

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Факультет технічних систем та енергоефективних технологій

Кафедра «Прикладне матеріалознавство та технологія конструкційних матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ О. П. Гапонова

«___» _____ 2021 року

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

зі спеціальності 132 «Матеріалознавство»

Тема: «Дослідження біосумісних кальцієво-фосфатних покриттів на основі гідроксиапатиту для виготовлення медичних імплантатів»

Студент гр. МТ.м-01 _____

Балинський М. В.

Керівник _____

Говорун Т. П.

Консультант
з економічної частини _____

Берладір Х. В.

Консультант
з охорони праці _____

Говорун Т. П.

Нормоконтроль _____

Дегула А. І.

Суми 2021

Сумський державний університет
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій
Кафедра «Прикладне матеріалознавство та технології конструкційних
матеріалів»
зі спеціальності 132 «Матеріалознавство»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ О. П. Гапонова

«___» _____ 2021 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА

Балинський М. В.

1. Тема проекту (роботи) Дослідження біосумісних кальцієво-фосфатних покриттів на основі гідроксиапатиту для виготовлення медичних імплантатів

_____ затверджена
наказом по університету від “___” _____ 20__ р. № _____

2. Термін здачі студентом закінченого проекту (роботи) _____

3. Вихідні дані до проекту (роботи) Матеріал – гідроксиапатит (ГА) для отримання кальцієво-фосфатних покриттів за допомогою ВЧ-магнетронного розпилення

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що їй належить розробити)

1. Аналіз літературних джерел та вибір основних напрямів дослідження

2. Загальна методика та основні методи дослідження

3. Експериментальні дослідження та загальні результати

4. Економічна частина

5. Охорона праці, довкілля та техніка безпеки

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

6. Консультанти з проекту (роботи), із значенням розділів проекту, що їх стосуються

| Розділ | Консультант | Підпис, дата | |
|---|----------------|----------------|------------------|
| | | Завдання видав | Завдання прийняв |
| Охорона праці, довкілля і техніка безпеки | Говорун Т. П. | | |
| Економічна частина | Берладір Х. В. | | |

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № пор. | Назва етапів дипломного проекту (роботи) | Термін виконання етапів проекту (роботи) | Примітка |
|--------|---|--|----------|
| 1 | Аналіз літературних джерел та вибір основних напрямів дослідження | Жовтень 2021 | |
| 2 | Загальна методика та основні методи дослідження | Жовтень-листопад 2021 | |
| 3 | Експериментальні дослідження та загальні результати | Листопад 2021 | |
| 4 | Економічна частина | Листопад 2021 | |
| 5 | Охорона праці, довкілля, та техніка безпеки | Грудень 2021 | |

7. Дата видачі завдання _____

Студент _____

(підпис)

Керівник проекту _____

(підпис)

АНОТАЦІЯ

Балинський Марк Вікторович. Дослідження біосумісних кальцієво-фосфатних покриттів на основі гідроксиapatиту для виготовлення медичних імплантатів. – Рукопис.

Кваліфікаційна робота на здобуття кваліфікації магістра зі спеціальності 132 – Матеріалознавство. – Сумський державний університет, Суми, 2021.

В роботі методом високочастотного магнетронного розпилення мішені із гідроксиapatиту (ГА) було сформовано кальцієво-фосфатні покриття і виконаний докладний електронно-мікроскопічний та рентгеноструктурний аналіз мікроструктури отриманих покриттів. Проведено комплексний аналіз властивостей кальцієво-фосфатних покриттів. Показано, що відношення кальцію до фосфору в покритті (Ca/P), а також структура покриттів визначається потужністю ВЧ-розряду, напругою зміщення на підкладці, атмосферою робочого газу і часом напилення.

В роботі виявлено основні параметри напилення, що дозволяють змінювати співвідношення Ca/P і структуру покриттів від аморфних до кристалічних. Методом атомно силової мікроскопії досліджено морфологію сформованих покриттів, проведено вимірювання середнього розміру зерен покриттів.

Хімічний склад покриттів представлений основними елементами мішеней, що розпилюються: кальцієм, фосфором, киснем, при цьому стехіометричне відношення Ca/P у покриттях відповідає таким, як у мішенях. Було встановлено, що покриття є біосумісними, нетоксичними, на них відзначається покращена адгезія та механічні властивості.

Ключові слова: біосумісність, імплантат, високочастотне магнетронне розпилення, гідроксиapatит кальцію, кальцієво-фосфатні покриття

ABSTRACT

Balinsky M. V. Research of biocompatible calcium-phosphate coatings based on calcium hydroxyapatite for the manufacture of medical implants. – The manuscript.

Qualifying paper for obtaining the qualification of master's degree in the specialty 132 – materials science. – Sumy State University, Sumy, 2021.

Calcium-phosphate coatings were formed by high-frequency magnetron sputtering of a target from hydroxyapatite (GA) and a detailed electron microscopic and X-ray diffraction analysis of the microstructure of the obtained coatings was performed. A comprehensive analysis of the properties of calcium-phosphate coatings. It is shown that the ratio of calcium to phosphorus in the coating (Ca / P), as well as the structure of the coatings is determined by the power of the RF discharge, the bias voltage on the substrate, the atmosphere of the working gas and the spray time.

The main spraying parameters are revealed in the work, which allow to change the Ca/P ratio and the structure of coatings from amorphous to crystalline. The morphology of the formed coatings was studied by the method of atomic force microscopy, and the average grain size of the coatings was measured.

The chemical composition of the coatings is represented by the main elements of the sprayed targets: calcium, phosphorus, oxygen, and the stoichiometric ratio of Ca/P in the coatings corresponds to those in the targets. The coatings were found to be biocompatible, non-toxic, and improved adhesion and mechanical properties.

Keywords: biocompatibility, implant, high frequency magnetron sputtering, calcium hydroxyapatite, calcium phosphate coatings

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра включає 94 сторінки, у тому числі 28 рисунків, 14 таблиць, бібліографії із 94 джерел на 11 сторінках.

Метою кваліфікаційної випускної роботи є формування біосумісних кальцієво-фосфатних покриттів на поверхні підкладок методом ВЧ магнетронного розпилення мішеней на основі гідроксиапатиту кальцію, встановлення закономірностей формування покриттів з різною переважною орієнтацією і мікроструктурою та дослідження і комплексний аналіз структурних особливостей впливу хімічного складу розпилюваної мішені на фізико-механічні властивості покриттів.

Об'єкт дослідження – це кальцієво-фосфатні покриття, сформовані методом ВЧ-магнетронного розпилення на основі гідроксиапатиту кальцію.

Предмет дослідження – структурно-фазовий стан, елементний склад та механічні властивості (твердість і зносостійкість) кальцієво-фосфатних покриттів на основі гідроксиапатиту, сформованих методом ВЧ-магнетронного осадження.

Методи дослідження. У кваліфікаційній випускній роботі магістра використано: рентгенофазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія, просвічувальна електронна мікроскопія та дослідження поверхні із застосуванням атомно-силової мікроскопії.

Наукова новизна. Виконаний докладний електронно-мікроскопічний та рентгеноструктурний аналіз мікроструктури покриттів на основі ГА, напилених на металеві підкладки методом ВЧ-магнетронного розпилення. Проведено комплексний аналіз властивостей кальцієво-фосфатних покриттів, напилених методом ВЧ-магнетронного розпилення. Встановлено, що покриття є біосумісними, нетоксичними, на них відзначається покращена адгезія та механічні властивості.

Ключові слова: біосумісність, імплантат, високочастотне магнетронне розпилення, гідроксиапатит кальцію, кальцієво-фосфатні покриття

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ..... | 10 |
| ВСТУП..... | 11 |
| РОЗДІЛ 1..... | 17 |
| АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЗА ТЕМОЮ РОБОТИ І МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ГІДРОКСИПАТАТИТУ..... | 17 |
| 1.1 Матеріали, що застосовуються у медицині..... | 17 |
| 1.2 Вимоги до імплантатів та покриттів, які на них наносяться... | 19 |
| 1.3 Біологічна сумісність матеріалів..... | 21 |
| 1.4 Біосумісні матеріали на основі фосфатів кальцію..... | 22 |
| 1.5 Методи осадження кальцій-фосфатних покриттів..... | 23 |
| 1.5.1 Плазмове напилення..... | 23 |
| 1.5.2 Золь-гель метод..... | 24 |
| 1.5.3 Електрохімічне осадження..... | 24 |
| 1.5.4 Мікродугове оксидування..... | 25 |
| 1.5.5 Осадження іонним пучком..... | 25 |
| 1.5.6 Імпульсне лазерне осадження..... | 26 |
| 1.5.7 Високочастотне магнетронне розпилення..... | 26 |
| 1.6 Теоретичні основи процесу магнетронного розпилення..... | 27 |
| 1.7 Процеси при методі високочастотного магнетронного розпилення..... | 29 |
| 1.8 Механізми росту тонких плівок та покриттів..... | 30 |
| Висновки..... | 34 |
| РОЗДІЛ 2..... | 35 |
| ЗАГАЛЬНА МЕТОДИКА ТА ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ..... | 35 |
| 2.1 Характеристика і властивості гідроксиapatиту ГА..... | 35 |
| 2.2 Гідроксиapatит, його структура та властивості..... | 36 |
| 2.3 Характеристика покриттів, отриманих методом ВЧ-магнетронного розпилення..... | 38 |
| 2.4 Обладнання ВЧ-магнетронного розпилення поокриттів. Методика та методи проведення випробувань і досліджень..... | 40 |
| 2.4.1 Обладнання для ВЧ-магнетронного розпилення і режими напилення КФ-покриттів..... | 40 |
| 2.4.2 Режими напилення КФ-покриттів..... | 44 |

| | |
|--|-----------|
| 2.5. Методи досліджень покриттів..... | 44 |
| 2.5.1 Скануюча електронна мікроскопія..... | 44 |
| 2.5.2 Рентгенофазовий аналіз..... | 45 |
| 2.5.3 Просвічувальна електронна мікроскопія..... | 46 |
| 2.5.4 Атомно-силова мікроскопія..... | 47 |
| Висновки..... | 48 |
| РОЗДІЛ 3..... | 49 |
| ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА | |
| УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ..... | 49 |
| 3.1 Різновиди матеріалів для імплантатів..... | 49 |
| 3.2 Імплантати, що замінюють частини тіла..... | 50 |
| 3.3 Підкладки для формування покриття..... | 52 |
| 3.4 Приготування мішені..... | 53 |
| 3.5 Дослідження впливу умов напilenня на властивості покриттів..... | 54 |
| 3.5.1 Структурно-фазові особливості покриттів..... | 55 |
| 3.5.2 Морфологічні та структурні особливості покриттів..... | 56 |
| 3.5.3 АСМ-топографія поверхні покриттів..... | 60 |
| 3.6 Механічні властивості покриттів..... | 61 |
| 3.7 Адгезійні властивості кальцієво-фосфатних покриттів..... | 62 |
| Висновки..... | 64 |
| РОЗДІЛ 4..... | 67 |
| ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА..... | 67 |
| 4.1 Оцінка комерційного потенціалу та перспективності проведення наукового дослідження з позиції ресурсоефективності та ресурсозбереження..... | 67 |
| 4.1.1 Потенційні споживачі результатів дослідження..... | 67 |
| 4.1.2 Аналіз конкурентних технічних рішень з позиції ресурсоефективності та ресурсозбереження..... | 67 |
| 4.2 Бюджет наукового дослідження..... | 69 |
| 4.2.1 Розрахунок матеріальних витрат наукового дослідження..... | 69 |
| 4.2.2 Розрахунок витрат на спеціальне обладнання для наукових робіт..... | 70 |
| 4.2.3 Основна заробітна плата..... | 72 |
| 4.2.4 Додаткова заробітна плата..... | 73 |
| 4.2.5 Відрахування до позабюджетних фондів (страхові відрахування)..... | 74 |
| 4.2.6 Накладні витрати..... | 75 |
| 4.2.7 Формування бюджету витрат науково-дослідного проекту..... | 75 |

