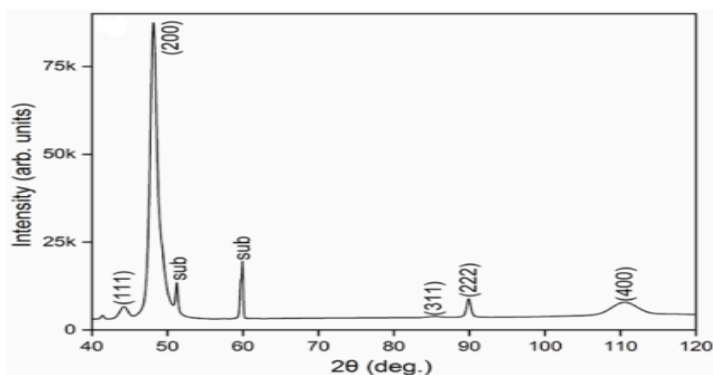


Рис. 5 - Висококутові дифрактограми багат шарового покриття TiN/NbN [3].

Пік високої інтенсивності з центром при $2\theta = 48,14^\circ$ був віднесений до (200), показано, що більшість зерен орієнтована вздовж (200). Це також було підтверджено розрахунковим значенням T^* , (222) та (400) [3]. T^* - Параметр текстури, розраховували за допомогою рівняння:

$$T^* = \frac{I_{hkl}/R_{hkl}}{\left(\frac{1}{n}\right) \sum_0^n \left(\frac{I_{hkl}}{R_{hkl}}\right)} \quad (1.1)$$

де I_{hkl} - виміряна пікова інтенсивність (hkl) відбиття, R_{hkl} - еталонна стандартна (випадкова) пікова інтенсивність (hkl) відбиття, n - кількість врахованих відбиттів.

Використані ICDD - пікові значення інтенсивності, є значеннями інтенсивності Standard Reference (R_{hkl}), оскільки неможливо визначити значення інтенсивності R_{hkl} для покриття де орієнтація випадкова.

За допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) проводили аналіз мікроструктури, показано на рис. 6а [3]. Зображення SEM перерізі покриття TiN/NbN, нанесеного на кремнієві пластини.

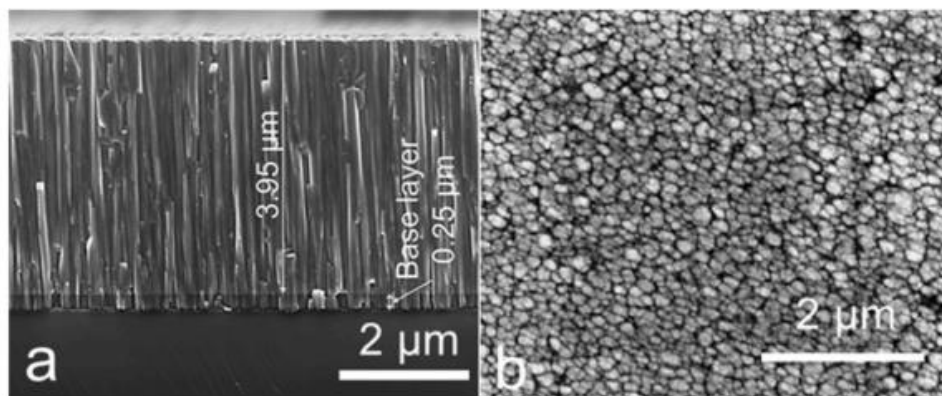


Рис. 6 - SEM зображення багатошарового покриття TiN/NbN а) Поперечний переріз (підкладка Si); б) Вигляд у плані (полірована підкладка зі сплаву CoCrMo) [3]

Отримано щільну стовпчасту структуру без пір, Завдяки сильному бомбардуванню іонами [5]. В умовах слабого іонного опромінення, окремі стовпчики широкі і закінчуються плавними піками, Мікрофотографічний аналіз показав, товщина покриття 0,25 мкм та щільний шар NbN на межі розділу покриття-підкладка.

Отриманий шар NbN слугує бар'єром, який протидіє корозії підкладки із за високої міцності Nb, що важливо для медичних імплантатів [5] та забезпечує

плавний перехід твердості між основним матеріалом та надтвердим верхнім шаром.

На рис. 6b показано морфологію поверхні покриттів TiN/NbN, нанесених на підкладки CoCrMo. Спостерігається гладкі вершини, які сприяють низькому значенню шорсткості поверхні $R_a = 0,06$ мкм. У порівнянні з поверхнею TiNbN, значно вища, із за великої кількості краплинної фази, яка утворюються під час нанесення покриття. Як наслідок, утворюється велика кількість поверхневих шорсткостей та дефектів, які негативно впливають на корозійні характеристики покриття для використання у імплантатах [5]. TiN/NbN нанесеного на сплав CoCrMo, має відносно високі значення $E_{\text{coating}}/E_{\text{substrate}} = 1,81$, таке покриття не в змозі забезпечити необхідну величину опору для навантаження.

1.2.2 Покриття TiNbZr

Матеріали - замітники кістки можуть імітувати архітектуру кістки [4]. Більшість імплантатів виготовлені із металів: нержавіючої сталі, сплавів системи Co-Cr та сплавів Ti. Коли кістка перебуває у стані стресу, вона виробляється клітинами, які мають назву остеобласти, стимулює збільшення кісткової тканини.

Коли кістка замінюється металевим аналогом, який по характеристикам жорсткіший, ніж кістка, заміна нестиме велике навантаження і захищатиме навколишній скелет від навантажень [4]. Але кісткові замітники, приклеїні до сусідньої кістки, з часом втрачають свої властивості в міру резорбції навколишньої кістки. Тому, найбільш важливими критеріями при розробці покриттів для застосування в імплантатах, це низький модуль Юнга та наявність нетоксичних елементів

Низькомодульні сплави на основі Ti, розробляються шляхом розробки β -Ti сплавів, що містять нетоксичні легуючі елементи, такі як Nb, Zr, Ta. Такі сплави титану складаються переважно з низького модуля у β -фазі [4]. Из за цього параметру модуль пружності як величина, наближена до кісткового матеріалу [4].

Це в свою чергу є досить важливим параметром, що призводить до кращої передачі функціональних навантажень на кістку і посилює стимуляцію зростання нової кістки.

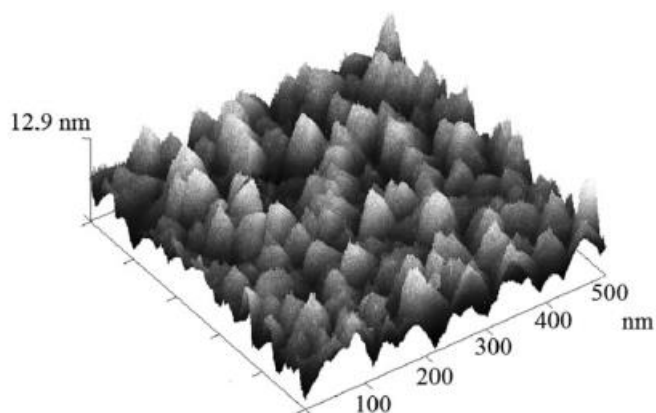


Рис.7 - 3D-зображення в режимі безконтактного натискання для TiNbZr/Si [4].

Поверхня відіграє важливу роль у тому, як жива тканина реагує на наявність металу. Велику увагу приділяють характеристикам поверхні матеріалів імплантатів, оскільки це є дуже важливою темою.

Взаємодія між біологічним середовищем та поверхнею імплантату, є значною проблемою яка охоплює діапазони від мікрометрів до нанометрів. Говорячи про мікрометровий діапазон, топографія поверхні змінює площу контакту між імплантатом і навколишньою кісткою. В нанометровому діапазоні, вплив хімічних речовин, може змінити утворення самого покриття.

В данному дослідженні, плівки TiNbZr розглядаються як поверхневий шар для SS. Покриття наносили за допомогою магнетронного розпорощення на підкладки Si(111) та SS [4]. Плівка покриття TiNbZr/Si(111) використовувалася як модельна система. За допомогою АСМ, РФЕС, ЕРС та наноіндентування

аналізували морфологію, хімічний склад, модулі пружності та твердість плівок покриттів.

На очищені (111) підкладки з кремнію та нержавіючої сталі наносили напиленням плівки титану, ніобію та цирконію, процес відбувався при кімнатній температурі з металевих мішеней з цирконію, титану та ніобію (діаметр 0,060 м \times 0,003 м). До катода постійного струму магнетрона кріпилися підкладки, відстань мішень-підкладка 0,260 м. Плівки тримали умов: 380 Вт (Ti), 90 Вт (Nb), 50 Вт (Zr), щільність потужності, струм 500 мА, напруга 500 В, час осадження 2300 с. час та базовий вакуум $2 \times 1,5$ Па [4]. Після напилення, товщина плівок на підкладках становила 460 нм.

За допомогою атомно-силового мікроскопа визначали нерівномірність та морфологію поверхні. Прилад працював у напівконтактному режимі, розміри зображення становили 500×500 нм². Для характеристики шорсткості, використовували середню нерівномірність (R_a), максимальний пік (R_{max}) та амплітуду стандартного відхилення (R_q).

Аналіз рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) проводили у надвисокому вакуумі з використанням Thermo Electron ESCALAB 250 із джерелом монохроматичного сфокусованого рентгенівського випромінювання Al K α ($h\nu = 1486,6$ еВ).

Результати XPS та EDS на рисунках 8 та 9, показаний спектр довгого сканування плівок TiNbZr, нанесені на підкладки із нержавіючої сталі та Si(111). На спектрах спостерігаємо, поверхні плівок містять С, О, Ti, Nb та Zr, що підтверджує утворення сплаву [4].

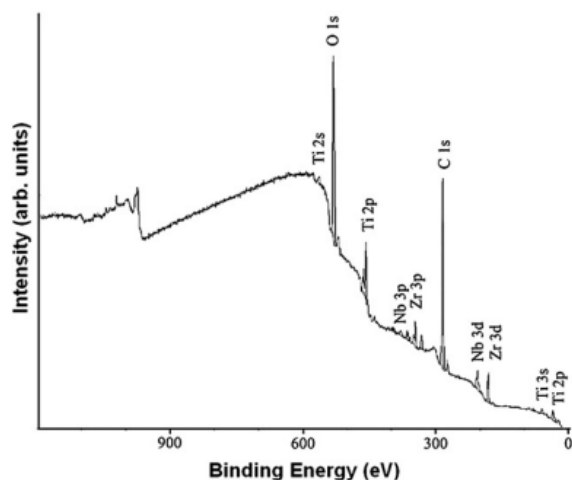


Рис. 8 - Спектри довгого сканування для плівок TiNbZr, нанесених на Si(111) [4]

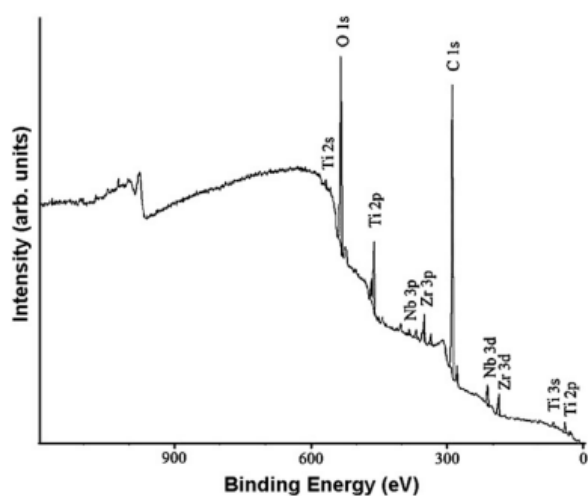


Рис.9 - Спектри довгого сканування плівок TiNbZr, нанесених на нержавіючу сталь [4]

Вуглець виявляється методом РФЕС і пов'язаний з адсорбованими молекулами вуглеводнів. Кисень виявляється за допомогою адсорбованого CO та CO₂, або оксидів металів, які утворилися на поверхні.

На рис. 10 представлені спектри основних рівнів Ti2p, Nb3d та Zr3d для осадженого та окисленого TiNbZr, нанесеного на Si(111). У ядрі 2p-рівня Ti присутні два дублети (рис. 10, а), розташовані при 453,9 і 458,6 еВ, які

відповідають Ti та TiO₂. Спектр приповерхневого Nb 3d (рис. 10(б)) був розкладений на три дублети, розташованих при 202,4 еВ, 204,5 еВ і 207,2 еВ. Компоненти можна класифікувати як металеві Nb, NbO та Nb₂O₅ [4]. Внутрішньоплощинне ядро Zr-3d представлено до двох дублетів (рис. 10(в)), розташованих більш інтенсивно при 182,2 еВ і 178,2 еВ. Інтенсивніший дублет відповідає ZrO₂.