| | | |
|-------|---|-----------|
| 4.3 | Визначення ресурсної (ресурсозберігаючої), фінансової, бюджетної, соціальної та економічної ефективності дослідження..... | 76 |
| | Висновки..... | 79 |
| | РОЗДІЛ 5..... | 80 |
| | ОХОРОНА ПРАЦІ, ДОВКІЛЛЯ І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ..... | 80 |
| 5.1 | Правові та організаційні питання забезпечення безпеки..... | 80 |
| 5.1.1 | Спеціальні правові норми трудового законодавства..... | 80 |
| 5.1.2 | Ергономічні вимоги до робочої зони..... | 81 |
| 5.2 | Виробнича безпека..... | 82 |
| 5.3 | Аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів..... | 83 |
| 5.3.1 | Мікроклімат виробничих приміщень..... | 83 |
| 5.3.2 | Шум на робочому місці..... | 84 |
| 5.3.3 | Освітленість робочої зони..... | 85 |
| 5.3.4 | Електромагнітне випромінювання..... | 86 |
| 5.4 | Організаційні заходи щодо зниження рівнів впливу небезпечних та шкідливих факторів..... | 88 |
| 5.5 | Екологічна безпека..... | 89 |
| | Висновки..... | 91 |
| | ВИСНОВКИ..... | 92 |
| | СПИСОК ВИКРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 95 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ГА – гідроксиапатит

КФ – кальцієво-фосфатні покриття (кальцій-фосфат)

ВЧМР – високочастотне магнетронне розпилення

МДО – мікродугове оксидування

ТКП – темний катодний простір

R_{in} , R_c , и R_{out} – внутрішній, центральний та зовнішній радіуси зони ерозії мішені

РФА – рентгенофазовий аналіз

ПЕМ – просвічувальна електронна мікроскопія

Ca/P – відношення кальцію до фосфора

отн. ед. – відносні одиниці

d – міжплощинна відстань

ЗКЗ – засоби колективного захисту

ЗІЗ – засоби індивідуального захисту

ВСТУП

Вчені давно шукали медичні матеріали, придатні для відновлення чи навіть заміни пошкоджених кісток, суглобів та зубів. Намагалися застосовувати різні метали та сплави, полімери та кераміку. Але організм активно бореться з будь-яким чужорідним тілом, що вторглося до нього: метали піддаються корозії, а пластмаси руйнуються. У свою чергу продукти розпаду отруюють організм, а самі імплантати викликають запалення навколишніх тканин і відбувається їх відторгнення. Навіть хімічно інертні золото, корунд і тефлон не вирішують проблеми біосумісності, тому що ці матеріали відрізняються від кісткової тканини своїми механічними властивостями (міцністю, пружністю) і рано чи пізно викликають реакцію відторгнення. Приблизно чверть століття тому виявили, що кераміка на основі гідроксиапатиту, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, та його аналогів основного будівельного матеріалу кісток і зубів не тільки не викликає реакції відторгнення, але і має здатність активно зв'язуватися зі здоровою кістковою тканиною, без будь-яких небажаних наслідків. Однак синтез подібних матеріалів і особливо створення технології виготовлення на їх основі біосумісних імплантатів являли собою складні науково-технічні проблеми, вирішити які вдалось зовсім недавно і лише в небагатьох країнах, в тому числі в Україні [1].

Одним із найбільш перспективних підходів у сучасному матеріалознавстві є модифікування поверхні функціональних матеріалів з метою надання їм нового комплексу фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей. В галузі біомедичного матеріалознавства та інженерії кісткової тканини формування наноструктурованих біокомпозитних покриттів на основі гідроксиапатиту (ГА , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) відіграє особливу роль у створенні нових імплантаційних матеріалів з біоактивними властивостями. Перспективним підходом до формування покриттів на основі ГА є метод високочастотного (ВЧ) магнетронного розпилення, який широко

використовується у вакуумній технології нанесення покриттів на основі діелектричних матеріалів. Розробка фізичних та технологічних принципів формування конденсованих шарів осадженням із низькотемпературної плазми є фундаментальною проблемою фізики конденсованого стану. Функціональні властивості біоактивних покриттів істотно визначаються їх структурнофазовим складом, ступенем кристалічності та кристалографічної орієнтацією (текстурою), які, у свою чергу, варіюються в залежності від умов напilenня, матеріалу підкладки та стану її поверхні [2-5].

Для надання поверхні металічному імплантату хороших остеоінтеграційних властивостей використовують кальцій-фосфатні (КФ) покриття на основі гідроксиапатиту, одержані різними методами: мікродугового оксидування, лазерної абляції, високочастотного магнетронного розпилення та ін. [3-6].

На теперішній час виконано великий обсяг робіт, що стосуються отримання та дослідження кальцій-фосфатних покриттів, осаджених методом ВЧ-магнетронного розпилення керамічної мішені на основі ГА. Перевагою цього методу є можливість змінювати і контролювати в широкому діапазоні параметри процесу і тим самим отримувати покриття з певним набором властивостей. В опублікованих роботах продемонстровано принципову можливість формування як аморфних, так і наноструктурованих полікристалічних покриттів, у тому числі з переважною орієнтацією. При цьому, на наш погляд, недостатньо уваги приділяється дослідженню закономірностей структуро- і властивостей покриттів з урахуванням ГА при ВЧ-магнетронному розпиленні. Водночас гексагональна структура ГА характеризується анізотропією властивостей. Адсорбція протеїнів та біологічних молекул відрізняється для різних площин кристалів ГА [7]. У зв'язку з цим орієнтація зерен покриття може мати істотне значення при його використанні як модифікуючого шару на поверхні медичних імплантатів.

Особливістю методу ВЧ-магнетронного розпилення також є залежність властивостей покриттів від розташування зразків щодо мішені, що

розпилюється [8, 9]. Крім того, покриття на основі ГА, сформовані цим методом, характеризуються дефіцитом гідроксильної групи в структурі ГА [10]. Встановлення закономірностей формування текстури та мікроструктури покриттів на основі ГА має як фундаментальне, так і практичне значення для фізики конденсованого стану.

Комбінація «імплантат+біосумісне покриття» дозволяє поєднати високі механічні властивості матеріалу основи та біологічні якості покриття, які надають поверхні імплантату властивості, максимально наближені до властивостей кісткової тканини, що покращує здатність імплантату інтегруватися з організмом.

Основними методами, що використовуються для формування біосумісних покриттів є: плазмове напилення, лазерна абляція, мікродугове оксидування, електрофорез, золь-гель метод і т. д. [2, 11]. Ці методи мають певні обмеження: незбалансованість за елементним складом, складність контролю фазового складу, низька величина адгезійної міцності покриття, обмеженість у виборі матеріалу основи і т. д. [12].

У випадках, коли металічні імплантати виготовлені із нержавіючої сталі, титанових сплавів або нікеліду титану (NiTi), з'являється необхідність в покриттях, здатних блокувати дифузію атомів матеріалу підкладки в оточуючі тканини. Тому покриття повинні бути щільними, безпористими і біостійкими в сполученні з високою адгезійною міцністю з металічною матрицею [4]. Перерахованим вимогам відповідають покриття, сформовані методом високочастотного магнетронного розпилення (ВЧ-розпилення) [5]. Однак на сьогоднішній день практично не вивчені механізми росту покриттів із плазми ВЧ-розряду, що не дозволяє визначити умови отримання покриттів з необхідними властивостями, а також ускладнює прогнозування поведінки композиту імплантат-покриття в біологічному організмі. **Це визначає актуальність досліджень.**

Відомо, що метод високочастотного магнетронного розпилення (ВЧ-магнетронне розпилення) дозволяє отримувати покриття з високою

величиною адгезійної міцності [13]. При використанні магнетронного розпилення на властивості покриттів впливають: величина негативного електричного зміщення на підкладці, потужність розряду, тиск робочого газу [2, 14]. Однак, у літературі недостатню увагу приділено комплексному дослідженню властивостей матеріалу мішені, складу плазми ВЧ-розряду, впливу потужності плазми розряду та додаткового негативного зміщення на властивості кальцій-фосфатних покриттів.

Метою кваліфікаційної випускної роботи є формування біосумісних кальцієво-фосфатних покриттів на поверхні підкладок методом ВЧ магнетронного розпилення мішеней на основі гідроксиапатиту кальцію, встановлення закономірностей формування покриттів з різною переважною орієнтацією і мікроструктурою та дослідження і комплексний аналіз структурних особливостей впливу хімічного складу розпилюваної мішені на фізико-механічні властивості покриттів.

Для досягнення поставленої мети в дослідженні було сформульовано та вирішено такі задачі:

1. Дослідити структурно-фазовий стан та елементний склад покриттів на основі ГА, сформованих методом ВЧ-магнетронного осадження, залежно від умов наплення (складу плазмоутворюючого газу та розташування зразків у вакуумній камері відносно зони ерозії мішені, що розпилюється).
2. Встановити взаємозв'язок між мікроструктурною будовою кальцієво-фосфатних покриттів на основі ГА та умовами наплення.
3. Провести дослідження морфології та фізико-механічних властивостей поверхні КФ покриттів.

Об'єкт дослідження – це кальцієво-фосфатні покриття, сформовані методом ВЧ-магнетронного розпилення на основі гідроксиапатиту кальцію.

Предмет дослідження – структурно-фазовий стан, елементний склад та механічні властивості (твердість і зносостійкість) кальцієво-фосфатних покриттів на основі гідроксиапатиту, сформованих методом ВЧ-магнетронного осадження.

Методи дослідження. У кваліфікаційній випускній роботі магістра використано: рентгенофазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія, просвічувальна електронна мікроскопія та дослідження поверхні із застосуванням атомно-силової мікроскопії.

Методом високочастотного магнетронного розпилення мішені із гідроксиapatиту (ГА) було сформовано кальцієво-фосфатні покриття. Методом атомно-силової мікроскопії досліджено морфологію сформованих покриттів, проведено вимірювання середнього розміру зерен покриттів.

Хімічний склад покриттів представлений основними елементами мішеней, що розпорошуються: кальцієм, фосфором, киснем, при цьому стехіометричне відношення Ca/P у покриттях відповідає таким, як у мішенях. Було встановлено, що покриття є біосумісними, нетоксичними, на них відзначається покращена адгезія та механічні властивості.

Наукова новизна. У роботі:

1. Виконаний докладний електронно-мікроскопічний та рентгено-структурний аналіз мікроструктури покриттів на основі ГА, напилених на металеві підкладки методом ВЧ-магнетронного розпилення.

2. Вперше встановлено закономірності, що відображають залежність текстури та мікроструктури покриттів на основі ГА, сформованих методом ВЧ-магнетронного розпилення, від співвідношення іонного та атомного потоків, що досягають поверхні конденсації.

3. Проведено комплексний аналіз властивостей кальцієво-фосфатних покриттів, напилених методом ВЧ-магнетронного розпилення. Показано, що відношення кальцію до фосфору в покритті (Ca/P), а також структура покриттів визначається потужністю ВЧ-розряду, напругою зміщення на підкладці, атмосферою робочого газу і часом напилення.

4. Встановлено, що збільшення напруги зміщення призводить до зменшення швидкості росту та збільшення відношення Ca/P, якщо покриття має аморфну структуру. Процес рекристалізації призводить до збільшення

швидкості росту покриттів зі збільшенням напруги зміщення та зменшення відношення Ca/P.

5. В роботі виявлено основні параметри напилення, що дозволяють змінювати співвідношення Ca/P і структуру покриттів від аморфних до кристалічних.

Особистий внесок здобувача полягає в обґрунтуванні проблеми, постановці і рішенні основних задач дослідження, аналізу і інтерпретації експериментальних результатів, оформленні тексту роботи.

Апробація роботи. Panda A., Dyadyura K., Balynskiy Mark Hydroxyapatite and zinc oxide based two-layer coating, deposited on Ti6Al4V substrate. Trends and Innovative Approaches in Business Processes “2017”, Vol. 20, p. 112-120.

Публікації. Тези конференції та статті.

Структура й обсяг кваліфікаційної роботи магістра. Робота складається із вступу, п'яти розділів, списку використаних джерел. Повний обсяг кваліфікаційної роботи магістра становить 94 сторінки, у тому числі 28 рисунки, 14 таблиць, бібліографії із 94 джерел на 11 сторінках.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЗА ТЕМОЮ РОБОТИ І МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ГІДРОКСИПАТАТИТУ

1.1 Матеріали, що застосовуються у медицині

Біоматеріалознавство на сьогоднішній день виділяється в окрему галузь знання, самостійну наукову дисципліну, спрямовану на вирішення фундаментальних та прикладних питань створення та застосування штучних та природних матеріалів медичного призначення, призначених для відновлення втрачених чи пошкоджених органів та тканин. Проблема має міждисциплінарний характер і вирішується із залученням фахівців з різних галузей науки: хімії, фізики, біології, медицини та матеріалознавства.

Досягнення останніх десятиліть змінили медичні технології відновлювальної та реконструкційної хірургії, травматології, ортопедії та інших галузей, що сприяють покращенню здоров'я та якості життя людини.

Науково-дослідні розробки, створені задля створення біоматеріалів, займають окремий сегмент на сучасному ринку наукомістких технологій. До властивостей виробів біомедичного призначення висуваються спеціальні вимоги. Імплантований матеріал повинен бути стійким до корозійно-активних середовищ організму і повинен зберігати свої функціональні якості протягом певного часу, не змінюючи суттєво свою структуру та біомеханічні властивості [2, 13-15].

Для заміщення кісткових дефектів спочатку використовували ало- та ауто трансплантати – фрагменти кістки донора та власної кістки пацієнта відповідно. Однак використання цього виду заміщаючих матеріалів пов'язане з проблемами, пов'язаними з можливими імунними реакціями організму та необхідністю проводити вторинні операції, тому протягом багатьох років зусилля дослідників спрямовані на створення синтетичних біоматеріалів. Еволюція розробок у цій галузі пов'язана з трьома поколіннями матеріалів [2, 15-17].

До першого покоління відносять біоінертні матеріали: металокераміка на основі оксиду титану, ванадія, цирконію та алюмінію, корундова кераміка, скловуглець, нікелід титану, а також титан, цирконій та золото. Вони не впливають на процес остеогенезу; мають діелектричні властивості, практично не взаємодіють з тканинами організму, що оточують їх, внаслідок чого присутність імплантату не порушує статичних і динамічних електропотенціалів кісткової тканини і не викликають реакції організму на стороннє тіло. Однак на поверхні виготовлених із біоінертних матеріалів медичних виробів відбувається формування фіброзної тканини, що перешкоджає утворенню зв'язку імплантату з кісткою. Тому існує ризик відторгнення таких виробів організмом через запальні реакції.

Основні завдання, які вирішуються при проектуванні біоінертних імплантатів – наближення пружних характеристик виробів до характеристик кістки та надання їм антикорозійних властивостей. Матеріали першого покоління застосовуються в ортопедичних пристроях, ендопротезах тазостегнового та колінного суглобів [17].

До другого та третього покоління відносять матеріали з біоактивними властивостями, а саме здатністю вступати у взаємодію з біологічними тканинами, зокрема, утворювати зв'язок із кісткою, що росте. У першому випадку імплантати виявляють остеокондуктивність, тобто сприяють адгезії та зв'язуванню остеогенних клітин, підтримують процеси їхньої проліферації та диференціювання. У другому випадку матеріали є остеоіндуктивними, що стимулюють утворення кісткової тканини шляхом індукування диференціювання клітин в остеоутворюючі (хондроцити, остеобласти) [17].

З усіх синтетичних біоматеріалів найбільш перспективною є кераміка на основі фосфатів кальцію (КФ) [2, 18].

Накопичені на сьогодні дані про біологічні властивості та клінічне застосування синтетичних КФ біоматеріалів показали, що вони є біосумісними та остеоіндуктивними, внаслідок того, що вони близькі за

своїм складом до кісткової тканини людини і викликають біологічні реакції, схожі з ними при ремоделюванні кістки [19, 20].

Незважаючи на значну кількість КФ в медицині, для заміщення кісткових дефектів найбільш широке застосування знаходять два з них: β -трикальційфосфат (β -ТКФ) і ГА, як найстабільніші, мають низьку розчинність і найближче до кісткової тканини співвідношення елементів. Недоліком КФ-кераміки є її крихкість. Тому найкращі матеріали для використання в ортопедії та стоматології – металеві матеріали з КФ-покриттям, що забезпечують біологічну сумісність, здатність до біоінтеграції імплантату в кісткову тканину та високі біомеханічні властивості [19, 20].

1.2 Вимоги до імплантатів та покриттів, які на них наносяться

Взаємодія імплантату з організмом реалізується у вигляді нелінійних динамічних процесів, у яких велику роль відіграють інформаційні системи (фенотипова робота остеобластів, остеокластів та остеоцитів, вміст іонів кальцію в крові та ін.). У злагодженій роботі цих систем є критичні рівні (точки), в яких сам процес остеоінтеграції та остеогенезу найбільш вразливий [21]. Вони перебувають там, де процеси остеоінтеграції відбуваються найактивніше. Іншими словами, надмірна напруга та інтенсивність активізують багато метаболічних та клітинних процесів, які вимагають підвищеного споживання енергії. Будь-який дисбаланс у роботі даного механізму призведе до розвитку патологічного процесу. Тому при створенні принципово нового матеріалу із заданими властивостями (біоінертність, біоактивність) потрібно враховувати, на якому рівні біосистеми буде відбуватися вплив. Можна виділити такі рівні біосистеми:

- нанорівень (атоми, молекули, іони кальцію, магнію, фосфору; амінокислоти, протеїни, глікозаміноклікани; остеопонтин, остеонектин, тропоколаген та ін);

- мікрорівень – клітини (стволові клітини, остеобласти, остеоцити, остеокласти, хондробласти, хондроцити, макрофаги, судинні та нейральні клітини, адипоцити);
- макрорівень (система остеонів, колагенова мережа, osteoїдна та кісткова тканина та ін.);
- системний рівень (тканина, орган, організм) [21].

Механізми впливу біоматеріалів, включаючи нанорозмірні матеріали, на біологічні структури складаються з 2-х основних частин: 1) прямий вплив через фізичні та механічні властивості поверхні; 2) опосередкована дія через продукти їхньої деградації. При попаданні біоматеріалів в організм неминуче виникає взаємодія біологічної та штучної систем. У зв'язку з цим штучний матеріал повинен відповідати деяким вимогам [21]:

- 1) з одного боку, його властивості повинні відповідати біомеханічним і функціональним характеристикам біологічного об'єкта, що заміщується;
- 2) з іншого боку, він повинен відповідати вимогам біосумісності.

Біоматеріали, що використовуються в якості імплантатів, повинні задовольняти наступним вимогам:

- 1) за хімічними властивостями: відсутність небажаних хімічних реакцій з тканинами та міжтканинними рідинами, відсутність корозії;
- 2) за механічними характеристиками: міцність, тріщиностійкість, опір уповільненому руйнуванню (втомному), зносостійкість;
- 3) за біологічними властивостями: відсутність імунологічної реакції відторгнення, нетоксичність, неонкогенність;
- 4) комфортний для пацієнта;
- 5) простий у застосуванні та видаленні з організму;
- 6) легко відтворюваний і який легко стерилізувати.

Виділяють такі вимоги до біоматеріалів, що ґрунтуються на прикладі біокомпозитних матеріалів, які визначають їх долю в біологічній системі: хімічна структура та склад; розподіл повторюваних субодиниць (мономерів) у полімері; наявність іонних груп; існування домішок та дефектів;

конфігурація; молекулярна вага та низькомолекулярні компоненти; морфологія поверхні (аморфність/кристалічність, мікроархітектоніка, наявність зон деформацій та внутрішніх напруг); умови виготовлення; умови стерилізації; умови зберігання; ефекти пам'яті форми; місце введення; адсорбовані та абсорбовані компоненти (вода, ліпіди, іони, антитіла тощо); фізико-хімічні фактори (іонна сила, рН); фізичні фактори (механічна міцність, еластичність, форма та розмір пір, зміни коефіцієнта дифузії тощо); механізми розчинення (хімічний, ферментативний, клітинний); розмір [21].

З погляду біомеханіки, якщо імплантат перешкоджає правильному навантаженню кістки, виникає проблема, яка називається екранування напруги. Вищий модуль пружності імплантату призводить до того, що він несе майже все навантаження в системі кістка-імплантат. Модуль пружності кортикальної кістки змінюється від 7 і 25 ГПа в залежності від віку, розташування кістки та напрямку вимірювання (кістка анізотропна) [21].

Цей модуль у 10 – 50 разів більший, ніж у окису алюмінію. У цьому випадку виникає питання про біомеханічну неефективність імплантату.

У той же час у губчастої кістки модуль E в кілька сотень разів менший, ніж у оксиду алюмінію. В останньому випадку виникають клінічні проблеми, тому що кістка повинна навантажуватись для того, щоб залишатися здоровою. Екранування напруг послаблює кістку в області, де прикладене навантаження мінімальне. Кістка, яка навантажується слабо або навантажується на стискання, зазнає біологічних змін, які призводять до її резорбції (розсмоктування) [21].

1.3 Біологічна сумісність матеріалів

У 1987 р. було сформульовано визначення біологічної сумісності як здатності матеріалу викликати відповідний відгук тканини господаря у конкретній ситуації [22], основаної на трьох принципах [23] виконувати специфічні функції, а не просто перебувати у тканинах; відгук, який

викликається матеріалом, повинен відповідати його застосуванню; Відповідність матеріалу може змінюватись від однієї ситуації до іншої.

Основні властивості матеріалів, які можуть впливати на відгук господаря, можна розділити на характеристики об'ємного матеріалу та поверхні [2]: склад об'ємного матеріалу, мікро-або наноструктура, морфологія; кристалічність та кристалографія; константи пружності; зміст води, баланс гідрофобності – гідрофільності; макро-, мікро- та нанопористість; хімічний склад поверхні, хімічні градієнти, рухливість молекул на поверхні; топографія поверхні; поверхнева енергія; електричні властивості поверхні; параметри корозії, профіль вивільнення іонів, токсичність іонів металів (для металевих матеріалів); профіль деградації, форма та токсичність продуктів деградації (для полімерних матеріалів); матеріали, що вилуговуються, добавки, каталізатори, забруднювачі та їх токсичність (для полімерних матеріалів); профілі розчинення/деградації, токсичності продуктів деградації (для керамічних матеріалів); профіль вивільнення частинок зносу.