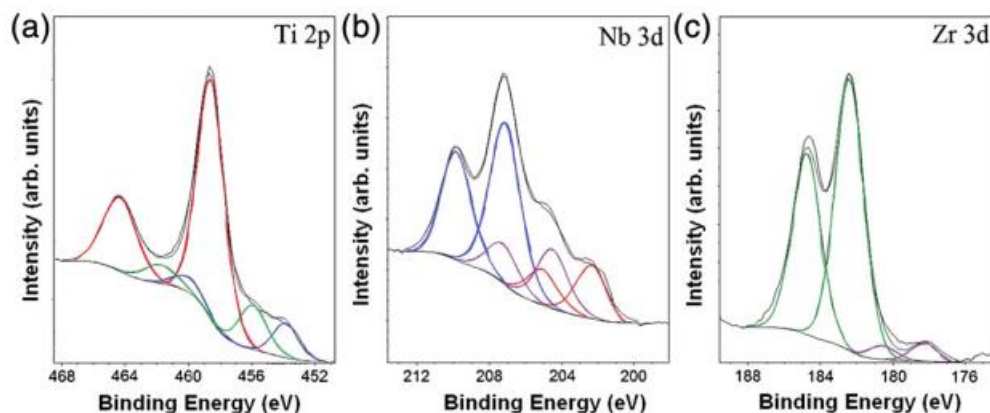


Рис. 10 - Спектри для TiNbZr/Si(111): (а) Ti 2p, (б) Nb 3d та (с) Zr 3d [4]

Аналіз XPS та EDS плівки, яка нанесена на кремнієву підкладку, показав, плівка містить на 60% більше Nb, на 11% більше Zr та на 28% менше титану у приповерхневому шарі. Для плівки, нанесеної на підкладку з нержавіючої сталі, таку концентрацію Nb, на 5 % більше поверхні Zr порівняно з обсягом та на 1,5 % менше титану [4]. Таким чином склад лайнера з нержавіючої сталі залишався майже постійним по глибині, що робить цей зразок дуже цікавим для подальших біомолекулярних досліджень.

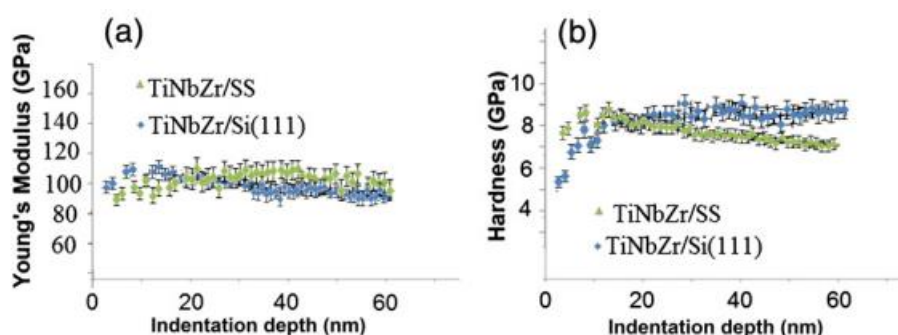


Рис. 11 - Модуль Юнга та (b) твердість для тонких плівок TiNbZr/Si(111) та TiNbZr/SS [4]

1.2.3 Гідрофільні NbCuSi(N) & TiAlNb(N) покриття

В медицині все частіше і частіше почали використовувати медичні імплантати. Це пов'язано з тим, що через 10 років після процедури, приблизно у 25% збільшилась кількість ускладнень [1]. Досить велику увагу приділяють якості поверхні, оскільки це є важливим фактором, що впливає на клінічний успіх та остеointegraцію після імплантації. Досить низька стійкість до стирання сплавів на основі Ti_6Al_4V (який є основним матеріалом для виготовлення медичних імплантатів) призводить до потрапляння металів у живі тканини, а це в свою чергу порушує загоєння рани [1]. Процес стирання поверхні імплантатів і утворення продуктів зносу під електрохімічним впливом тканинної рідини значно зменшує термін придатності імплантатів. Саме тому поверхневі нанопокриття є перспективними підходами для підвищення зносостійкості, біосумісності та корозостійкості.

Основні дослідження були спрямовані на покращення якості поверхні імплантатів, щоб досягти зниження реакцій тканин і клітин господаря та для досягнення клінічного успіху, поліпшити адгезію специфічних клітин після остеointegraції [1]. Основною стратегією для поліпшення адгезії клітин після імплантації є піскострумнна обробка поверхонь з кислотним травленням (SLA).

За останні роки застосовують різні методи нанесення покриттів, а саме: тліючий розряд, імпульсне магнітронне розпорошення високої потужності (HiPIMS) та фотокаталітичні матеріали. У даній роботі було обране вакуумно-дугове осадження, через високу ступінь іонізації в плазмі, що в свою чергу дає нам змогу досягти більш високих значень адгезії конденсованого матеріалу. Наприклад, $63 \pm 2\text{N}$ для TiAlN , порівняно з електролітичною плазмовою технологією та магнетронним розпорошенням [2].

У даній роботі представлено результати досліджень інтерметалевих і нітридних покриттів з нетривіальним поєднанням елементів у їхній основі, а саме NbCuSi і TiAlNb . Розглянули Ніобій, бо на нашу думку є перспективним альтернативним заміником широко використовуваному Ti і дорожчому Ta [1].

Попередні дослідження показують, що плівки оксиду ніобію мають гарну біосумісність, а робіт з біосумісності нітриду ніобію практично немає. Саме це нас і зацікавило, отримати нове покриття та проаналізувати його.

За допомогою рентгенівського дифракційного аналізу визначили три основні дифракційні піки фази HCC-NbN з орієнтаціями (111), (200) і (220). Життєздатність клітин визначали за допомогою МТТ-тесту. Метаболічна активність і проліферація клітин c-NbN були оцінені в порівнянні з $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, AISI 315 L і $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$. $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ і c-NbN показали високу життєздатність клітин [1].

В результаті експерименту, після 96 годин на поверхні $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ кількість клітин була в п'ять разів вищою, ніж у контрольного зразка AISI 315 L. Зразок c-NbN мав майже однакове значення, відмінність були лише на 5% нижче, ніж $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ [1]. Легувальними елементами було обрано Cu і Si . Використання Cu у таких покриттях забезпечує зменшення коефіцієнта мокрого тертя в біологічних рідинах (БР).

Використавши атоми Cu в зоні контакту, дозволило отримати важливий довгостроковий антибактеріальний ефект. Проаналізувавши попередні дослідження, встановили, що штами $E. \text{Coli}$ реагують на зменшення площі

поверхонь, яка в свою чергу колонізована бактеріями, при додаванні Cu [1]. Антибактеріальний ефект має досягатись за рахунок вивільнення іонів Cu^{2+} на поверхні імплантату в сполучну тканину організму-господаря.

Рентгенівський дифракційний аналіз виявив, що структуру В1 NaCl шарів TiN і TiAlN сильну (111)-переважну орієнтацію [2]. Аналіз біосумісності проводилися на культурах гепатоцитів. Найкращу життєздатність показала структура покриттів TiAlN, за ними TiN/TiAlN-720 і TiN. За результатами цих випробувань можна зробити висновок, що всі проаналізовані покриття показали гарну біосумісність без виражених ознак цитотоксичності. Мета цієї роботи - представити результати порівняльного аналізу серії нових нанокompatитних покриттів NbCuSi, TiAlNb, (NbCuSi)N, (TiAlNb)N. Було досліджено вплив елементного складу та морфології поверхні на контактний кут і біосумісність покриттів [2].

Дослід на біосумісність було протестовано *in vitro* з мезенхімальними стовбуровими клітинами (МСК) пуповини людини, було визначено адгезію, проліферацію та життєздатність клітин при контакті з експериментальним покриттям [1]. Метою даної роботи є отримання біосумісних покриттів з високою адгезією для модифікації ортопедичних імплантатів, які піддаються тертю в біологічних рідинах (змочування) і в місцях статичної фіксації.

РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР NbCuSi(N) та TiAlNb(N)

2.1 Основи методу вакуумно дугового осадження

Фізичний процес вакуумно дугового осадження заснований на руйнуванні плазми катодної дуги, іонізовані частинки та твердий електрод конденсуються на твердій поверхні при низьких параметру тиску середовища []. Це і є сам процес PVD, вакуумне катодно - дугове осадження. Катодно - дуговий розряд локалізується у невеликих плямах на катод. Саме ці плями та висока щільність струму розряду є причиною переваг та недоліків катодно-дугового розряду.

Катодно-дугове осадження використовують для отримання тонких плівок, плівка під час процесу виростає з іонізованих частинок, іони в свою чергу мають E_k десятки еВ. Недолік катодної дуги пов'язаний з еволюцією макрочастинки матеріалу катода. Енергетичні іони є ключовими елементами всіх нетеплових процесів PVD [25].

Процес зростання плівки спонукається ударами іонів, оскільки сама кінетична енергія врази перевищує теплову енергію пари. Як результат спостерігаємо каскад таких зіткнень та проникнення в атомні підповерхневі шари. Бомбардування поверхні розбризкує вільні частинки, що сприяє росту щільному матеріалу, а також мобільності та компенсацію температури підкладки, яка зачасту потрібна для термопарових процесів, модель структурної зони показана на рис. 12

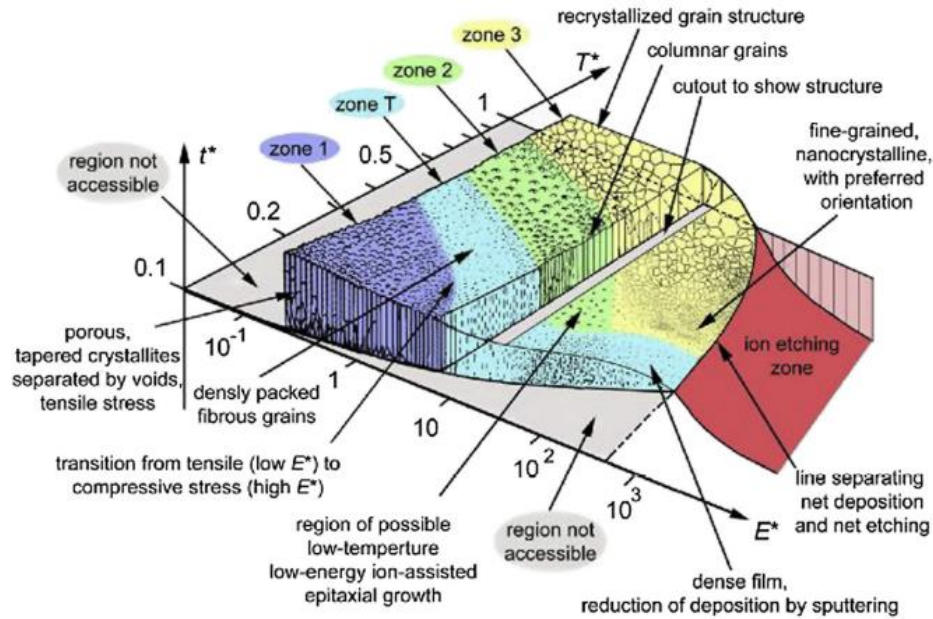


Рис. 12 - Модель структурної зони тонких плівок, вирощених під час бомбардування енергійними іонами, осадження на основі плазми та іонне травлення. [25]

T^* - узагальнена температура:

$$T^* = \frac{T_s}{T_m} + T_{pot} \quad (2.1)$$

де $T_{pot} = E_{pot}/(kN_{осад})$; T_s – температура підкладки. T_m – температура плавлення. E_{pot} – це потенційна енергія, пов'язана з енергія сублімації та іонізації []. Енергія поділяється на кількість атомів N_{moved} перебудовується в нагріте місце вхідного іона. E^* - нормована енергія, пов'язана зі зміщеннями і нагріванням, викликаними іоном, що налітає. У найпростішому випадку плівки що ростуть з окремих видів енергійних іонів [25].

$$E^* = E_k/E_c \quad (2.2)$$

В цій формулі E_c – енергія зчеплення матеріалу. Вертикальна вісь графіка t^* є чистою товщиною плівки.

Зони залежать від температури підкладки та енергії іонів. Розглянемо зону 1, спостерігаємо дуже низьку рухливість атомів, як наслідок це призводить до утворення дрібнозернистої структури, яка має певні недоліки. Зона 2 є однорідною стовпчастою структурою. В зоні 3 спостерігаємо рекристалізовану щільну плівку з великим розміром кристалів. Зона Т перехідна зона, однорідна структура V-подібних зерен по всій площині. Отримується за допомогою застосування процесу осадження, яка має високу швидкість іонізації та енергією іонів. такого як HIPIMS і, зокрема, катодно-дуговий процес. У моделі структурної зони вказані недоступні області [28].