Основні вимоги до біосумісних матеріалів [7]:

- не повинні викликати місцеву запальну реакцію;
- не повинні викликати токсичну та алергічну реакції на організм;
- не повинні мати канцерогенну дію;
- не повинні провокувати розвиток інфекції;
- повинні зберігати функціональні властивості протягом передбаченого терміну експлуатації.

1.4 Біосумісні матеріали на основі фосфатів кальцію

Ортофосфати кальцію або фосфати кальцію (ФК) є біосумісними та біоактивними матеріалами, їх хімічний склад подібний до складу мінеральних компонентів кісткової та зубної тканин людини, забезпечують високу адгезію та проліферацію остеобластів (клітин кісткової тканини). Незважаючи на це, вони мають незадовільні механічні властивості,

наприклад, крихкість. Це є основним фактором, що лімітує використання ортофосфатів кальцію як основу для медичних виробів.

Залежно від умов термодинамічної стабільності всі ФК прийнято поділяти на низькотемпературні та високотемпературні [24]. Синтез низькотемпературних фосфатів кальцію можливий у водних розчинах за температури менше 100°C. Навпаки, високотемпературні ФК отримують лише внаслідок твердофазного синтезу. Існують комбіновані методи синтезу, засновані на перетворенні фосфатів кальцію однієї групи на ФК іншої групи.

1.5 Методи осадження кальцій-фосфатних покриттів

Основними методами формування КФ-покриттів є: плазмове напилення [2, 24], золь-гель технологія [25-27], метод лазерної абляції [28], метод мікродугового оксидування [29-36], біоміметичні методи [37], електрофорез, метод іонно-асистованого нанесення [38-40] та ВЧ-магнетронне розпилення [41-43].

1.5.1 Плазмове напилення

Метод плазмового напилення є одним з тих, що широко використовуються для формування біопокриттів, у тому числі гідроксиапатиту. Це метод, у якому між двома електродами запалюється електрична дуга постійного струму, коли цю дугу проходить потік газу. Під дією електричної дуги газ перетворюється на високотемпературну іонізовану плазму із досить високою швидкістю руху (до 400 м/с). Температура плазми швидко знижується як функція відстані. Температура всередині дуги досягає близько 20 000 К, тоді як на відстані 6 см від електродів температура коливається в межах 2000 ÷ 3000 К. При проведенні процесу плазмового осадження потрібно застосовувати відповідні методи охолодження поверхні матеріалів для виключення перегріву, оскільки розплавлені частки керамічного порошку мають зовнішню температуру щонайменше 1000 °С. Внаслідок дуже високої температури плазми термодинамічна нестабільність

кальційфосфатної (КФ) кераміки при таких температурах відіграє важливу роль в остаточних властивостях нанесеного покриття [2, 24, 44-45].

1.5.2 Золь-гель метод

Золь – це колоїдна система частинок від нанометрового до субмікронного розміру рідини або газу. Золь поділяють на ліозоль та аерозоль. У першому випадку тверді частинки дифундують усередині рідини. У другому, тверді або рідкі субмікронні кластери рухаються разом із газом. Метод золь-гелю більш пов'язаний із застосуванням ліозолу – колоїдного розчину високодисперсних частинок у рідині. Розмір частинок усередині колоїдного розчину (ліозоль) знаходиться в діапазоні від 1 до 1000 нм і гравітаційна взаємодія частинок незначна, більше переважають сили Ван дер Ваальса та Кулону [25-27]. Таким чином, частки в колоїдах, у тому числі і ліозолях, осаджуються дуже повільно, або не осаджуються зовсім. Методом золь-гелю формують на поверхні різних імплантатів покриття, які збільшують корозійну стійкість, зменшують ймовірність зношування імплантату і підвищують його біосумісність [25-27].

1.5.3 Електрохімічне осадження

Метод електрохімічного осадження плівок відомий давно. Обладнання для проведення цього процесу досить просте і представляють собою два електроди - анод і катод, занурені у відповідний електроліт. Проведені методи дослідження показали, що оксидні кальційфосфатні покриття, нанесені анодно-іскровим (електрохімічним) методом, мають здатність до «самолікування» дефектів, що утворюються при згинальних деформаціях до 0,8 %, за допомогою процесу самопасивації. Кальцій-фосфатні матеріали, нанесені електрохімічним методом, доцільно використовувати як підкладку для нанесення чисто кальцій-фосфатних покриттів з розвиненою структурою поверхні та каліброваним розміром пор для цілеспрямованого впливу на мінеральний склад кістки та її регенерацію. Кальцій-фосфатні матеріали,

нанесені анодно-іскровим методом, проявляють остеопрвідні властивості та добре зчеплені з навколишньою тканиною [46].

1.5.4 Мікродугове оксидування

Метод мікродугового оксидування (ММО) у водних розчинах, відомий також як анодно-іскрове осадження, мікроплазмове оксидування або плазмово-електролітичне оксидування, в останні десятиліття набув широкого поширення як метод нанесення біоактивних кальцій-фосфатних покриттів, перш за все, на титан. Це електрохімічний процес модифікування поверхні вентильних металів та його сплавів (наприклад, сплави Al, Mg, Ti та інших.) в електролітній плазмі. ММО бере свій початок від анодування (протікає в середовищі електроліту та під дією електричного струму), однак, є і ряд істотних відмінностей даних процесів. Керуючи амплітудою, тривалістю, фронтами і зрізами, фазовим співвідношенням, позиційним комбінуванням і частотою імпульсів можна отримувати різну генерацію плазмових розрядів. Відомо, що технологічні параметри процесу ММО, зокрема напруга, впливають на ряд одержуваних покриттів, таких як: морфологія (пористість), топографія (шорсткість), хімічний склад, змочуваність (гідрофільність/гідрофобність) і т.д. [29-36].

1.5.5 Осадження іонним пучком

Осадження іонним пучком – це комплекс способів обробки матеріалів енергетичними потоками іонів, у результаті яких змінюється форма, фізико-хімічні, механічні, електричні і магнітні властивості оброблюваних виробів. Ця технологія знайшла досить широке застосування для отримання кальцій-фосфатних покриттів. Суть методу полягає в бомбардуванні мішені, в даному випадку кальційфосфатної, іонами аргону, прискореними іонною гарматою у вакуумній камері. При цьому з мішені вибиваються частинки, які осідають на підкладках [47].

1.5.6 Імпульсне лазерне осадження

Основа методу імпульсного лазерного осадження полягає у формуванні покриття із газової фази, утвореної в процесі лазерної абляції. Процес лазерного абляції поверхні пов'язаний із застосуванням енергії лазерного випромінювання, яка витрачається на нагрівання поверхні мішені та подальшого її випаровування [47].

1.5.7 Високочастотне магнетронне розпилення

Високочастотне магнетронне розпилення (ВЧМР) знайшло широке застосування в технології вакуумного нанесення плівок складних оксидів і кальцій фосфатів без зміни їх стехіометричного складу.

Суть даного методу полягає у розпорошенні матеріалу за рахунок іонного бомбардування поверхні мішені. Іони, що беруть участь у розпиленні мішені, утворюються в результаті іонізації атомів робочого газу в плазмі аномально тліючого розряду при накладенні на нього магнітного поля. У магнетронних розпилювальних системах використовується розряд низького тиску в неоднорідних схрещених електричному (Е) та магнітному (В) полях. Цей розряд локалізований біля поверхні мішені, яка є катодом. Магнітне поле В розташоване паралельно катоду, а електричне Е перпендикулярно. Під впливом іонного бомбардування електрони вириваються з поверхні катода і під впливом магнітного поля починають здійснювати циклоїдальні рухи у поверхні, що розпилюється, при цьому вони стикаються з атомами робочого газу. Отримані в результаті іонізуючих зіткнень електрони утримуються магнітною пасткою, яка збільшує довжину вільного пробігу електронів, а це, у свою чергу, веде до того, що більша частина енергії електрона витрачається на іонізацію та збудження [41-43].

В результаті цього відбувається збільшення концентрації іонів у поверхні мішені, що розпилюється. Таким чином, поруч із поверхнею катода виникає область з високою концентрацією частково намагніченої плазми. Отримані в результаті іонізації робочого газу іони прискорюються

прикладеною розрядною напругою в напрямку катода-мішені і розпилюють її. При осадженні КФ покриттів методом ВЧМР в якості матеріалу мішені використовують, в основному, спечений кальцій-фосфатний порошок, плазмонапилені КФ покриття використовуються рідше [41]. Процес розпилення мішені з гідроксиапатиту здійснюється при тиску робочого газу в діапазоні 0,1-5 Па та питомої потужності високочастотного розряду від 1 до 100 Вт/см². Швидкість осадження покриттів за даних технологічних режимів досягає 1–200 нм/хв. В основному плівки на підкладках, що не піддавалися попередньому нагріванню, мають аморфну структуру. Однак у деяких роботах [43] було зазначено, що в покриттях на підкладках, що не підігріваються, присутні і кристалічні фази. Причиною формування кристалічних фаз у плівках, можливо, є висока потужність ВЧ розряду, внаслідок якого відбувається нагрівання підкладок. Крім того, було помічено, що в процесі осадження відбувається розкладання ГАП інші фази фосфатів кальцію, такі як β -ТКФ, тетрокальційфосфат.

1.6 Теоретичні основи процесу магнетронного розпилення

Перш ніж говорити про процес ВЧ-магнетронного розпилення, необхідно висвітлити низку питань щодо теорії взаємодії іонів з поверхнею твердого тіла і транспортування атомів через газову фазу. В іонно-плазмових методах нанесення покриттів розпилення матеріалу мішені здійснюється при іонному бомбардуванні її поверхні частинками, що мають енергію, що перевищує енергію сублімації твердого тіла ($> 4-10$ eV). В результаті такої взаємодії можуть відбуватися явища руйнування матеріалу, що опромінюється, емісії атомів, електронів, іонів і фотонів, розігрів і модифікація поверхневих шарів [41-43].

Відповідно до теорії, іонне розпилення поверхні твердого тіла є результатом каскаду пружних зіткнень, викликаних передачею кінетичної енергії від бомбардуючої частки атомам мішені. Якщо енергія, що передається більше енергії зв'язку атома в кристалічній решітці, то він

вибивається зі свого рівноважного положення, виникає каскад зіткнень, в результаті чого в твердому тілі з'являються атоми, що рухаються у напрямку до поверхні і переходять в газову фазу. Можливі три режими розпилення, які визначаються енергією, потоком бомбардуючих іонів і масою частинок, що стикаються [48]. Режим прямого вибивання характеризується малим числом каскадів внаслідок бомбардування твердого тіла легкими іонами з низькими енергіями, при цьому основний внесок роблять первинні вибиті атоми (рисунок 1.1, а). У режимі лінійних каскадів відбувається розпилення нерухомих атомів у каскаді зіткнень (рисунок 1.1, б). При бомбардуванні іонами з великими масами реалізується режим теплового піку, при якому більшість атомів в деякому обсязі поверхні, що опромінюється, знаходяться в русі, що визначає високу щільність вибитих атомів (рисунок 1.1, в). При взаємодії потоку іонів із поверхнею твердого тіла відбувається емісія вторинних електронів. Кількість емітованих електронів на кожен прилітаючий іон відома як коефіцієнт вторинної електронної емісії і залежить від властивостей матеріалу мішені та енергії та типу бомбардуючих частинок. У процесі магнетронного розпилення вторинні електрони необхідні для іонізації робочого газу та підтримки горіння плазми [48].

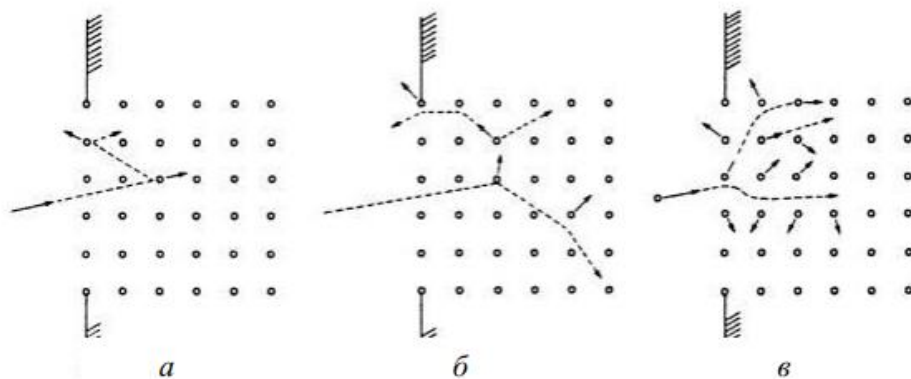


Рисунок 1.1 – Режими іонного розпилення: а – режим прямого вибивання; б – режим лінійних каскадів; в – режим теплового піку [48]

1.7 Процеси при методі високочастотного магнетронного розпилення

Магнетронні розпилювальні системи – технологічні пристрої, що дозволяють формувати тонкоплівкові покриття за допомогою катодного розпилення матеріалу мішені у плазмі магнетронного розряду. Принцип дії даного типу пристроїв заснований на формуванні в прикатодній області електричного і магнітного полів, спрямованих перпендикулярно один до одного. Магнітне поле, силові лінії якого паралельні поверхні мішені магнетрону, що розпорошується, утримує електрони в безпосередній близькості від мішені, в так званій електронній «пастці», що створюється схрещеними електричним і магнітним полями. Рух електронів спіралеподібними траєкторіями забезпечує високу щільність плазми при низькому тиску робочого газу і високу швидкість розпилення матеріалу мішені [49]. При подачі негативної напруги на катод збуджується розряд, що тліє. Електрони, емітовані з катода під впливом бомбардування іонами робочого газу, захоплюються магнітним полем. Виникає електронна пастка, створена, з одного боку, магнітним полем, що повертає електрони на катод, а з іншого боку – мішенню, що знаходиться під негативним потенціалом, що відштовхує електрони, які осцилюють у цій пастці, поки не станеться кілька іонізуючих зіткнень з атомами робочого газу.

Магнітне поле забезпечує локалізацію плазми біля поверхні мішені. Поверхня катода розпилюється в області, що знаходиться над полюсами магнітної системи. В результаті формується зона ерозії у формі замкнутої доріжки, геометрія якої визначається магнітною системою (рис. 1.2) [50].

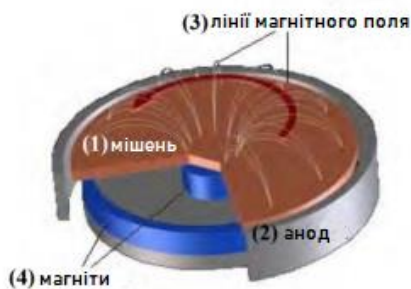


Рисунок 1.2 – Система магнетронного розпилення з плоскою мішенню [50]:
1 – мішень, 2 – анод, 3 – лінії магнітного поля, 4 – магніти

Розпилення діелектричних матеріалів потребує застосування високочастотного змінного потенціалу на катоді, щоб уникнути накопичення позитивного заряду на поверхні мішені. Тому нанесення непровідних покриттів застосовують метод високочастотного магнетронного розпилення (ВЧ-магнетронного розпилення). Змінна напруга дозволяє позитивному заряду, накопиченому протягом одного напівперіоду, нейтралізуватися електронним бомбардуванням під час другого напівперіоду (рис. 1.3).

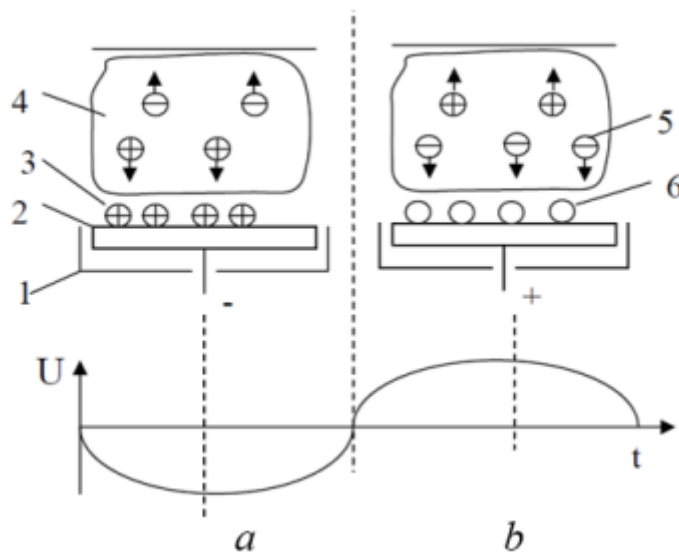


Рисунок 1.3 – Схеми високочастотного розпилення при негативному (а) та позитивному (б) напівперіодах напруги. 1 – екран, 2 – атод, 3 – іони, 4 – плазма, 5 – електрони, 6 – молекули [50]

Параметри розряду, такі як робочий тиск, потужність розряду, конфігурація магнітного поля (збалансований або незбалансований магнетрони) та спосіб живлення (постійним струмом, високочастотне живлення та ін) впливають на розподіл потенціалу, а отже, і на енергію частинок у плазмі [50].

1.8 Механізми росту тонких плівок та покриттів

Формування конденсованих шарів шляхом осадження парогазової фази - нерівноважний процес. Мікроструктура покриттів визначається

механізмами росту та залежить від умов осадження. Кінетика процесів конденсації включає процеси адсорбції, зародкаутворення, росту та коалесценції нової фази. Адсорбція – перший етап конденсації, що передують утворенню та росту покриття. Атом (або молекула), що налітає на поверхню підкладки, потрапляє в область дії сил тяжіння Ван-дер-Ваальса і сили відштовхування від поверхні підкладки. Адсорбція атома відбувається при наближенні до поверхні конденсації на критичну відстань (r_0), при якій його потенційна енергія мінімальна (рис. 1.4). Заповнення поверхні адсорбційного шару визначається коефіцієнтом прилипання атомів, що налітають, так як існує ймовірність відриву атома від поверхні і його випаровування. Ймовірність прилипання визначається ставленням потоку адсорбції до падаючого потоку частинок. Розрізняють два види адсорбції: фізичну та хімічну.

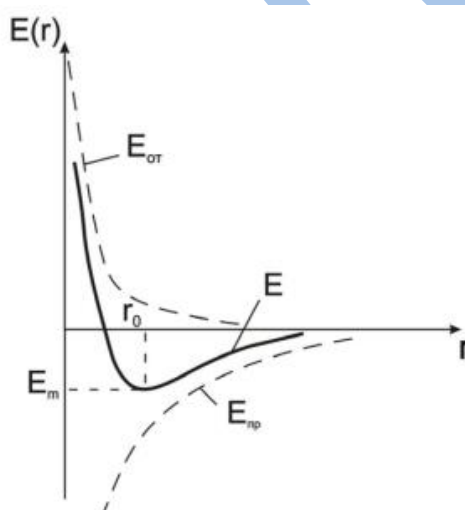


Рисунок 1.4 – Залежність енергії тяжіння $E_{пр}$ та відштовхування $E_{от}$, а також повної потенційної енергії E падаючих атомів (суцільна лінія) від відстані до поверхні. Тут E_m - енергія адсорбції; r_0 – відстань мінімуму повної потенційної енергії [51]

Фізична адсорбція обумовлена силами міжмолекулярної взаємодії та не супроводжується суттєвою зміною електронної структури молекул адсорбату. При фізичній адсорбції адсорбовані молекули зазвичай мають поверхневу рухливість. При хемосорбції між атомами (молекулами) адсорбенту

та адсорбату утворюється хімічний зв'язок, таким чином хемосорбцію можна розглядати як хімічну реакцію, область протікання якої обмежена поверхневим шаром. У деяких випадках на одній поверхні можуть протікати обидва типи адсорбції одночасно [52].

Наступним етапом у процесі росту покриття є зародкутворення. При напиленні адатоми взаємодіють із підкладкою та між собою. В результаті дифузії адсорбованих атомів поверхнею відбувається їх об'єднання в групи. Кінетична енергія адатомів частково переходить у потенційну енергію їхньої взаємодії, таким чином вони стають більш стійкими до повторного випаровування. Після досягнення деякого критичного розміру, при якому ймовірність конденсації перевищує можливість розпаду групи, відбувається формування зародка, розмір якого визначається умовами осадження, такими як температура підкладки та швидкість осадження. Залежно від лімітуючої стадії процесу розрізняють такі механізми росту, проілюстровані на рисунку 1.5 [47].

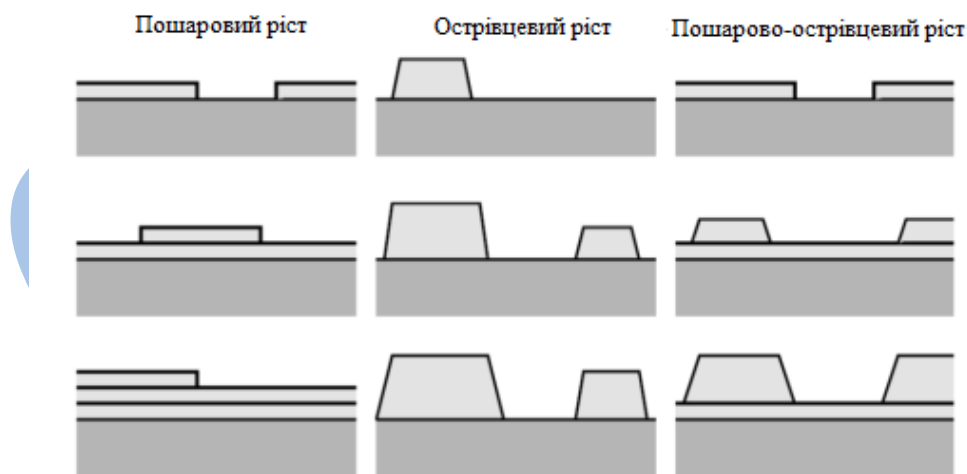


Рисунок 1.5 – Ілюстрація механізмів росту плівок [47]

Пошаровий або двовимірний ріст реалізується в умовах, за яких зв'язок адсорбованих атомів з підкладкою сильніший, ніж між найближчими атомами в шарі (механізм Франка-ван дер Марве). В результаті формування

наступного шару плівки не починається, доки не завершиться формування попереднього.

Реалізація того чи іншого механізму росту визначається зі співвідношення коефіцієнтів поверхневого натягу між підкладкою і вакуумом σ_S , між плівкою і вакуумом σ_F і між підкладкою і плівкою $\sigma_{S/F}$ (рис. 1.6) [47]. Коефіцієнт поверхневого натягу дорівнює вільній енергії одиниці поверхні. Відповідно ці коефіцієнти визначають сили поверхневого натягу, що діють на одиницю елемента довжини межі розділу. Згідно з цим визначенням, сила dF , що діє на нескінченно малий елемент dl межі розділу двох середовищ $dF = \sigma dl$ [52].