Високе значення E^* сприяє підвищенню T^* через параметр T_{pot} , як наслідок, T^* не може мати низьке значення при високій E^* . Коли параметр E^* ще більше, коефіцієнт саморозпорошення перевищує значення одиниці і призводить до чистого травлення підкладки.

Саморозпорошення та висока енергія іонів є важливими параметрами для отримання оптимальної адгезії [25]. Саме катодно-дугові покриття, мають гарну адгезію в порівнянні з іншими PVD покриттями.

Катодно-дуговий процес не вимагає реактивного газу, частинки плазми виходять із твердого катода самостійно. Зовнішній низький тиск призводить до процесу прямої видимості. Як результат, для отримання рівномірного покриття потрібні робити додаткові маніпуляції зі зразком або встановлювати набір катодно-дугових джерела навколо підкладки [25].

Катодно-дуговий процес працює в імпульсному чи в постійному струму (DC). Говорячи, про імпульсний режим, густина плазми набуває дуже високих значень. Швидкість осадження досить висока, під час активної фази плазмового імпульсу [28]. Швидкість осадження досягається більше 2 мм за 1с . У режимі постійного струму, це є неможливими значеннями, через велике теплове

навантаження, що акумулює, на підкладку. У імпульсному режимі активний період становить 1/1000, а відведення тепла легко організувати.

2.2 Принцип дії електронного мікроскопа

Прилад рис.13, який використовується для SEM.



Рис.13 - Фото растрового електронного мікроскопу [31]

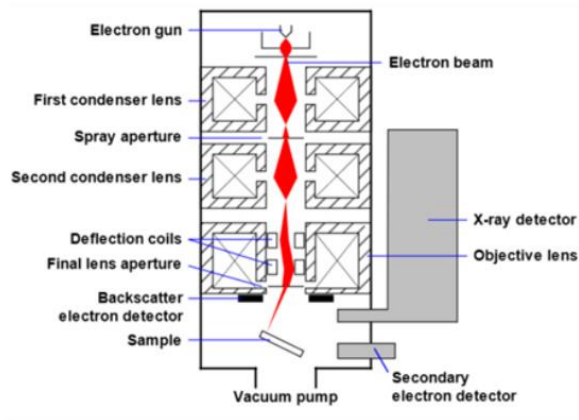


Рис.14 - Схема растрового електронного мікроскопу [31]

Включає такі компоненти:

- Джерело електронів анод збиральна лінза
- Скануючі котушки

- Об'єктив
- Джерело електронів генерує електрони у верхній частині колонки мікроскопа.
- Анодна пластина має позитивний заряд, який притягує електрони і утворює пучок.
- Збиральна лінза контролює розмір пучка і визначає кількість електронів у пучку.
- Розмір променя визначає роздільну здатність зображення.
- Апертури використовують для контролю розміру струменя.
- Котушки сканування відхиляють промінь по осях x і y , забезпечують растрове сканування поверхні зразка.
- Лінза об'єктива є останньою лінзою в серії лінз, які створюють електронний промінь.
- Лінза знаходиться найближче до зразка, фокусує промінь на точку на зразку. Електрони не можуть проходити крізь скло, тому лінзи SEM є електромагнітні, складаються з котушки дроту в металевих стрижнях. Коли через ці котушки протікає струм, створюється магнітне поле.
- Електрони дуже чутливі до цих магнітних полів, що дозволяє об'єктиву мікроскопа контролювати їх.

Спочатку електрони генеруються у верхній частині колони, починають прискорюватись вниз, пропускаючись через комбінацію лінз і отворів, утворюючи цим сфокусований промінь електронів, цей промінь потім вдаряє по поверхні зразка [29]. Досліджуваний зразок встановлюється на столі в зоні камери. Колона та камера вакуумуються за допомогою комбінації насосів. Рівень вакууму залежить від конструкції мікроскопа.

За допомогою знімних котушок, які розташовані над лінзою об'єктива, контролюється положення електронного проміння на зразку. А їх допомоги промінь може проходити по поверхні зразка. Такий промінь може збирати інформацію про потрібну область зразка [29]. Серія сигналів створюється при взаємодії електрона зі зразком. Ці сигнали уловлюються відповідними детекторами [30].

Зображення в SEM створюється скануванням зразка пучком електронів високої енергії. При взаємодії електронів зі зразком, утворюється характеристичне рентгенівське випромінювання, вторинні електрони, електрони розсіяні назад. Такі сигнали уловлюються одним або кількома детекторами, для формування зображення, і відображає на екрані. Залежно від напруги прискорення та щільності зразка, змінюється глибина проникнення променя в зразок [30].

Результатом цієї взаємодії всередині зразка, можна виділити найважливіші сигнали: вторинні електрони та рентгенівські промені.

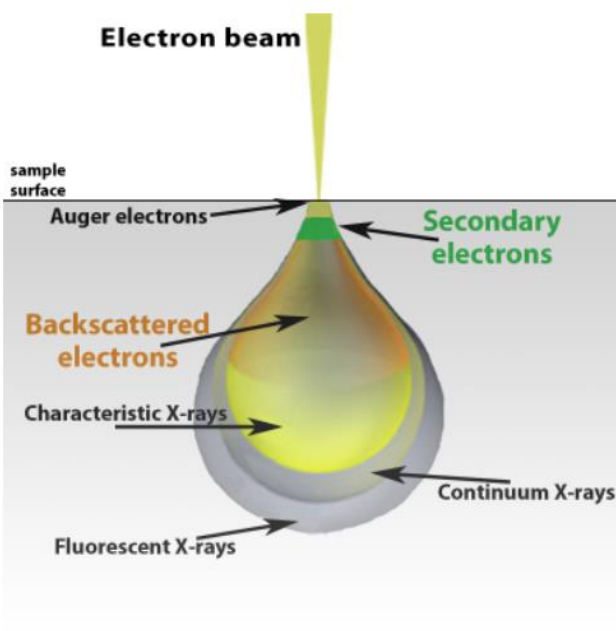


Рис. 15 - Схема взаємодії електронного пучка [31]

Максимальна роздільна здатність SEM, напряду залежить від ряду факторів: ступінь взаємодії між електронним пучком і зразком, розмір електронної плями. Хоч і неможливо забезпечити атомну роздільну здатність, деякі пристрої SEM, досягають роздільної здатності нижче 1 нм. Сучасні SEM можуть забезпечувати роздільну здатність від 1 до 20 нм, настільні системи можуть забезпечувати роздільну здатність 20 нм або більше [29].

2.3 Основи методу аналізу нанотвердості

Метод нанотвердості відноситься до методів на твердість, де глибина проникнення менше ніж 50 нм. Прикладене навантаження до індентора лежить в діапазоні від 0,1 до 100 мН. Тестери для вимірювання напруги та зміщення (або глибини) зазвичай мають 1 мкН або 0,2 нм [26].

В якості індентора застосовуюють алмазний індентор Берковича, такий інструмент має загострену трикутну пірамідальну форму і профіль.

Глибину виміру можна перетворити на площу (A) контакту між індентором і матеріалом. Під час випробування на твердість, задане значення навантаження повільно та рівномірно прикладається до матеріалу. В результаті індентор проникає всередину площини (AB) [26]. На рис. 16 показується крива навантаження (P) як функцію глибини проникнення (h). Опір, який створює зразок, відповідає прикладеному навантаженню [26].

В залежності від того, як прикладається навантаження, після видалення, деформоване вдавнення пружно відновлюється, у результаті чого формується крива розвантаження BC рис. 16 [26].

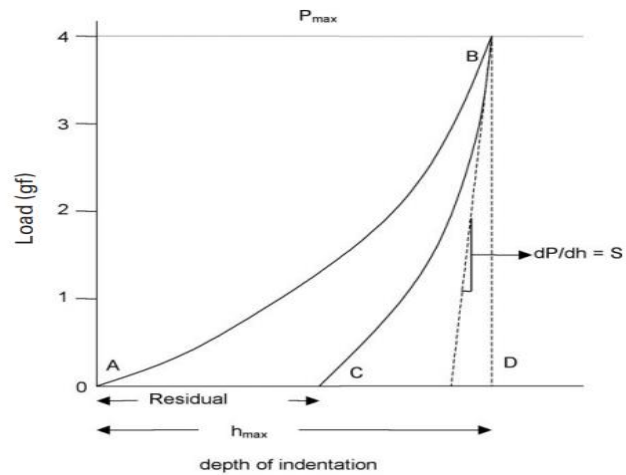


Рис. 16 - Крива навантаження-розвантаження зазвичай отримується з випробування ультратвердості та нанотвердості [26].

Тест на твердість гарно підходить для вимірювання твердості субмікронних порошків, твердість мікроелементів (волокна, частинки в композитах) і тонкоплівкових покриттів. Метод часто використовується для визначення характеристик матеріалів та оцінюють якість різноманітних схемотехнічних компонентів в сучасних мікросхемах [32].

Наноіндентор потрібно встановлювати акуратно, оскільки навіть незначна вібрація вплине на результати тесту.

Тест нанотвердості за Віккерсом — як індентор використовується загострена алмазна піраміда з квадратною основою. Грані такої піраміди мають кут 136° . Такий індентор притискається до досліджуваної поверхні при вибраному прикладеному навантаженні (P) у діапазоні 5–120 кг. Розраховується значення твердості за Віккерсом (VHN або HV), використовуючи рівняння (2.3) [26]. У цьому рівнянні, K дорівнює 1,854. HV можна обчислювати на основі площі поверхні відступ, а не саму область проектування [26].

$$HV = \frac{KP}{L^2} \quad (2.3)$$

Значення прикладеного навантаження залежить від твердості обраної заготовки. Довжина діагоналі (L) повинна бути не меншою за 0,5 мм. HV5 і HV120 означають, що значення HV були отримані при навантаженні від 5 до 120 кг відповідно [32].

За допомогою цього методу можна перевірити майже будь-який матеріал. Один і той самий індентор також можна використовувати на дуже низьких навантаженнях (1–500 Н) для визначення нанотвердості [32]. В заключенні можна сказати, що метод нанотвердості за Віккерсом є універсальним методом дослідження структур у лабораторії.

2.4 Раманівська спектроскопія

Раманівська спектроскопія — універсальний неруйнівний метод, який дає змогу побачити детальну хімічну структуру зразка [34]. Спектрометри раманівської спектроскопії виконують дослід матеріалу за допомогою монохроматичного лазерного світла, як у видимому так і близькому інфрачервоному діапазоні. При освітленні зразка майже все світло розсіюється без втрат енергії, це отримало назву: “розсіяння Релея”. Але є й невелика частина фотонів які розсіялись зі втратами або навпаки зі збільшенням своєї енергії, має назву: “ефект рамана або комбінаційне розсіюванням”. Для відображення детальних, насичених інформацією спектрів із світла, використовують високочутливі детектори та спектрографи [34]. Такий метод дослідження використовує лазер для освітлення зразка, виявляє розсіяні частинки за допомогою оптичного елементу.

Одним із різновидів методу є спектроскопія раманівського розсіювання з просторовим зміщенням (SORS) [34]. SORS дозволяє досліднику робити аналіз глибин зразків, ідентифікувати матеріали. Покращує ефективність, швидкість і безпеку ідентифікації небезпечних матеріалів.

Дослідження зміни лазерного світла під час взаємодії зі зразком – називається ефект комбінаційного розсіювання. Коли спостерігається подія комбінаційного розсіювання, енергія від падаючих лазерних фотонів передається аналіту, що призводить до випромінювання фотонів, які зміщуються на різні частоти. Комбінаційне розсіювання спостерігається коли енергія фотонів лазерного випромінювання подається на зразок, що в свою чергу призводить до випромінювання фотонів, які спостерігаються на різних частотах [33]. Таке розсіювання впливає на 1 з 10 мільйонів фотонів і має назву: “комбінаційне розсіювання (ефект Рамана)”. Коли випромінювані фотони зміщуються до нижчої енергії, це називається «стоксовим зсувом». Стоксовий зсув - вивільнені фотони зміщуються на нижні енергетичні рівні. Антистоксовий зсув – фотони випромінюються з вищою енергією.

Найчастіше лінії Стокса використовують в раманівських системах. Антистоксові лінії, значно слабкіші, особливо при більших зсувах, оскільки залежать від молекул, які перебувають у стані вищої вібраційної енергії (матеріали, які часто просто гарячіші) [33].

Щоб дослідити хімічну структуру, зачасту використовують саме раманівську спектроскопію, за допомогою цього методу досліджуються моди коливань ковалентних зв'язків, які присутні в аналітичному обзори рис. 17.