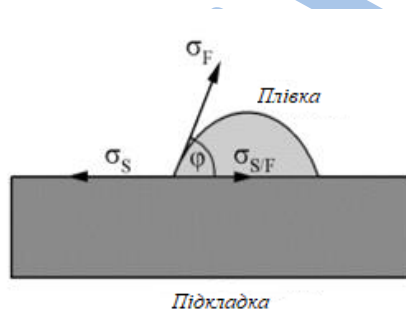


Рисунок 1.6 – Тривимірний острівець плівки на підкладці [52]

Переважання того чи іншого механізму зростання в загальному випадку визначається узгодженням кристалічних решіток плівки та підкладки, структурою та температурою підкладки та щільністю потоку осаджуваних компонентів [51]. В залежності від умов напilenня, структури та температури підкладки може відбуватися зміна механізмів зростання плівки. Тому вибір параметрів напilenня дозволяє керувати процесами структуроутворення покриттів, які зрештою визначають функціональні властивості плівок.

Висновки

На основі проведеного літературного огляду можна зробити висновки, що на даний момент немає чітко розробленої промислової технології, яка б дозволила формувати високоякісні біологічно сумісні покриття на поверхні металевих імплантатів для остеосинтезу, що задовольняють сучасним медико-технічним вимогам. Біологічно сумісні покриття на металевих імплантатах, що формуються за допомогою сучасних технологій, описаних вище, не завжди поєднують одночасно в собі такі важливі властивості: біологічну активність; гарні механічні характеристики; високі трибологічні характеристики; достатню корозійну та зносостійкість; високу адгезійну міцність покриття до матеріалу основи; рівномірність товщини на підкладках складної геометрії.

Однак при певному комбінуванні існуючих технологій та доопрацюванні технологічних операцій та обладнання, стає можливим отримання біосумісних покриттів на імплантатах для хірургії, що задовольняють сучасним медико-технічним вимогам. Покриття повинні бути щільними, безпористими, біостійкими і біосумісними в сполученні з високою адгезійною міцністю з металічною матрицею. Перерахованим вимогам відповідають покриття, сформовані методом високочастотного магнетронного розпилення (ВЧ-розпилення). Однак на сьогоднішній день практично не вивчені механізми росту покриттів із плазми ВЧ-розряду, що не дозволяє визначити умови отримання покриттів з необхідними властивостями, а також ускладнює прогнозування поведінки композиту імплантат-покриття в біологічному організмі, що і визначило актуальність досліджень.

РОЗДІЛ 2

ЗАГАЛЬНА МЕТОДИКА ТА ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика і властивості гідроксиапатиту ГА

Відомий факт, що 50% від загальної маси кістки і близько 96% зубної емалі складається з гідроксиапатиту. Наприклад, біогенний гідроксиапатит не має мутагенних дій, затримує розвиток запальної реакції в кістковій рані, після заповнення кісткових порожнин не твердне, а заміщається повноцінною кістковою тканиною, регулює обмін кальцію і фосфору в організмі, містить хімічні елементи в таких же іонних формах (рис. 2.1) в яких вони знаходяться в організмі людини [53].

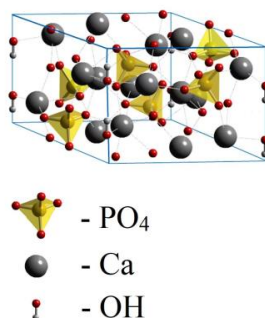


Рисунок 2.1 – Об'ємне уявлення молекули синтетичного гідроксиапатиту [53]

Синтетичний гідроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (рис. 2.2) – менш розчинний за фізіологічних обставин фосфат кальцію. З числа інших фосфатів кальцію, які володіють відносно високими остеокондуктивними потенціями, контрольованої кінетикою біодеградації – розчинністю, максимальний інтерес привертають трикальцієвий фосфат, матеріали на основі октакальцієвого фосфату та інші, які характеризуються порівняно значною інтеграцією з кістковою тканиною та швидкістю розчинення, необхідною для створення вродженої тканини. Таким чином, розчинення трикальцієвого фосфату в рідинному середовищі організму сприяє ходу мінералізації. Підбір октакальцієвого фосфату пов'язаний з тим, що формування стійкої в організмі фази – біологічного апатиту – відбувається за

допомогою стадії утворення проміжної метастабільної фази – октакальцієвого фосфату [53].

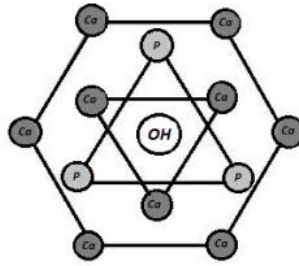


Рисунок 2.2 - Гексагональна форма синтетичної молекули гідроксиапатиту [53]

Використання кальцій-фосфатної кераміки в якості матеріалу для імплантатів, що несуть механічні навантаження, часто нереально через брак міцнісних даних. Механічні характеристики можна вдосконалити введенням відповідних добавок у кераміку, проте при цьому повинні зберігатися її біологічні особливості та насамперед біосумісність з матерією активного організму. [53].

Головні показники фізичних властивостей гідроксиапатиту наведені в таблиці 2.1 [54].

Таблиця 2.1

Фізичні властивості синтетичного ГА [54]

| Фізичні властивості | Значення |
|-------------------------------|------------------------------|
| Густина | 3,00–3,219 г/см ³ |
| Пористість | 0,1–3 % |
| Параметри кристалічної ґратки | (±0,003 нм) |
| Постійна ґратки <i>a</i> | 9,432–0,9418 нм |
| Постійна ґратки <i>b</i> | 6,881–0,6884 нм |
| Індекс кристалічності | 33–37 |

2.2 Гідроксиапатит, його структура та властивості

Гідроксиапатит є синтетичним кристалохімічним аналогом біоапатиту, неорганічного компонента твердих тканин ссавців, тому матеріали на основі

ГА активно застосовуються у відновлювальній хірургії [19-20]. Хімічний склад ГА записують формулою $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, стехіометричне співвідношення Ca/P якого дорівнює 1,67. Кристалічна структура ГА належить до просторової групи $R\bar{6}3/m$ у гексагональній сингонії. Дана група структур містить три види вертикальних осей симетрії, шостого, третього та другого порядків, що проходять через різні точки базової площини гексагональної комірки; площини дзеркального відображення, перпендикулярні до вертикальної осі (осей симетрії) і перетинають її в точках $z = 1/4$ і $z = 3/4$; кілька центрів симетрії [19, 55].

Можливе зниження симетрії ГА до моноклінної сингонії ($P21/b$) внаслідок упорядкування розташування ОН-групи в кальцієвих каналах та збільшення параметра b елементарного осередку [55].

На думку авторів [56] переорієнтація дипольних О-Н-груп визначає структурні зміни ГА. За наявності вакансій іонів ОН – статистичні відмінності між моноклінною та псевдогексагональною структурами стають незначними. Тому більш детальний розгляд структури апатитів може ґрунтуватися на аналізі структурних особливостей ідеалізованої гексагональної модифікації $R\bar{6}3/m$. Втрата гідроксильних груп призводить до декомпозиції ГА з утворенням тетракальційфосфату (ТекФ, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) або трикальційфосфату (ТКФ, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Фосфатні тетраедри PO_4 є основними структурними елементами ГА, які формують жорсткий тривимірний каркас з осьовими каналами вздовж кристалографічного напрямлення (001) (рис. 2.3). Катіони Ca^{2+} займають у структурі апатиту дві кристалографічно різні позиції (рисунок 2.3, а,в).

Тетраедри PO_4 пов'язані разом колонками іонів Ca1 (рис. 2.3 а), які оточені дев'ятьма іонами кисню, що належать PO_4 групам. Осьовий канал, що містить аніонні позиції ОН, утворюють іони Ca2 (рисунок 2.3 б), пов'язані з іонами кисню PO_4 тетраедрів і з аніоном осьового каналу. Трикутники з катіонів Ca2 лежать у дзеркальних площинах при $z=1/4$ і $z=3/4$ з гвинтовими

осями 63 у тому центрі [16, 18]. Таким чином, уточнена формула структури апатитів кальцію може бути подана у вигляді $\text{Ca}(1)_4\text{Ca}(2)_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

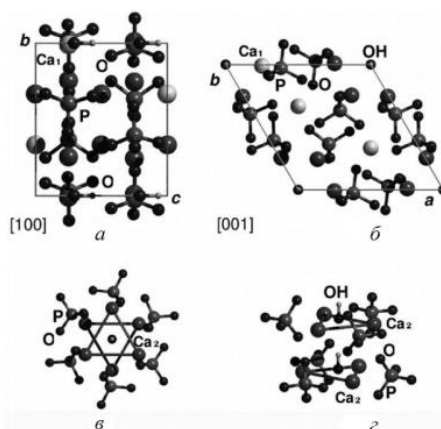


Рисунок 2.3 – Кристалографічна структура ГА [18]: а – координаційне оточення іонів $\text{Ca}1$ з урахуванням кристалографічного спрямування [100]; б - кристалографічна структура ГА, спроектована на базову площину елементарної комірки [001]; в – трикутники іонів $\text{Ca}2$ навколо OH -каналу з оточенням із семи іонів кисню; г – проекція [56]

2.3 Характеристика покриттів, отриманих методом ВЧ-магнетронного розпилення

Метод ВЧ-магнетронного розпилення дозволяє контролювати в досить широких межах властивості покриттів та напилювати однорідні щільні покриття на вироби складної форми з високою адгезією, рівномірні за товщиною та складом [57].

До теперішнього часу виконано перний обсяг досліджень, що стосуються отримання та дослідження КФ покриттів, осаджених у процесі ВЧ-магнетронного розпилення керамічних мішеней. [57-62]. Сформовані даним методом покриття дозволяють знизити швидкість виходу важких іонів, зокрема нікелю, із металевих підкладок, таких як нержавіюча сталь 12X18H10T, титанові сплави і NiTi [63].

Слід зазначити, що особливістю методу ВЧ-магнетронного розпилення є залежність властивостей покриттів від розташування зразків щодо мішені, що розпилюється [60, 64].

Огляд літератури показав, що ступінь кристалічності КФ-покриттів визначає біологічну відповідь клітин [65, 66]. Для аморфних та менш кристалічних покриттів характерна висока швидкість розчинення в біологічних рідинах, що може впливати на стабільність імплантату [67]. Для підвищення технологічності процесу та підвищення стійкості покриття, аморфні шари, отримані методом ВЧ-магнетронного розпилення, відпаляють, добиваються їхньої кристалізації. [68]. Однак цей підхід не дозволяє контролювати структурно-фазовий склад покриттів та може призводити до зниження адгезійних характеристик. Однак описані в цих роботах закономірності структуроутворення досліджені для КФ-покриттів, сформованих монокристалічних підкладках кремнію (111) і КВr. Мікроструктура текстурованих покриттів на основі фторвмісного ГА, осаджених на підкладки з кремнію (100), описана Lopez та ін. [69].

Слід зазначити, що текстура чи кристалографічна орієнтація покриттів водночас із структурно-фазовими характеристиками і ступенем кристалічності багато в чому визначає функціональні властивості покриттів. Відомо, що гексагональна структура ГА характеризується анізотропією властивостей.

Незважаючи на великий обсяг опублікованих експериментальних даних, закономірності формування певної текстури та мікроструктури покриттів на основі ГА на підкладках із матеріалів, що застосовуються як імплантати, досі залишаються актуальним предметом дослідження.

Раніше зазначалося, що особливістю ГА є наявність дипольних ОН-груп в елементарній комірці, що формують канали вздовж кристалографічної осі с. Дефіцит або переорієнтація гідроксил-іонів призводить до структурних змін, які у разі покриттів можуть виявлятися у їхній аморфізації [70].

Kim та ін. досліджували формування орієнтованих покриттів на основі ГА методом лазерної абляції. [71]. Встановлено, що парціальний тиск водяної пари в робочій атмосфері камери визначає фазовий склад і ступінь текстурування покриття. Експериментальні результати, опубліковані раніше,

свідчать, що в процесі ВЧ-магнетронного розпилення ГА-мішені відбувається дегідроксилація покриттів.