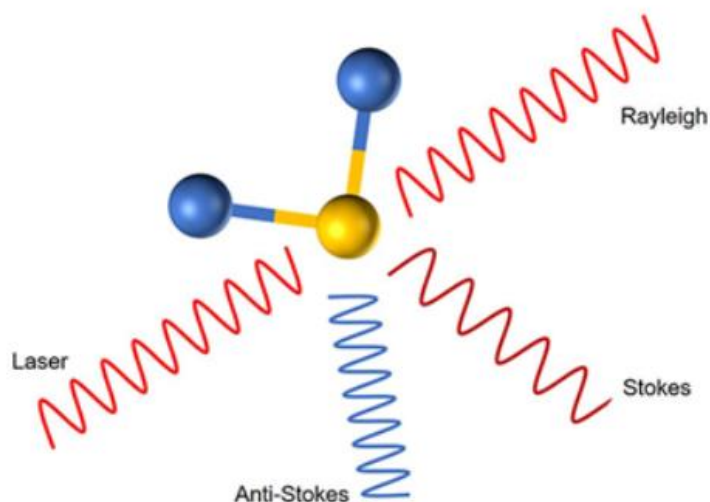


Рис.17 - При поглинанні активним матеріалом комбінаційного розсіювання монохромне лазерне світло випромінюється непружно або розсіюється як фотони зі зсувом частоти стоксів або антистоксів [34]

Лазерне світло розсіюється як фотони зі зсувом частоти стоксів або антистоксів або випромінюється непружно, через поглинання активним матеріалом комбінаційного розсіювання [34].

Ефект рамана має місце тільки за певних умов, найголовніша, зразок повинен відповідати певним умовам. Але навіть за таких умов спостерігається мала кількість фотонів комбінаційного розсіяння, що в свою чергу ускладняє процес їх виявлення серед інших фотонів (падаючі фотони та інтенсивних пружно розсіяних фотони) за розсіюванням Релея [33].

Пружно розсіяні фотони і падаючий лазер мають однакову довжину хвилі, щоб запобігти поглинанню раманівського сигналу використовують фільтри.

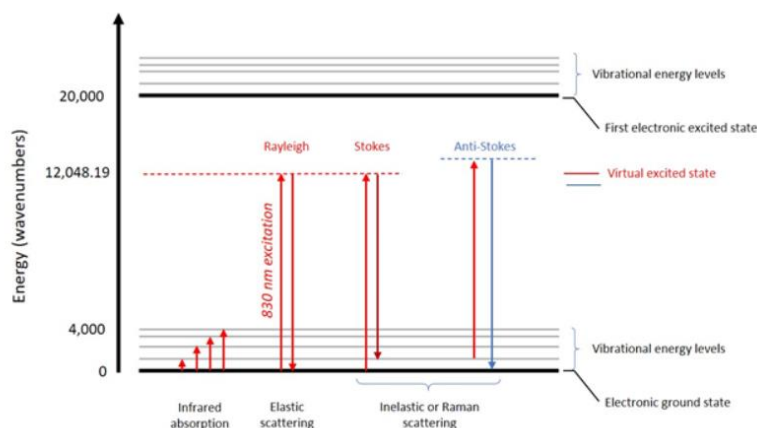


Рис. 18 - Рівні енергії, що беруть участь в інфрачервоному, пружному розсіюванні Релея та непружному раманівському стоксовому та антистоксовому розсіянні [34]

Під час вібрації інфрачервона спектроскопія зазнає зміни дипольного моменту, із за цього треба змінювати поляризованість зразку – зміну форми електронної хмари.

Заздалегіть визначені енергетичні переходи індуюють зміну поляризації а також раманівську подію де збудження. Кожна вібрація молекулярного зв'язку має свій пік у спектрі комбінаційного розсіювання, інтенсивність такого піку сильно змінюється. Такий ефект легко спостерігати (зазвичай це вища пікова інтенсивність) у молекулах, де присутні гомоядерні зв'язки, такі як C-C або C=C . Говорячі про полярні зв'язки (C-O або O-H) можемо спостерігати більш слабкіші раманівські смуги. В спектрі від 250 до 4000 cm^{-1} відстежується зміна інтенсивності та довжина хвилі.

Область відбитків пальців – це область яка знаходиться в діапазоні між 400 і 1500 cm^{-1} . Такий спектр використовується для ідентифікації, оскільки містить комбінацію раманівських зсувів, які є унікальними для хімічних структур зразка [34].

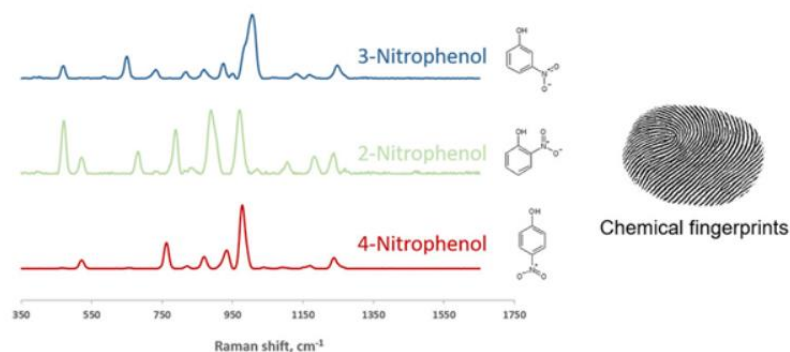


Рис. 19 - Область відбитків пальців спектру [34]

Раманівське розсіювання має особливий набір піків. Вимірний спектр можна порівняти зі спектрами в бібліотеці, щоб ідентифікувати невідомий матеріал. Отримані спектри комбінаційного розсіювання використовують для визначення концентрації досліджувальних зразків, а в поєднанні з іншими методами можна додатково, кількісно визначити певні компоненти складних сумішей.

Раманівські спектрометри поділяються на дисперсійні, звичайні та спектрометри які використовують метод перетворення Фур'є (мають назву FT-Raman). Для роботи раманівським спектрометрам необхідні компоненти: джерело збудження, сам лазер який використовується для збудження зразка. Важливим моментом є вибір потрібного лазера, оскільки досить сильно впливає на силу раманівського сигналу. Говорячи про інтенсивність раманівського сигналу, то величина обернено пропорційна четвертому степеню довжини хвилі лазера (λ^4) [33].

Лазери в майже інфрачервоному (NIR) діапазоні (830 і 1064 нм) виробляють менше флуоресценції в зразку [34]. Для реєстрації інтенсивності сигналу на кожній розсіяній довжині хвилі використовують детектори. Щоб усунути розсіювання Релея та антистоксове розсіювання використовують фільтри. Дифракційну решітку використовують для розсієння та розділу смуг

комбінаційного розсіювання відповідно до довжин хвиль. Щілина використовується для фокусування світла, чим вузча така щілина, тим вища спектральна роздільна здатність [33]. Для забезпечення вузьких смуг, використовують комбінацію режекторного фільтра та ґратчастого фільтра, які ізолюють лазерний промінь .

Після процесу фільтрації релеївських та антистоксових компонентів зворотне світло яке розсіялось (містить в собі компонент Стокса), попадає у спектрограф, де відбувається сортування світлових компонентів.

Спочатку фокусується на вхідній щілині, а потім направляється на колімаційне дзеркало, щоб спрямувати все зібране світло на решітку. Там світло розбивається відповідно до довжин хвиль [33]. Фокусує дзеркало щільно фокусує різні довжини хвилі світла, а потім ПЗЗ записує сигнал.

Йде фокусування на вхідній щілині, далі попадає на колімаційне дзеркало де спрямовується на решітку [34]. На решітці світло розбивається на довжини хвиль. Фокусує дзеркало фокусує відповідні довжини хвиль, далі ПЗЗ записує сигнал.

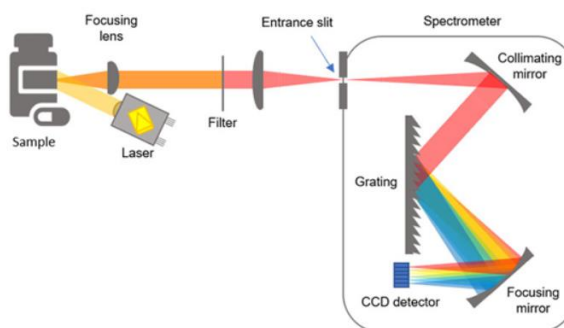


Рис. – 20 Діаграма звичайного дисперсійного раманівського спектрометра зі зворотним розсіюванням [34]

За допомогою раманівської спектроскопії є можливим досліджувати моди коливання та обертання, які можна спостерігати в хімічних структурах,

аморфних та кристалічних матеріалах. Оскільки спектроскопія комбінаційного розсіювання використовує лазер як джерело збудження, можна виконувати аналіз із затримкою, коли спектрометр і дослідник знаходяться на деякій відстані від зразку [33]. Раманівська спектроскопія завдяки використанню лазера, дозволяє виконувати аналіз із затримкою, коли спектрометр і дослідник знаходяться на певній відстані від зразку [33].

Метод є неруйнівним, але матеріали які мають інтенсивний, темний колір або досить чутливі до тепла, такі матеріали можуть погіршитися. Це можна усунути за допомогою зменшення потужності лазера або його розфокусуванням. Чутливі вибухові речовини вимірюють без дефлаграції, використовуючи портативний аналізатор комбінаційного розсіювання Resolve. Висока швидкість аналізу дає змогу контролювати аналіз видів, реакцію [34]. Для такого методу не потрібно спеціальна підготовка зразка перед дослідом. Аналіз зазвичай проводять на чистих зразках або через прозорі чи непрозорі контейнери (SORS) [34]. Раманівська спектроскопія використовується для кількісного та якісного аналізу.

2.5 Вимірювання контактного кута зразків

Поверхнева енергія твердих тіл визначається опосередковано шляхом вимірювання контактного кута. Цей метод надає більше інформації, ніж метод тестування чорнил, який підходить лише для швидких тестів [27]. Контактний кут також називають контактним кутом або кутом змочування, і є мірою поведінки змочування [27]. Для цього розтікання краплі рідини на твердій поверхні вимірюється за допомогою аналізу форми краплі. Це наноситься тонко дозованим способом, а потім за допомогою камери вимірюється контактний кут.

Визначаючи контактні кути трьох різних досліджуваних рідин, що контактують з поверхнею, також можна визначити дисперсійну (фізичну) і полярну (хімічну) складові поверхневої енергії. Полярна (хімічна) частина

зумовлена диполь-дипольною взаємодією та водневими зв'язками. Неполарна дисперсна (фізична) частина зумовлена ван-дер-ваальсовою взаємодією. Співвідношення цих пропорцій до пропорцій рідини визначало міцність з'єднання [27].

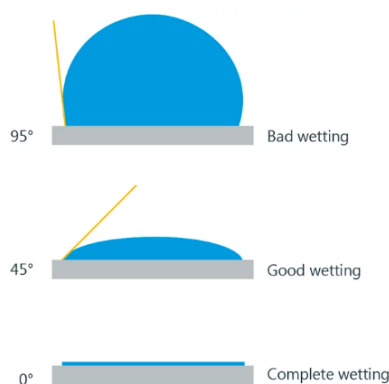


Рис. 21 - Схематичне зображення контактного кута на різних матеріалах [36]

Для вимірювання поверхневого натягу рідин використовується метод підвісної краплі. Краплю набирають з голки за допомогою ручного або електронного шприцевого модуля. Крапля утворюється на нижньому кінці дозуючої голки [36].

Метод висячої краплі також можна використовувати для визначення міжфазного натягу між двома рідинами шляхом дозування однієї рідини в іншу. Міжфазний натяг відноситься до сил, які виникають на кордоні між двома різними фазами, які контактують одна з одною. Утворюють загальну межу розділу, яка перебуває під міжфазним натягом, наприклад, вода та масло [35]. Якщо краплю дозують у дисперсну досліджувану рідину, полярну та дисперсну частини рідини можна визначити окремо.

Полярна (хімічна) частина зумовлена диполь-дипольною взаємодією та водневими зв'язками. Неполярна дисперсна (фізична) частина зумовлена вандер-ваальсовою взаємодією [35].

Змочуваність поверхонь рідинами або клеями має багато технічних наслідків. Жодне промислове покриття, наприклад, на пластикові компоненти для автомобілів, не було б уявити без оптимізації поверхні з точки зору зручності її використання [36]. Технічні з'єднання, такі як ті, що використовуються в конструкції автомобілів, повинні мати визначену мінімальну міцність зчеплення. Багато процесів фарбування та склеювання працюють, лише якщо поверхня має мінімальну поверхневу енергію [36].

Змочуваність поверхонь визначається різними величинами: Молекулярна взаємодія між рідиною та твердою речовиною визначає, чи рідина розтікається по поверхні, чи утворює краплю. На додаток до молекулярних взаємодій, нерівномірність поверхні також відіграє роль [35]. Відомим прикладом цього є так званий ефект лотоса, коли водовідштовхувальна поверхня в поєднанні з певною нерівномірністю забезпечує скочування крапель води, як кульки рис.22. У разі довгострокової поведінки змочуваності, наприклад, у випадку пластмас, які дуже змочуються безпосередньо після модифікації поверхні, ефект може знову зменшитися через деякий час [27]. Щоб мати можливість оцінити цю поведінку, необхідно спостерігати за поверхневими енергіями протягом більш тривалого періоду часу.

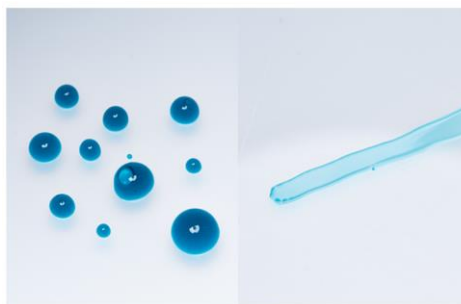


Рис.22 - Ефект Лотоса [36]

2.6 Деталі експерименту дослідження покриттів

2.6.1 Методом вакуумно-дугового осадження

В ході роботи був отримано деяку кількість серій багатоелементних покриттів.

Помістили в робочій об'єм установки Булат-6 рис. 23 підкладки виготовлені зі сталі та кремнію, та зразок розмірами $18 \times 20 \times 2$ мм³ [1]. Для виготовлення підкладки використовували нержавіючу сталь AISI 430. Взагалом вийшло 32 зразка, 12 із них нанесено на монокристалічні кремнієві підкладки (100). Покриття синтезували з двох видів покриттів; перший вміст: Ti - 81,8 ат.%, Nb - 11,8 ат.%, Al - 6,4 ат.%, друге: Nb - 75,5 ат.%; Si - 9,65 ат%, Cu - 14,85 ат% з чистотою матеріалу 99,8%. Використавши установку іскрового плазмового спікання SPS 25–10, отримали компаундний катод. В табл. 1 наведені основні параметри осадження покриттів NbCuSi та TiAlNb [1]. Забезпечуючі безперервне обертання підкладкотримача та постійної відстані від випарника (250 мм.) отримали багатоелементні покриття [1].

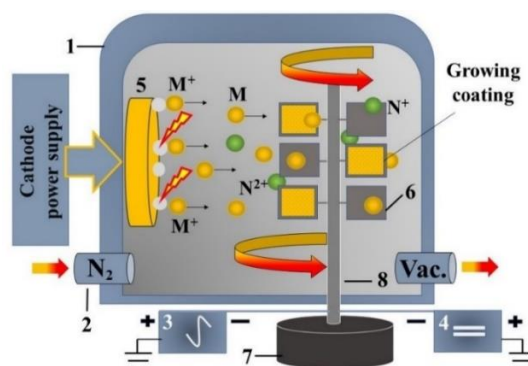


Рис. 23 - Схематичне зображення установки вакуумно-дугового осадження багат шарових наноламінітів «Булат-6»: 1 – вакуумна камера, 2 – система автоматичного керування подачею азоту, 3 – генератор імпульсів високої напруги, 4 – джерело постійної напруги, 5 – катод, 6 – підкладки, 7 – система обертання підложкотримача (обертання були планетарними для більш

рівномірного осадження покриттів), 8 – підложкотримач, M^+ і N^+ – атом та іон реактивного газу [1]

Таб. 1 - Умови осадження багатоелементних покриттів серії TiAlNb, NbCuSi [1]

Зразок	NbCuSi	TiAlNb			(TiAlNb)N			(NbCuSi)N
	1	2	3	4	5	6	7	8
Струм дуги Iarc, А	100	100	100	100	100	100	100	100
Фокус котушки, А	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Напруга зсуву U _b , В	-200	-200	-100	-50	-50	-50	-170	-230
Час осадження, хв	120	66	48	36	30	60	120	30
Товщина, мкм	8.3	4.5	3.3	2,5	2	4	8	2
Матеріал підкладки	AISI 430	AISI 430		Si	Si	AISI 430		Si
Тиск азоту P _N , Па	0.53 Па							

Перед тим як помістити зразки зі сталі AISI 430, спочатку їх полірували алмазною пастою ANSI: P14000, потім промивали в ацетоні та еталоні в ультразвуковій ванні [1]. В камері досягли тиску $6 \cdot 10^{-3}$ Па. Щоб нанести покриття, спочатку очистили зразки використовуючі метод бомбардування іонами металу протягом 5 хвилин, використовували прискорене імпульсне електричне поле, яке створбвав генератор імпульсів високої напруги [1].

2.6.2 Методи характеристики покриттів

За допомогою спектрометра Renishaw micro-Raman вимірювали комбінаційне розсіювання. Виміри отримували в геометрії зворотного розсіювання, спектральний дозвіл вище за $1,0 \text{ cm}^{-1}$ [1].

Проводили експеримент при температурі рівній кімнатній, в природному середовищі. Джерелами збудженнями виступали твердотільний лазер 785 нм та Мікроспектрометр InVia Reflex [1]. Спектри отримували в чистотному діапазоні від 100 cm^{-1} до 2000 cm^{-1} .

За допомогою рентгенівського дифрактометра в режимі $\theta/2\theta$ з $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванням, досліджували фазовий склад покриттів та кристалографічну структуру. Дифрактограми опрацьовували за допомогою пакета програм HighScore Plus [1].

Використовуючи нанотвердомір Nanoindenter G200 з індентором Берковича, вимірювали твердість (H) і відносний модуль Юнга (E^*). Дослід проводився на глибинах ~ 150 і 300 нм. Сам індентор, становив менше 10% товщини покриття. Індентор відкалібрований за стандартними зразками плавлених кремнезему.

Для оцінки твердості (H) і модуля Юнга (E^*), робили декілька циклів навантаження при різних глибинах. Щоб отримати максимально точний результат.

Такий процес дозволив держати швидкість деформації в одному значенні. Отримавши результати твердості нанопокриттів і відносний модуля Юнга, можемо зробити висновок, що такі покриття мають покращену чутливість до глибини та низьку дисперсію. За допомогою методу Олівера і Фарра визначали твердість та її стандартні відхилення [1].

На скануючому електронному мікроскопі JEM-7001TTLS (JEOL) досліджували елементний склад та періодичну структуру.

2.6.3 Вимірювання контактного кута

Щоб перевірити властивості змочуваності покриттів робили виміри контактного кута за допомогою метода “сидячої краплі” із зображеннями поперечних перерізів. Перед вимірами, досліджувані зразки ретельно очищали та за допомогою спирта знежирювали. Експеримент проводили при температурі $\sim 22-23^{\circ}\text{C}$. Контактний кут вимірювали після 10с на поверхні [1].

2.6.4 Дослідження клітинної культури та проліферації

Оцінювали біосумісність багатоелементних покриттів NbCuSi та TiNbAl.

Вирощування клітин проводили в стандартних умовах культивування зі зволеним повітрям, вміст $\text{CO}_2 = 5\%$, температура 37°C , середовище оновлювали кожні 2 – 3 дні [1].

Під час експерименту використовували модифіковане середовище Dulbecco, поживна суміш F-12 (DMEM/F-12) з L-глутаміном. Склад: 10% фетальної бичачої сироватки, $2,5 \text{ мкг мл}^{-1}$ амфотерицину, 100 мкг мл^{-1} стрептоміцину, 100 одиниць мл^{-1} пеніциліну [1].

Багатоелементні покриття нанесених на підкладки стерилізували за допомогою сухожирової шафи при температурі 1800°C протягом 60 хв. Протягом процесу кожен зразок поміщали в різні лунки для культур клітин, такж на ніч занурювали в DMEM [1]. Кожного наступного дня видаляли середовище, клітини висівали в кожен зразок а також не використовуючи їх, щільність клітин становило приблизно 2×10^4 на лунку [1].

За допомогою колоритричного аналізу Alamar blue (додавали 10% від об'єму середовища), оцінювали проліферацію клітин на 3-й і 5-й день та їх адгезію. Процес інкубування планшетів відбувався 8 год при температурі 37°C у повній темряві [1]. Наступним кроком був переніс середовища в інший 96-лунковий планшет, де вимірювалось поглинання за допомогою пристрою для аналізу планшетів Multiskan FC (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, США), довжини хвиль становили при цьому 570 і 595 нм [1].

Протягом 1, 3 та 5-ти днів оцінювали клітини кількісно. Досліди повторювали 3 рази. Після досліду культури клітин, проводили флуоресцентну мікроскопію підкладки із металу, на яку були нанесені багатоелементні покриття NbCuSi та TiNbAl [1].

Для досліду зразки промивали розчином 1x PBS, складом: 137 мМ NaCl, 2,7 мМ KCl, 10 мМ Na₂HPO₄ і 1,8 мМ KH₂PO₄, без струшування протягом 1 хв. Далі зразки було інкубовано з 1:35000 4',6 – діамідин - 2' - феніліндолу дигідрохлоридом (DAPI, Roche) у PBS, при повній темноті протягом 2 хв. Наступним кроком було розміщення зразків на склі, та аналіз на флуоресцентному мікроскопі Axio Imager A1 (Carl Zeiss), який використовує канал DAPI. Клітини візуалізували через 5 днів після посіву [1].

РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1 Морфологія та елементний склад

Досліджували якісний елементний аналіз та морфологію поверхні покриттів серії NbCuSi та TiNbAl за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії. На рис 24. Зображено структура поверхонь отриманих покриттів NbCuSi (зразок 1), TiNbAl (зразок 2), (NbCuSi)N (зразок 8). Для отриманих поверхонь, за допомогою вакуумної дуги, є типовим вмістом крапельної фракції та макрочастинок катода [1]. Розмір таких фракцій для багатоелементних покриттів зазвичай знаходиться в межах 1-10 мікрон. Для інтерметалічних зразків NbCuSi та TiAlNb, характерним розміром макрочастинок є ≤ 40 мкм, також спостерігається утворення агломератів с подальшим нашаруванням. Нерівномірність металевих поверхонь тісно пов'язане з різницею коефіцієнтів ерозії матеріалів (χ) [1].

Найважливішим елементом в нашій структурі є Ti, оскільки за його допомоги формується кристалічна мікроструктура TiAlNb з подальшим ізоморфним заміщенням Al та Nb. Коефіцієнт ерозії для цих металів становить 30 мкг/С для Ti та 28 мкг/С для Al. Беручи до уваги ці значення, можемо пояснити різну кількість та різну форму фракції крапель при однакових параметрів нанесення покриттів [1]. Для Al у різній літературі можна знайти інші значення χ , вищі, причиною є різні умови та методи вимірювання потоку частинок. Наприклад, в [8] показник дорівнює 120 мкг/С, а в [32] буде 110 мкг/С.

Найбільша нерівномірність серед металевих зразків спостерігається у NbCuSi (зразок 1), тут рівні поверхні зовсім відсутні. Причиною цього є коефіцієнт ерозії Nb, становить 38 мкг/С [9], це значно вище ніж у Al та Ti.

Cu є другим компонентом наших покриттів NbCuSi та (NbCuSi)N, з показником χ 130 мкг/С [8] або 115 мкг/С [9], що значно вище ніж в інших металах.

На генерацію макрочастинок впливає не тільки параметр χ , а й сама температура мішені під час процесу розпорошення. При підвищенні температури катода, відбувається зменшення руху зон емісії, це призводить до підвищення температури в областях цих зон емісії. Тому і спостерігаємо збільшення утворення макрочастинок [1].

При підвищенні температури в зоні емісії катода можна спостерігати збільшення розплавленого металу. В свою чергу, знижується механічна міцність матеріалу біля зон викиду, із за цього коефіцієнт ерозії збільшується (можемо спостерігати у вигляді крапель) [1]. Можемо зробити висновок, що коефіцієнт ерозії напряму залежить від механічних властивостей матеріалу катода і від теплофізичних властивостей.

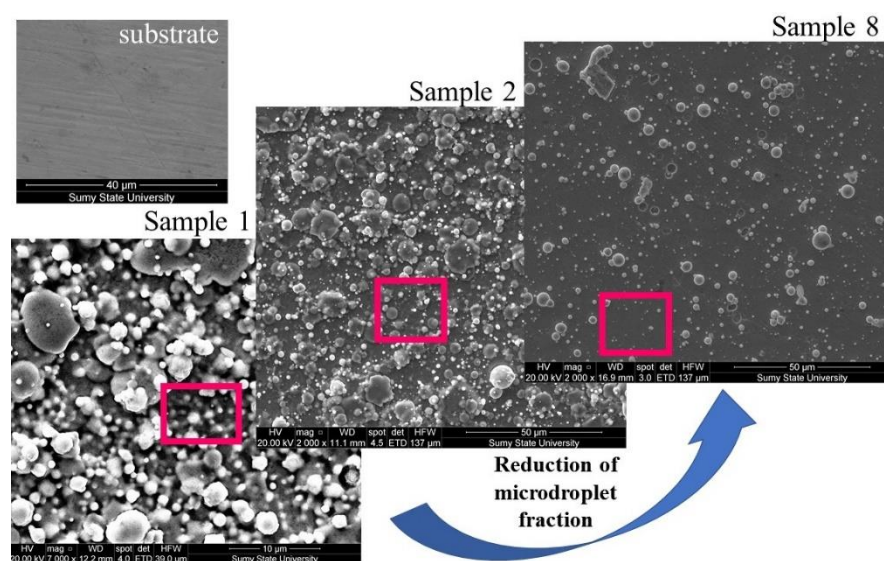


Рис. 24 - SEM зображення поверхні багатоелементних покриттів: зразок 1 - NbCuSi, зразок 2 - TiAlNb, зразок 3 - (NbCuSi)N і підкладка [1].