Автори робіт [57, 72] повідомляють, що в цьому випадку структура покриття відповідає частково дегідроксилованого ГА з хімічною формулою $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\text{V}_x$, де V – вакансія ($0 < x < 1$). Тому актуальним завданням є дослідження впливу молекул води у плазмі ВЧ-магнетронного розряду на структуру покриттів на основі ГА.

Вивчення текстури та мікроструктури ГА-покриттів дозволить виявити закономірності, що визначають характер зростання покриттів залежно від умов осадження, та знайти оптимальні параметри процесу, що забезпечують формування покриттів із заздалегідь заданими структурою та властивостями, що відповідають вимогам біомедичного матеріалознавства.

2.4 Обладнання ВЧ-магнетронного розпилення поокриттів. Методика та методи проведення випробувань і досліджень

2.4.1 Обладнання для ВЧ-магнетронного розпилення і режими наплення КФ-покриттів

Всі роботи по реалізації методу високочастотного магнетронного розпилення проводились на вакуумному універсальному посту ВУП-5М.

Вакуумний універсальний пост ВУП-5М призначений для синтезування об'єктів у вакуумі. Універсальність вакуумного посту ВУП-5 визначається пристроями, що поставляються разом із ним для контролю товщини осадженого шару речовини, що розпилюється, обробки поверхні речовини, що вивчається іонним бомбардуванням, випаровування речовини електронним променем, нагрівання речовини, що вивчається до високих температур, охолодження речовини, що вивчається до низьких температур, приварки ниток катодів в електронних гарматах, отримання багат шарових покриттів, рівномірних по товщині, випаровування багатокомпонентних речовин і т.д. [73]. Схема вакуумного універсального посту приведена на рисунку 2.4.

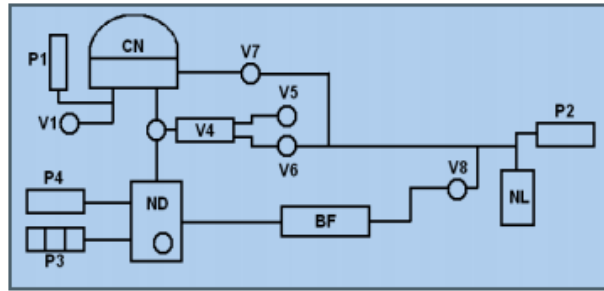


Рисунок 2.4 – Схема вакуумного універсального посту ВУП-5М: CN – робоча камера; ND – дифузний насос; NL – форвакуумний насос; BF – форвакуумний балон; V1-V8 – клапани комутації вакуумної системи; P1, P2, P4 – датчики термопарні ПМТ-2 або ПМТ-4; P3 – датчик іонізаційний ПМІ-2

Для нанесення КФ покриттів використовувалася модернізована установка – вакуумний універсальний пост з магнетронним джерелом ВУП-5М. Робоча частота ВЧ генератора 13,56 МГц. В якості робочого газу було використано аргон марки ОСЧ. Контроль остаточного тиску здійснювався автоматично за допомогою системи регулятора витрати газу РРГ-3. Після досягнення необхідного тиску, вмикались блоки живлення нагрівача і живлення ВЧ генератора, і в робочому об'ємі вакуумної камери між мішенню і підкладкою в газовому середовищі аргону запалювалась ВЧ-плазма. Використовувались наступні режими напilenня покриттів: робочий тиск в камері після напускання аргону 0,1 Па (граничний тиск у вакуумній камері 10^{-4} Па), відстань між мішенню і підкладкою 40 мм і 68 мм, потужність розряду 100, 200, 250, 300, 350 Вт, час напilenня змінювався в залежності від поставленої задачі від 10 хвилин до 3 годин. На рисунку 2.5 представлено обладнання для ВЧМР ВУП-5 і джерело живлення високочастотного напilenня генератор ГТВЕ-1000 [73].

Основні складові технологічного модуля: робоча (вакуумна) камера; ВЧ-магнетрон; вакуумна система; система водяного охолодження; механізм обертання столу; система напускання газу. Вакуумна камера має форму горизонтальної циліндричної посудини з верхньою кришкою. Охолодження

камери здійснюється шляхом протікання води крізь водяну сорочку кришки вакуумної камери [73].



Рисунок 2.5 – Зовнішній вигляд обладнання для наплення КФ покриттів ВУП-5М та джерела живлення системи розпилення [73]

ВЧ-магнетрон розташований знизу і складається з катодного вузла та анода, встановлених на єдиному коаксіальному вході. Вакуумна система забезпечує створення робочої камери необхідного робочого тиску і складається з форвакуумного і турбомолекулярних насосів. Для забезпечення можливості контрольованого напускання суміші газів при напленні покриттів на установці передбачена 3-канальна система напуску робочих газів [73].

Система напускання газу складається з напускових регульованих клапанів (автоматичних натікачів) із вбудованими електронними блоками керування. В автоматичному режимі витрата газу автоматично змінюється таким чином, щоб тиск у камері підтримувався на заданому рівні. Датчиком тиску служить вакуумметр на основі лампи ПМІ-10 [73].

На рисунку 2.6 показана схема розташування мішені і підкладкотримача в конфігурації вакуумної камери, що використовується. На поверхні мішені формується кільцева зона ерозії шириною близько 60 мм. Стрілками позначені проекції центрів зони розпилення на площину підкладки. Нульове положення відповідає осі симетрії мішені магнетрону. R_{in} , R_c , і R_{out} – внутрішній, центральний та зовнішній радіуси зони ерозії

мішені, рівні 40 мм, 70 мм та 100 мм відповідно. Зразки для напилення розташовувалися по підкладці в радіальних напрямках від центру підкладкоутримувача [73].

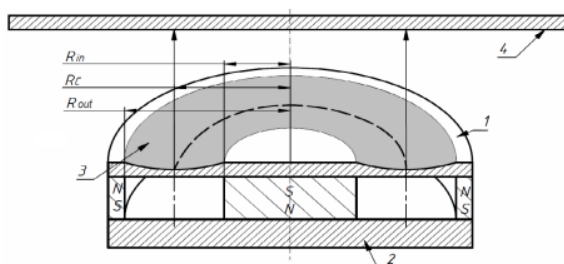
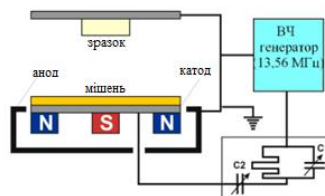


Рисунок 2.6 – Геометрія процесу напилення покриттів: 1 – мішень, 2 – магнітопровід, 3 – зона ерозії, 4 – підкладкотримач; R_{in} , R_c , и R_{out} – внутрішній, центральний та зовнішній радіуси зони ерозії мішені відповідно [73]

Перед напиленням покриттів робочий об'єм вакуумної камери відкачувався до граничного тиску 10^{-4} Па за допомогою високовакуумного насоса, потім здійснювалася подача робочого газу, після досягнення робочого тиску запалювався розряд. Живлення магнетрону здійснювалося від ВЧ генератора з максимальною потужністю 4 кВт та робочою частотою 13,56 МГц. Принципова схема ВЧ магнетронного напилення показана рисунку 2.7.



а)



б)

Рисунок 2.7 – Магнетронне джерело універсальної установки для формування КФ покриттів ВУП 5М (а) та принципова схема ВЧ магнетронного напилення (б) [73]

Штатне магнетронне джерело, що входить до складу установки ВУП-5М, забезпечує високу однорідність ВЧ плазми за рахунок більш рівномірного розподілу магнітного поля за площею мішені, що збільшує питому площу зони ерозії і підвищує рівномірність покриттів, що формуються на імплантаті.

2.4.2 Режими напилення КФ покриттів

Процес напилення КФ покриттів здійснювався стаціонарно без обертання зразків. Мінігвинти закріплювалися на підкладкотримачі перпендикулярно до мішені для напилення покриття на зразки для проведення досліджень.

Розташування між мішенню і зразками, налаштованими на підкладкотримачі, було обрано за результатами попередніх вимірювань товщин покриттів по всій робочій площі підкладкотримача та становило 50 мм.

2.5. Методи досліджень покриттів

2.5.1 Скануюча електронна мікроскопія

Процес напилення КФ покриттів здійснювався височастотного магнетронного розпилення проводились на вакуумному універсальному посту ВУП-5М.

Дослідження морфології поверхні та поперечного перерізу покриттів, сформованих на кремнієвій підкладці, проводили з використанням скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) SEO-SEM Inspect S50-B (СумДУ) (рис. 2.8) [54], що забезпечує роздільну здатність до 3 нм при прискорюючій напрузі 10 кВ. Зйомка зразків велася в режимі вторинних електронів.

Порівняльний аналіз зразків методом SEM дає наочну інформацію про характер і розмір часток, що складають зразок. Принцип SEM полягає в

скануванні ділянки досліджуваного зразка узкосфокусованим електронним зондом і детектуванні при цьому сигналів [54]. Режим роботи: низький вакуум; діапазон збільшень від $\times 30$ до $\times 9\,000$; прискорювальна напруга - 5-10 кВ; види контрасту - вторинні електрони, дозвіл - 5–500 мкм [54]. EDX-спектри отримували з використанням додаткових детекторів на тому ж мікроскопі.

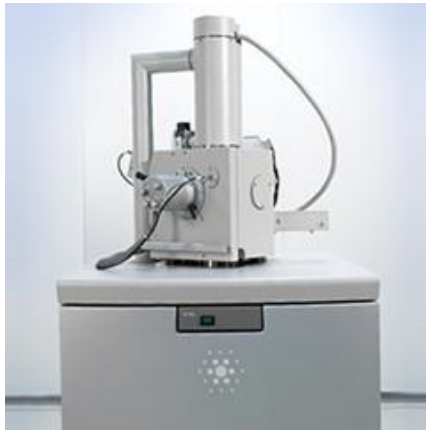


Рисунок 2.8 – Скануючий електронний мікроскоп SEO-SEM Inspect S50-B (СумДУ) [54]

2.5.2 Рентгенофазовий аналіз

Дослідження структурно-фазового складу та текстури покриттів проводили методом рентгенофазового аналізу (РФА). Метод заснований на дифракції хвиль при взаємодії рентгенівського випромінювання з атомами кристалічної решітки об'єкта, що вивчається. РФА дозволяє аналізувати якість кристала, фазовий склад, і навіть параметри кристалічної решітки [74]. Метод заснований на законі Вульфа - Брегга, який визначає умову відображення рентгенівських квантів на кристалах.

Дифракційні піки в ідеальному випадку повинні бути нескінченно вузькими, проте в реальних умовах зйомки спостерігається їхнє зміщення та розширення через різні ефекти. Зміщення рентгенодифракційних піків щодо еталонних індикує зміну параметрів кристалічних ґрат досліджуваного матеріалу. Крім того, цей ефект може бути викликаний наявністю напруги в конденсованому шарі. До симетричного розширення піку можуть призводити ширина лінії випромінювання $\text{CuK}\alpha$, діафрагма приладу, і не точне

фокусування пучка, а до несиметричного – нахил поверхні та прозорість зразка. Також на розширення ліній РФА впливають структурні дефекти у зразку [74].

Рентгеноструктурний аналіз синтезованих фосфатів кальцію проводився на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 (рис. 2.9) [54].



Рисунок 2.9 – Рентгенівський дифрактометр ДРОН-3 (СумДУ) [54]

2.5.3 Просвічувальна електронна мікроскопія

Мікроструктуру і фазовий склад покриттів, сформованих на титанових підкладках, у поперечному перерізі вивчали за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії. ПЕМ є найефективнішим методом структурних досліджень матеріалів [74].