Розглядаючи Nb, його теплопровідність дорівнює 53,7 Вт/(м·К), а його температура плавлення становить 2477°C (у Ti ці показники 18 Вт/(м·К) та 1668°C). Дивлячись на таб. 1 можемо спостерігати, що зразок 1 має найдовший час розпорошення, 2 год [1].

При досліді, температура поверхні мішені Nb, постійно та інтенсивно охолоджувалась, але все одно зростала протягом осадження. Як наслідок, призвело до утворення агломерацій на поверхні та активної генерації крапельної фракції. Спостерігали за параметром χ , зростав нерівномірно, а температура піднімалась до 800 – 9000 К. Для елемента Cu (входить до складу катода NbCuSi) $\chi = 120\text{--}130$ мкг/С [10]. На рис. 24 для зразка 8, можемо побачити найбільше значення коефіцієнта ерозії при хімічно активній пари газ/метал.

При підвищенні температури катода спостерігається активізація процесу утворення хімічних сполук, це призводить до збільшення розрядного струму.

Результати дослідження енергодисперсійного аналізу поверхонь багатоелементних покриттів наведені у таб. 2. На рис 24 зображено площі поверхонь, на яких проводився аналіз, виділені кольром [1]. Вимірювання робили на ділянках де мінімальні дефектами краплі. Сполука є нестехіометричною, на що вказує вміст азоту в нітридах, це значення значно менше стехіометричних значень 50/50. Системи очищення N_2 було недостатньо, через значні сорбційні властивості іонізованого ніобію [10]. У вакуумній камері не вистачало тиску азоту, а електромагнітний клапан вентиляційного імпульсу був повністю відкритий. Необхідно корегувати режими осадження для установки. Склад катода не змінювався протягом всіх покриттів серії [1].

Аналізуючи зразок 2, можна спостерігати низьку концентрацію Al = 6,59 ат. % що обернено пропорційно до зростання $U_b = -200V$. Процес розпорошення слабозв'язаних і легких частинок значно активізується. Подібний механізм концентрації спостерігається у Cu (зразку 8 порівняно зі зразком 7).

Таб. 2 - Результати елементного аналізу моношарових покриттів серії NbCuSi та TiAlNb [1]

Покриття (зразок)	Концентрація елементів, ат. %					
	Ti	Al	Cu	Nb	Si	N
NbCuSi (1)	-	-	8.1	82	9.9	-
TiAlNb (2)	75.18	6.59	-	18.23	-	-
TiAlNb (3)	74.87	15.99	-	9.14	-	-
TiAlNb (4)	73.37	15.61	-	11,02	-	-
(TiAlNb)N (5)	29,8	11.1	-	9.0	-	50.1
(TiAlNb)N (6)	30.2	10.7	-	9.2	-	49.9
(NbCuSi)N (7)	-	-	22.1	41	2.5	35.3
(NbCuSi)N (8)	-	-	14.22	46.91	2.25	36.62

Зображення на рис. 25 отримані за допомогою SEM з EDS, це зображення карт розподілу елементів на поверхні розмірами 80×80 мкм для зразка 7. Підвищений вміст Nb спостерігається у приповерхневій області при контакті с культурами клітин MSC зображено на рис.25б

Говорячи про атоми Cu, можемо побачити, розташовані в більшій частині біля агломератів краплинних дефектів або взагалі є їх складовою. Розподіл Si в об'ємі покриття є нерівномірним. При 2,5 ат.% Si фіксується по всій площі розподілу елемента, зображено на рис. 25е.

Процес перерозподілу легких елементів є наслідком вакуумно-дугового осадження, оскільки цей процес має високу енергію частинок в потоці [1].

Фракція крапель і елементний склад має важливіше значення при оцінці біосумісності зразків, оскільки біологічні об'єкти завжди знаходяться в контакті з поверхнею, трибологічним та механічним навантаженням.

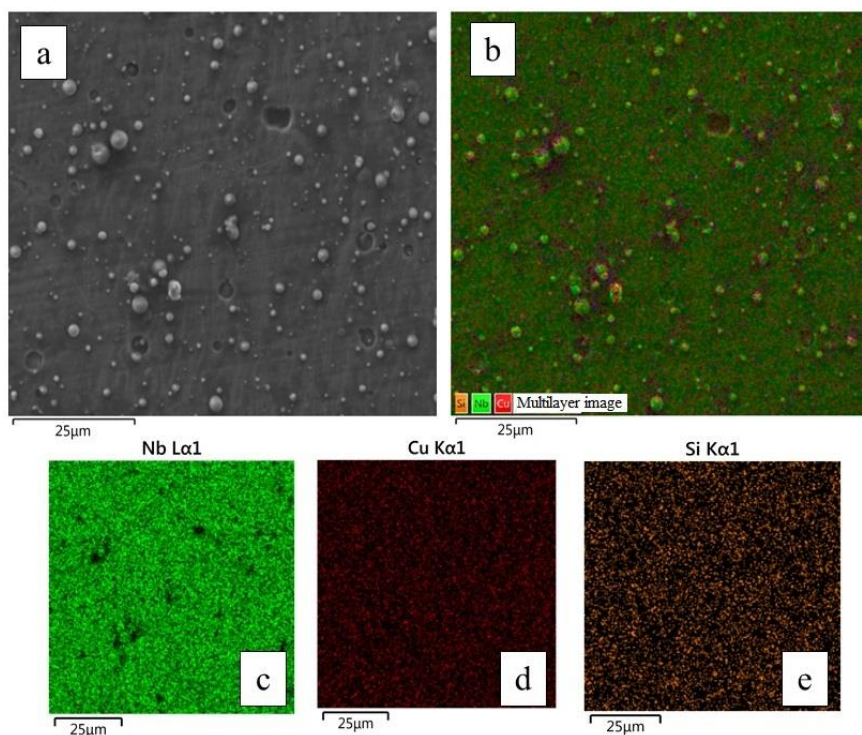


Рис.25 - Карти розподілу елементів на площі поверхні 80×80 мкм для зразка 7, отримані за допомогою SEM з EDS [1].

3.2. Ідентифікація фаз і мікроструктурна характеристика

Раманівська спектроскопія вважається одним із передових методів аналізу наноструктур, оскільки має ряд важливих переваг, такі як: висока чутливість до змін складу, чутливість до утворення оксидних груп на поверхні. За часту в сполуках до яких входить NaCl, комбінаційне розсіяння першого порядку заборонено, із-за симетрії Oh. Але, до такого розсіювання призводить будь-яке відхилення від симетрії, наприклад, точкові дефекти [11]. На рис. 26, можна побачити спектри раман мульті – елементних покриттів, які лежать в діапазонах від 100 cm^{-1} до 800 cm^{-1} . Максимуми зразка 5 (TiAlNb)N на коливальному спектрі в акустичному діапазоні, знаходяться при 190 cm^{-1} і 290 cm^{-1} , причиною цього є коливання іонів елементів Al, Nb та Ti [1].

Можна спостерігати розширення піків в діапазоні, ослаблення йде на 290 cm^{-1} , це свідчить про коливання атомів Al і як наслідок утворюється твердий

розчин (Ti,Al)N. Пік стає ширшим в межах від 210 см^{-1} до 350 см^{-1} із за збільшення ізоморфних заміщень алюмінію під час нанесення покриття.

Ще однією причиною розширення піку є суперпозиція коливальних мод NbN (становить 275 см^{-1} [11]) та AlN. Під час процесу підвищують інтенсивність режимів коливань поздовжньої акустики (LA) та поперечної акустики (TA). Форма спектру є типовою для плівок FCC-(Ti,Al)N [21]. Також при 460 см^{-1} спостерігаємо акустичних сигнал другого порядку (2A).

Звертаючи увагу на більш високі діапазони ($650 - 770 \text{ см}^{-1}$), спостерігаємо коливання іонів азоту, частота таких коливань зростає при зменшенні маси об'єкта [1].

Звертаючи увагу на положення максимуму (TO/LO), можемо спостерігати зміщення в бік більшого хвильового числа 660 см^{-1} , це є доказом наявності залишків напруження у покриттях [16], що пояснюється п'єзоспектроскопічним ефектом. Із за залишкової напруги, виникає деформація міжатомних відстаней. Інших піків які могли б відповідати оксидам титану та ніобію не виявлено, що може свідчити про те, що відсутня хімічна та фізична адсорбція кисню на поверхні покриттів.

Спектр зразку 5 (нітриду) є типовим спектром для плівок fcc - (Ti,Al)N зі структурою твердого розчину [21]. Коливання зразків Ti і Nb зазвичай відбуваються в акустичному діапазоні: від 150 см^{-1} до 350 см^{-1} . Пік Nb накладається і значно посилює інтенсивність коливань поперечних (TA) та поздовжніх (LA) мод [1].

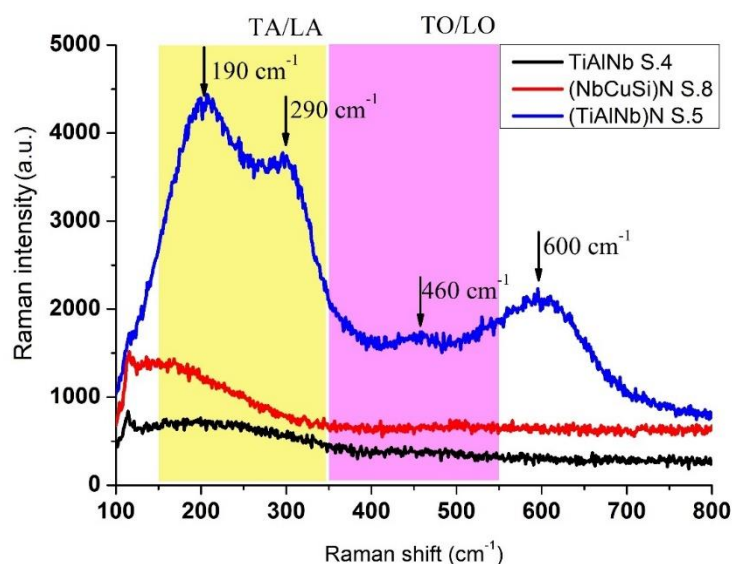


Рис. 26 - Раман спектри багатоелементних покриттів: Зразок 4 – TiAlNb, Зразок 5 – (TiAlNb)N, Зразок 8 – (NbCuSi)N [1]

Спектр зразку 8, спостерігаємо повну відсутність яскраво виражених піків, нетипових для нітридів, це в свою чергу вказує на коливання (TA/LA) та (TO/LO) мод. Геометрія спектра нагадує спектр інтерметалічного зразка 4. Для інтерметалічних сполук піки в спектрах відсутні, в нашому досліді результати узгоджуються з результатами XRD. Розглянувши рис.27, то побачимо, що N не реєструється у приповерхневій області, із за градієнтної концентрації його в об'ємі покриття, це наслідок неоптимізованих режимів осадження нітридів. Тому і спектр нагадує інтерметалічні зразки [1].

Також бачимо вищу інтенсивність акустичної моди, ніж оптичної, із за більшої щільності дефектів. Дефекти викликані дефіцитом неметалічних атомів у ґратці.

В спектрі зразків 4 та 8, в діапазоні $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, бачимо платоподібний пік, який пояснюється фізичною адсорбацією, яка виникла після закінчення осадження. Результати рентгеноструктурного аналізу поверхонь зразків TiAlNb - 2,3 та (NbCuSi)N – 7 наведено на рис. 27а. Аналізуючи дифракційний спектр

зразка 7, бачимо дифракційні піки від кристалічної фази δ -NbN типу NaCl з переважною орієнтацією (200) з невеликим внеском зерен на основі δ -NbN з орієнтацією (111) [17].

У статті [17] автори мають припущення що до напрямку росту зерен, вони вважають що цей параметр залежить від мінімізації енергії деформації та конкуруючого впливу поверхневої енергії, у плівках і покриттях. У статті [22] дослідники показують нам фазу δ -NbN з площиною орієнтація якої (200), яка має найменшу поверхневу енергію. За цим слідує, що повинна виникати структура з орієнтацією текстури (200) за низьких внутрішніх напружень, основний внесок робить поверхнева енергія. Але ми спостерігаємо утворення інтерметалічної фази Nbss та α -Nb₅Si₃ поряд із кристалічною δ -NbN в об'ємі покриття [22].

Це було підтверджено на рис. 24, де зображено результати EDS-аналіз поверхні зразка 7 (табл. 2) та спектроскопія комбінаційного розсіювання. Бачимо відсутність типових нітридних спектрів та низький вміст N. Для кращого розуміння ми розділили візуалізацію рентгенівських спектрів на окремі зображення рис. 27а та рис.27б. Не спостерігаємо сигнали й від кристалічного Si₃N₄, що свідчить про досить низький вміст міжфазної фази в нанокompatитному покритті [15].

Твердий розчин силіциду Nb_{ss}, Nb₅Si₃ та Nb є найголовнішими фазами в мікроструктурах сплавів. Nb₅Si₃ може бути у вигляді низькотемпературного α -Nb₅Si₃ [14], високотемпературного β - Nb₅Si₃ [14] або взагалі у вигляді гексагонального силіциду γ - Nb₅Si₃. В об'ємі покриттів TiAlNb багатофазний стан формується з інтерметалічних фаз Nb_{ss} і α -Nb₅Si₃ [13], γ - TiAl, fcc – TiAl₂.

Дивлячись на зразок 2, можна чітко побачити суперпозицію піків γ - TiAl при $2\theta = 38,80^\circ$ і, ймовірно, Nb_{ss} при $2\theta = 38,42^\circ$, що в свою чергу призводить до їх візуального розширення. Якщо підвищити потенціал підкладки U_b до -200 В для зразка 2, то це призводить до збільшення концентрації Nb в покритті (табл.

2) порівняно зі зразком 3. Можемо побачити зростання інтенсивності для α -Nb₅Si₃, піки при $2\theta=44,6^\circ$ та $2\theta=64,9^\circ$ без зсуву.

Проте, було проведено багато досліджень Ti₃Al, TiAl і TiAl₃ [20]. І їхні результати показали, що Nb займає ті самі вузли решітки, що й атоми Ti в системі Ti₃Al і TiAl [51], тому піки при $2\theta=44,6^\circ$ і $2\theta=64,9^\circ$ можуть належати як α -Nb₅Si₃, так і Nb_{ss}, TiAl(Nb).

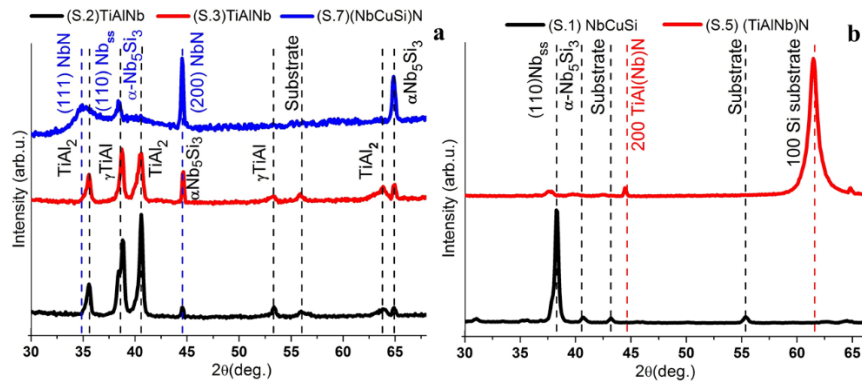


Рис. 27 - Рентгенограми багатоелементних покриттів: (а) TiAlNb, (NbCuSi)N (зразок 2,3,7) та (б) (TiAlNb)N, NbCuSi (зразок 1, 5) [1]

На рис. 27б наведено результати рентгеноструктурного аналізу поверхні NbCuSi – 1 зразку та (TiAlNb)N - 5 зразку. Розглядаючи спект для NbCuSi, можна побачити піки для площини (110) α -Nb₅Si₃ та Nb_{ss} [13]. На спектрі для (TiAlNb)N (S.5) спостерігаємо пік, який ідентифікується для твердого розчину (200) TiAl(Nb)N [19]. Про низькому рівені кристалічності нашого покриття свідчить вигляд спектра, на ньому відсутнє яскраве вираження піків та їх низька інтенсивність. В таб. 3 наведені результати XRD розмірів мікродеформації та кристалітів в покриттях. Характеристику рівню мікродеформацій та когерентне розсіювання розраховували за допомогою методу півширини ліній за Вільямсом-Холла.

Формула методу:

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cdot \cos(\theta)} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \operatorname{tg}(\theta) \quad (3.1)$$

де β – FWHM; λ – довжина хвилі випромінювання; D – розмір CSR; θ – кут дифракції; ε – рівень мікрореформацій.

За отриманими значеннями мікрореформації, побачили, що зразок 7 має найбільші значення для фаз (110) Nb_{ss} та (111) NbN. Це є наслідком нестехіометричного складу самого зразка та при низької концентрації азоту (таб.2) недостатня рухливість адатомів із за збільшення довжини вільного пробігу. Для фази TiAl₂ (зразок 3) отримали такі високі значення мікрореформації, це пояснюється процесом ізоморфним заміщення атомів Ti на Nb.

Таб. 3 - Зведені результати багатоелементних покриттів серій NbCuSi та TiAlNb, оцінених за мікроструктурною характеристикою [1]

Кількість проби/піка	Пікове положення (2 θ)	Розмір кристаліту D [нм]	Мікрореформації $\langle \varepsilon \rangle \cdot 10^2$	Ідентифікована фаза
1	38.33	9, 3	0.68	(110) Nb _{ss}
2.1	35.54	17.4	0.39	TiAl ₂
2.2	38.73	13	0.48	γ -TiAl
2.3	40.58	19.3	0.31	TiAl ₂
3.1	35.62	5.6	1.21	TiAl ₂
3.2	38.73	17.6	0.36	γ -TiAl
3.3	40.45	11.8	0.51	TiAl ₂
5	44.45	35.3	0.16	(200) TiAl(Nb)N
7.1	34.93	33.7	1.55	(111) NbN
7.2	38.38	6	1.13	(110) Nb _{ss}
7.3	44.53	32.2	0.11	α -Nb ₅ Si ₃
7.4	64.85	20.7	0.19	α -Nb ₅ Si ₃

3.3 Тест біосумісності

Багатоелементні покриття та металевий субстрат, показують нам високу біосумісність протягом всього досліджуваного періоду (рис. 28 та 29). Не замічено високої різниці між ними. Підтверджено проліферацію клітин протягом п'яти днів, які йшов експеримент. Різниці між експериментальними та контрольними групами майже не знайшли. Покриття не розкладаються, що дають необхідне середовище для проліферації та прикріплення клітин [1].

Для позитивної відповіді клітини необхідні відповідні умови, а саме: належна нерівномірність поверхні, швидке вивільнення металу та змочуваність [20]. На отриманих покриттях кут контакту знаходиться поблизу гідрофобної області. В порівнянні фарбування DAPI та нітридне, DAPI показує кращі результати розподілу клітин та проліферації.

На рис. 29, панель DAPI, зображено рельєф інтерметалічних покриттів NbCuSi та TiAlNb, спостерігаємо більш глибокий рельєф, саме це ми вважаємо причиною більш рівномірного розподілу клітин на 5 день експерименту [1].

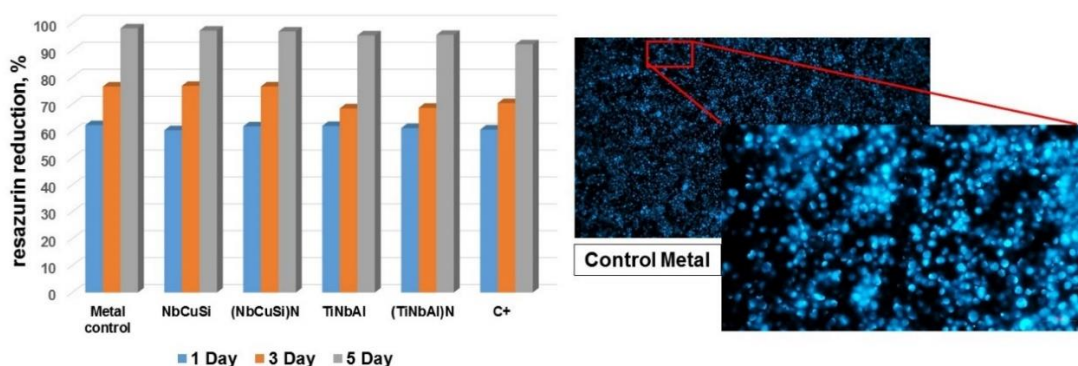


Рис. 28– Аналіз відновлення резазурину 5-денного культивування МСК на багатоелементних покриттях (діаграма) та зображення фарбування DAPI ядер МСК на 5-й день (контрольний метал) зі збільшенням x100 (x200 – вставка) [1]

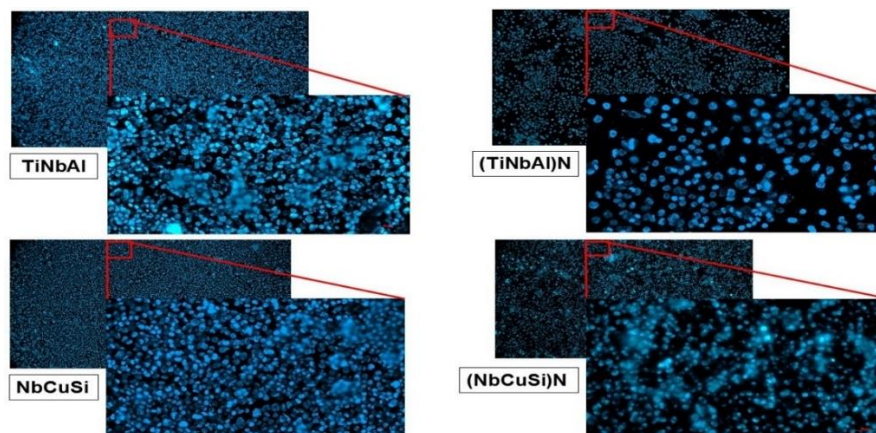


Рис. 29 - Зображення DAPI-фарбування ядер МСК на 5 добу в залежності від типу покриття зі збільшенням $\times 100$ ($\times 200$ – введення) [1]

3.4 Вимірювання контактного кута

Для дослідження змочуваності PVD покриттів та непокритої підкладки рис. 8, провели вимірювання рівномірного контактного кута. Для зразка 4 (TiAlNb) становить $89^\circ(\pm 2)$, зразок 7 (NbCuSi) $80^\circ(\pm 2)$, для підкладки AISI 430 $60^\circ(\pm 2)$. Усі поверхні показали гідрофільність. Різниця значень були дуже незначними, але підкладка має більше значення відхилення кута, ми вважаємо, що причиною цього є відмінність у морфології самої поверхні, оскільки її полірували [1].

За отриманими результатами біосумісності, всі зразки показали позитивний результат при рості клітин.

За допомогою флуоресцентної мікроскопії, провели аналіз клітинної проліферації, й побачили, що клітини з більшою ймовірністю прикріплюються до зразків де нерівномірність поверхні більша, в порівнянні з гладкими поверхнями [1]. Зразок 2 (TiAlNb) продемонстрував найвищі показники клітинної активності.

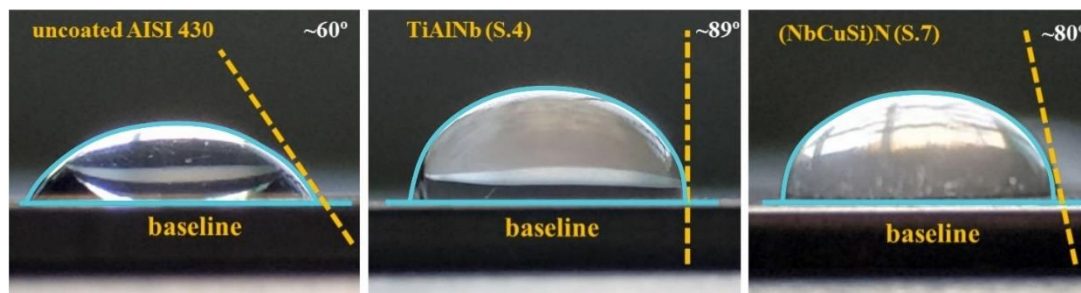


Рис.30 - Порівняння контактних кутів PVD-покриттів на основі TiNbAl та NbCuSi з їх полірованою підкладкою AISI 430 без покриття [1].

3.5 Оцінка механічних властивостей

У таб. 4 можемо побачити результати дослідження наноіндентування для нітридних покриттів, також розраховані співвідношення H/E^* (пружна деформація руйнування) і H^3/E^{*2} (опір пластичній деформації). Через високу нерівномірність у морфології інтерметалічних покриттів, нам не вдалося отримати для них результати.

Результати нанотвердості дають змогу зрозуміти, чи підходить покриття для використання його в імплантології. Якщо покриття буде надтвердим (≥ 40 ГПа) чи з характеристиками підвищеної твердості, то це в свою чергу призведе до зношування та пошкодження кістково-хрящової тканини в місці контакту та прискореного зношування контртіла в разі тертя

Співвідношення H/E^* та H^3/E^{*2} є важливою характеристикою покриттів. Індекс пластичності дозволяє оцінювати деформацію контактуючих поверхонь. До прискореного зношування та корозійних процесів може призвести Утворення підповерхневих тріщин.

Велике значення H/E^* дозволяє продовжити термін використання поверхонь, що труться між собою, і зменшує кількість частинок, що потрапляють в тіло через цей процес. Також надає зниження контактного тиску. Саме тому покриття з високим значенням пружної деформації руйнування показують високу зносостійкість [20].

Таб. 4. Розраховані співвідношення H/E^* і H^3/E^{*2} для багатоелементних покриттів [1].

Зразок	Твердість, Гпа	Модуль Юнга, Гпа	H^3/E^{*2}	H/E^*
(TiAlNb)N (5)	22±1	210±10	0.24	≈0.104
(TiAlNb)N (6)	23.1±1	220±10	0.24	≈0.100
(NbCuSi)N (8)	21.5±1	266±10	0.14	≈ 0.081

ВИСНОВОК

За допомогою методу arc-PVD вдалося нанести нітридні багатоелементні та інтерметалічні покриття (комбінації NbCuSi і TiAlNb). Проаналізувавши поверхню покриттів, спостерігаємо високі значення нерівномірності, що є характерною рисою для обраного методу. Нерівномірність виявляється у вигляді фракції макрокрапель різного розміру.

Встановлено, контактний кут дозволив з'ясувати, що збільшення нерівномірності поверхні впливає на змочуваність поверхні в сторону її зменшення. Розмір фракції крапель коливається від 1-10 мкм для нітридних зразків і досягає найбільших значень (≤ 40 мкм) для інтерметалічних покриттів. При цьому контактний кут змочування TiAlNb (S.4) становить 89° , що є максимально допустимим значенням для гідрофільних матеріалів. Разом з тим, завдяки аналізу проліферації клітин, за допомоги флуоресцентної мікроскопії встановлено, що остеобласти прикріплюються краще до зразків із вираженою наноструктурною поверхнею, в порівнянні зі зразками де ступінь змочуваності більший. Під час аналізу покриттів, встановили, відбувається утворення багатофазного стану, характерного для всіх серій.

Було ідентифіковано фази: γ -TiAl, Nbss, α -Nb₅Si₃ та fcc -TiAl₂, на спектрах XRD. Під час розпорошення мішені TiAlNb додавали азот (N₂), що позитивно сприяло в формуванні впорядкованої структури твердого розчину TiAl(Nb)N з переважною орієнтацією (200). Покриття (NbCuSi)N також ростуть із переважною орієнтацією зерен (200), але через низьку концентрацію азоту в зразках 7 та 8, виявили паралельне утворення зерен фази α -Nb₅Si₃.

За допомогою раманівської спектроскопії підтвердили відсутність нітридних коливань мод (TA/LA) і (TO/LO). Високий рівень внутрішніх напружень підтверджує аналіз спектра. В спектрі зразка 5, спостерігаємо зміщення положення максимуму (TO/LO) в бік (660 cm^{-1}), що свідчить про наявність залишкових напружень. Такий процес відбувається через деформації

міжатомних відстаней, що спричинено залишковою напругою, отримало назву п'єзоспектроскопічний ефект.

Протягом всього часу культивування, покриття продемонстрували високу біосумісність. Покриття не розкладаються, забезпечує необхідні умови та середовище для проліферації і прикріплення клітин. Контактний кут усіх інтерметалічних поверхонь знаходиться поблизу гідрофобної області.

Після аналізу всіх результатів покриттів NbCuSi(N) та TiAlNb(N), можемо зазначити, покриття є унікальними і перспективними для біомедицини, оскільки включають в себе модифікацію дентальних і остеоімплантатів завдяки високій біосумісності адгезії до субстрату.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Development of hydrophilic NbCuSi(N) &TiAlNb(N) coatings as a new strategy for medical implants modification Yaroslav O. Kravchenko^{1,4}, Igor E. Garkusha^{2,5}, Anton V. Taran², Emerson Coy⁴, Igor Iatsunskyi⁴, Kateryna Diedkova¹, Anton Roshchupkin¹, Oleksandr Tymoshenko², Maksym Pogorielov^{1,3}, Ivan Misiruk² ¹Sumy State University, R.-Korsakova 2, 40007, Sumy, Ukraine
2. Кравченко Я.О. Структура та властивості багат шарових та багатоелементних покриттів нанометрового масштабу на основі (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr), Сумський державний університет, 2020
3. Microstructure and load bearing capacity of TiN/NbN superlattice coatings deposited on medical grade CoCrMo alloy by HIPIMS Papken Ehasar Hovsepiyan , Arunprabhu Arunachalam Sugumaran, Mark Rainforth, Jiahui Q, Imran Khan, Arutiun Papken Ehasarian, University of Sheffield, Mappin Street, Sheffield, United Kingdom 2022.
4. Growth and surface characterization of TiNbZr thin films deposited by magnetron sputtering for biomedical applications D.A. Tallarico, A.L. Gobbi, P.I. Paulin Filho c , M.E.H. Maia da Costa, P.A.P. Nascente, Federal University of Sao Carlos, Materials Science and Engineering Graduation Program, Via Washington Luis km 235, CEP 13565-905 Sao Carlos, SP, Brazil 2014.
5. A graded nano-TiN coating on biomedical Ti alloy: Low friction coefficient, good bonding and biocompatibility Wenfang Cui, Gaowu Qin, Jingzhu Duan, Huan Wang School of Material Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China 2014.
6. Microstructural and electrochemical properties of TiAlN(Ag,Cu) nanocomposite coatings for medical applications deposited by dc magnetron sputtering Hernan D. Mejía V , Aida M. Echavarría , Jorge A. Calderon , Gilberto Bejarano G 2020.

7. Physical V. Deposition coating for medical devices. *Surface Finishing Journal* 2001.
8. A.A. Plyutto, V.N. Ryzhkow, A.T. Kapin, High Speed Plasma Streams in Vacuum Arcs, *Soviet Physics JETP*. (1965).
9. C.W. Kimblin, Erosion and ionization in the cathode spot regions of vacuum arcs, *Journal of Applied Physics*. (1973).
10. J. Siddiqui, T. Hussain, R. Ahmad, N. Khalid, Effect of deposition parameters on structural and mechanical properties of niobium nitride synthesized by plasma focus device, *Chinese Physics B*. 24 (2015).
11. M. Stoehr, C.S. Shin, I. Petrov, J.E. Greene, Raman scattering from TiN_x ($0.67 \leq x \leq 1.00$) single crystals grown on $\text{MgO}(001)$, *Journal of Applied Physics*. 110 (2011).
12. P.W. Shum, K.Y. Li, Z.F. Zhou, Y.G. Shen, Structural and mechanical properties of titanium-aluminium-nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*. 185 (2004).
13. B. Wan, H. Zhang, M. Gao, P. Bai, H. Zhang, High-temperature wettability and interactions between Hf-containing NbSi-based alloys and Y_2O_3 ceramics with various microstructures, *Materials and Design*. 138 (2018).
14. S. Sanchez, P. Smith, Z. Xu, G. Gaspard, C.J. Hyde, W.W. Wits, I.A. Ashcroft, H. Chen, A.T. Clare, Powder Bed Fusion of nickel-based superalloys: A review, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 165 (2021).
15. W. Li, P. Liu, P. Chen, K. Zhang, F. Ma, X. Liu, R. Feng, P.K. Liaw, Microstructure and a coherent-interface strengthening mechanism of NbSiN nanocomposite film, *Thin Solid Films*. 636 (2017).
16. M. Benkahoul, M.K. Zayed, C.S. Sandu, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha, Structural, tribo-mechanical, and thermal properties of NbAlN coatings with various Al contents deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*. 331 (2017).

- 17.H. Du, P. Liu, W. Li, K. Zhang, F. Ma, X. Chen, J.W. Yang, R. Feng, P.K. Liaw, Effects of C/Si ratios on structures and behaviors of NbSiCN nanocomposite films synthesized by reactive magnetron sputtering, *Materials Characterization*. 167 (2020).
- 18.A. Myakinin, A. Turlybekuly, A. Pogrebnjak, A. Mirek, M. Bechelany, I. Liubchak, O. Oleshko, Y. Husak, V. Korniienko, K. Leśniak-Ziółkowska, D. Dogadkin, R. Banasiuk, R. Moskalenko, M. Pogorielov, W. Simka, In vitro evaluation of electrochemically bioactivated Ti6Al4V 3D porous scaffolds, *Materials Science and Engineering C*. 121 (2021).
- 19.M. Mikula, D. Plašienka, D.G. Sangiovanni, M. Sahul, T. Roch, M. Truchlý, M. Gregor, L. Čaplovič, A. Plecenik, P. Kúš, Toughness enhancement in highly NbN-alloyed Ti-Al-N hard coatings, *Acta Materialia*. 121 (2016).
- 20.Z. She, Y. Nie, H. Zhong, L. Liu, S. Yu, Y. Li, Effect of surface deformation on biocompatibility of biomedical alloys, *Materials Science and Engineering C*. 119 (2021).
- 21.Y.O. Kravchenko, E. Coy, B. Peplińska, I. Iatsunskyi, K. Załęski, M. Kempniński, V.M. Beresnev, A. v. Pshyk, A.D. Pogrebnjak, Micro-mechanical investigation of (Al₅₀Ti₅₀)N coatings enhanced by ZrN layers in the nanolaminate architecture, *Applied Surface Science*. (2020).
- 22.M. Wen, C.Q. Hu, C. Wang, T. An, Y.D. Su, Q.N. Meng, W.T. Zheng, Effects of substrate bias on the preferred orientation, phase transition and mechanical properties for NbN films grown by direct current reactive magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*. 104 (2008).
- 23.P. Tsakirooulos, On the alloying and properties of tetragonal Nb₅Si₃ in Nb-silicide based alloys, *Materials*. 11 (2018).
24. Модификация структуры покрытий TiAlN путем предварительной бомбардировки стальной подложки ионами Ti А.Р. Шугуров, А.А. Акулинкин, А.В. Панин,1,2 О.Б. Перевалова, В.П. Сергеев (2005).

25. Cathodic-Arc and Thermal-Evaporation Deposition Koskinen J Comprehensive Materials Processing (2014).
26. Hardness Testing Sundararajan G, Roy M Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2001).
27. A new insight into dynamic contact angle measurements: Implementation of smooth splines method Asadi M, Aboud D, [...] Kietzig A Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2022).
28. Интернет джерело: https://en.wikipedia.org/wiki/Cathodic_arc_deposition.
29. Chapter Nine - The development of the scanning electron microscope Author panel C.W.Oatleya D.McMullana K.C.A.Smitha PeterHawkes(Afterword) Available online 22 April 2022, Version of Record 25 April 2022.
30. Combined Focused Ion Beam – Scanning Electron Microscope and Synchrotron X-ray Fluorescence analysis of multi-solid and melt inclusions from the super-giant Grasberg Cu single bond Au deposit, Indonesia Author links open overlay Li Zhouab Terrence P. Mernaghd Yang Lice Bing Mocef Xiaosheng Lingf Lili Zhangh Aiguo Lih Clyde Leysi (2022)
31. Интернет джерело: <https://www.scimed.co.uk/education/sem-scanning-electron-microscopy>.
32. Nanohardness and indentation fracture resistance of dual-phase Annamária Naughton Duszováa Lenka Ďakováad Tamás Csanádia Alexandra Kovalčíkováa Vasanthakumar Kombamuthuc Hakan Ünsal b Peter Tatarkobc Monika Tatarková b Pavol Hvizdoša Pavol Šajgalík b (2022).
33. Multi-point scanning confocal Raman spectroscopy for accurate identification of microorganisms at the single-cell level Yu Wangab Hao Pengab Kunxiang Liuab Lindong Shangab Lei Xuc Zhenming Luc Bei Liab (2022).
34. Интернет джерело: <https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy/>

35. Characterizing surface porosity of porous membranes via contact angle measurements Minhao Xiaoa Fan Yanga Sungju Ima Derrick S.Dlamini David Jassbyabc Shaily Mahendraac Ryo Hondad Eric M.V.Hoekabce (2022).
36. Интернет джерело: <https://plasmatreatment.co.uk/pt/plasma-technology-overview/adhesion-and-surface-energy>
37. X-ray Powder Diffraction (XRD) Barbara L Dutrow, Louisiana State University, Christine M. Clark, Eastern Michigan University (2007).
38. X-ray diffraction (XRD) evaluation of questioned E.T.Bergslien (2022).