У електронному просвічувальному мікроскопі вивчення об'єктів відбувається за допомогою електронного пучка, який генерується в електронній гарматі, потім перетворюється конденсорними лінзами, після чого потрапляє на досліджуваний зразок, розташований поблизу полюсного наконечника об'єктивної лінзи. Електрони, що пройшли через зразок, фіксуються на пристрої формування зображення – флуоресцентному екрані. Регулюючи фокусну відстань проміжної лінзи, так, що на флуоресцентному екрані мікроскопа буде фокусуватися або площину об'єкта, що найбільше досліджується, або задня фокальна площина об'єктивної лінзи. У першому випадку спостерігається збільшене зображення структури зразка, у другому -

дифракційна картина (мікродифракція, електронограма), що відповідає ділянці зразка, що висвітлюється електронами [74].

2.5.4 Атомно-силова мікроскопія

Робота атомно-силового мікроскопа (АСМ) заснована на використанні сил міжатомної взаємодії, що виникають у процесі сканування між атомами поверхні досліджуваного зразка і атомами кантилевера, що представляють собою пружну консоль з основою, що служить для кріплення на одному кінці і гострим зондом на іншому (рис. 2.10) [75].

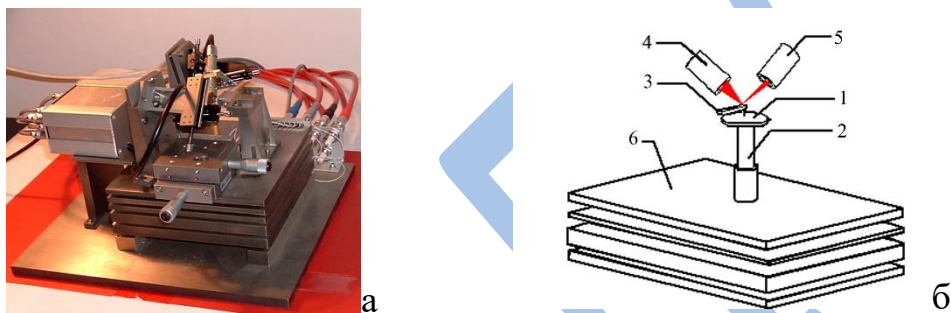


Рисунок 2.10 – Зовнішній вигляд приладу атомно-силового мікроскопу (а); спрощена блок-схема АСМ: 1 - зразок; 2 - п'єзосканер; 3 - пружина з голкою; 4 - напівпровідниковий лазер; 5 - детектор; 6 - антивібраційна підкладка (б) [75]

При скануванні в результаті взаємодії зонда з поверхнею зразка консоль кантилевера відхиляється від рівноважного положення в ту чи іншу сторону в залежності від рельєфу, величина цього відхилення реєструється системою детектування, яка посилає в систему управління сигнал, пропорційний величині відхилення.

Дослідження поверхні зразків проводили методом атомно-силової мікроскопії (АСМ). Вимірювання проводили на повітрі за нормальних умов у напівконтактному режимі роботи. Обробка отриманих зображень та вимірювання шорсткості здійснювалася за допомогою програмного комплексу для АСМ.

Висновки

Процес напилення КФ-покриттів здійснювався методом високочастотного магнетронного розпилення і проводився на вакуумному універсальному посту ВУП-5.

Дослідження морфології поверхні та поперечного перерізу покриттів, сформованих на різних підкладках, проводили з використанням скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) SEO-SEM Inspect S50-B. Дослідження структурно-фазового складу та текстури покриттів проводили методом рентгенофазового аналізу (РФА). Рентгеноструктурний аналіз синтезованих фосфатів кальцію проводився на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3. Мікроструктуру і фазовий склад покриттів вивчали за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії. Дослідження поверхні зразків проводили методом атомно-силової мікроскопії.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Різновиди матеріалів для імплантатів

Імплантат – це штучний матеріал або пристрій, хірургічно впроваджений в організм. За матеріалом імплантати бувають: біотолерантні - нержавіюча сталь, хром-кобальтовий сплав; біоінертні - титан, цирконій, золото, корундова кераміка, скловуглець, нікелід титану; біоактивні та біосумісні - покриття металевих імплантатів гідроксіапатитом, трикальційфосфатною керамікою тощо. Ідеальним матеріалом для стоматологічних імплантатів вважається кераміка, але оптимальним за технологією виготовлення та ймовірністю приживлення є титан [21].

Найбільший сегмент ринку біоматеріалів у світі становлять кісткові матеріали. В Україні тільки за напрямом ендопротезування кульшових суглобів ринок оцінюється у 100 млн євро на рік, а задовольняється всього на 15 % і майже 90 % із цих 15 – дорога імпортована продукція. Пристрої для фіксації та відновлення кісток традиційно виготовляють із металів (нержавіюча сталь, титан і його сплави, інші металеві сплави), які широко застосовуються в клінічній практиці [21, 76-78].

Хромокобальтові сплави і нержавіюча сталь, що застосовуються в недавньому часі, сьогодні вже практично не використовуються через їх недостатню стійкість до різних видів біологічних середовищ, погану приживлюваність і ризик викликати розвиток алергічних реакцій [79].

Найбільш популярним і затребуваним за своїми технологічними особливостями та приживання є титан та його сплави, а по бездоганності - цирконій.

Титан, що використовується в медичних цілях, характеризується максимально відповідним співвідношенням біологічної інертності та інших важливих показників. Так, він має високу антикорозійну стійкість, пов'язану

з утворенням міцної оксидної плівки на поверхні в кисневмісних середовищах. Плівка стійка до негативного впливу багатьох агресивних сполук за умов звичайних температур. Титан добре сумісний з іншими, присутніми у організмі інертними металами.

У плані біомеханічних властивостей для титану характерна більш висока, ніж у кісткової тканини, твердість та пружність. Саме це забезпечує рівномірність розподілу напруги, що виникає під дією навантаження на імплантат в області його інтерфейсу (сполучення гвинта з абатментом).

А такі властивості матеріалу, як пластичність, міцність та в'язкість, практично не відрізняються від тих самих характеристик, які мають бронза, нержавіюча сталь, сплави міді та нікелю. Сплави титану з алюмінієм та ванадієм у порівнянні з чистим металом мають велику міцність (майже вдвічі), але вони менш пластичні. Титанові сплави не мають смаку та відрізняються гарною теплопровідністю [80].

В даний час в якості імплантатів в травматолого-ортопедичній практиці та стоматології широко використовується біокераміка. До останньої відносяться: оксид алюмінію, двоокис цирконію, окис титану, гідроксиапатит, трикальційфосфат, біоактивне скло та склокераміка. Залежно від типу реакції в організмі біокераміку можна класифікувати на біоінертну, біоактивну і таку, що розчиняється в організмі (резорбується) [79-80].

3.2 Імплантати, що замінюють частини тіла

Фотографії модельних медичних імплантатів після формування оксидного та кальцій-фосфатного (гібридного) покриття наведено на рисунку 3.1.

Імпланти, які застосовуються для відновлення втрачених зубів, з'явилися кілька десятків років тому. А роботи над їх удосконаленням продовжуються до сьогодні. Фахівці зацікавлені як у підвищенні надійності та міцності, так і у високій якості інтеграції з живими тканинами [76-78].



Рисунок 3.1 – Вироби медичного призначення – імплантати (а) і фотографії імплантатів із нанесеними покриттями (б) [80]

Імплантат являється титановим коренем, який вживлюється в кісткову тканину і служить опорою для майбутнього зуба. Потім на штучний корінь закріплюється абатмент (служить кріпленням для коронки) та фіксується коронка. Сьогодні існують різні системи для імплантації зубів (рис. 3.2, б). Виконані з титану та його сплавів штучні корені характеризуються: легкістю; безболісним і швидким вживленням у кістку; тривалим терміном служби; мінімальним ризиком виникнення ускладнень після операції; високою сумісністю з тканиною кістки; нетоксичністю та абсолютною нейтральністю для організму людини; естетичністю [76-78].

Цирконій за своїми фізичними та біохімічними властивостями аналогічний до титану. Він дуже рідко зустрічається в земній корі, тому має високу вартість. У стоматології почав застосовуватися лише наприкінці ХХ століття. У сучасній стоматології може використовуватися не лише очищений цирконій, але й кераміка із оксиду цирконію. Сплави відрізняють хороші естетичні характеристики, висока міцність та стійкість до вступу до хімічних реакцій. Додатковою перевагою сплавів є те, що вони вступають у

реакцію з агресивними сполуками лише за дуже жорстких умов (наприклад, при сильному нагріванні) [76-78].



Рисунок 3.2 – Різновиди стоматологічних імплантів (а) [76-78] і форми дентальних імплантів [54]

Значна сфера застосування ГА - нанесення покриттів на металеві ортопедичні та стоматологічні імплантати, що забезпечує надійну інтеграцію імплантату з кісткою. Основною теоретичною передумовою використання дентальних імплантів (рисунок 3.2, б) є факт тканинної інтеграції (фіброссальної, остеоінтеграція) при інкорпорації в кісткову тканину щелепи біологічно інертних матеріалів. Переваги тієї чи іншої системи імплантації, є постійним предметом дискусії, проте помітна тенденція до більш широкого застосування остеоінтегрованих імплантів з попередніми «приживлення» без навантаження внутрикостної частини імпланта, що має, як правило, пористу поверхню [54].

3.3 Підкладки для формування покриття

Для досліджень КФ покриттів на основі гідроксиапатиту, сформованих методом ВЧМР, були використані такі підкладки: для дослідження фізико-механічних властивостей використовувалися пластини з технічно чистого титану марки VT1-0 (вага. %: Ti – 99,60, O – 0,10, H – 0,01, N – 0,04, C – 0,07 и Fe – 0,18) та нержавіючої сталі (12X18H10T).

Титан має біологічну інертність, корозійну стійкість, високу механічну міцність, пластичність і малу питому вагу, тому широко застосовується як матеріал для виготовлення кісткових імплантатів [81-82]. Одним з етапів розвитку застосування металоконструкцій для заміщення кісткових дефектів є нанесення на поверхню металів шару ГА з метою надання імплантатам біоактивних властивостей. В даний час у літературі існує великий обсяг інформації про властивості покриттів на основі ГА, напилені на поліровані титанові фольги, пластини кремнію та інші монокристалічні підкладки [1, 81-84].

Перед напиленням зразки проходили процедуру знежирення у спирті. Було проведено попередню підготовку підкладки для очищення пластин титану від різноманітних забруднень органічного та неорганічного характеру. Підготовка зразків до нанесення КФ покриттів проводилась ретельно, так як від повноти проведення очищення залежить міцність зчеплення покриття з підкладкою. Спочатку проводилося різання та видалення задирок титанової підкладки марки VT1-0. Далі, поверхня зразків послідовно шліфувалась абразивними паперами P120, P320, P600, P1200, P2500, P3000 і полірувалась алмазною пастою. Потім вони промивались дистильованою водою на протязі 5-10 хвилин і знежирювались етиловим спиртом. Очищення спиртом проводилось в ультразвуковій ванні на протязі 20 хвилин при температурі 50°C, після чого зразки сушилися при кімнатній температурі. Після виконання вищевказаних процесів здійснювалось безпосереднє напилення матеріалу мішені на матеріал підкладки. Кінцевою операцією напилення було охолодження деталей (витримка у вакуумній камері певний час). Плоскі пластини монокристалічного кремнію розміром 10×10 мм з орієнтацією (100) використовували для дослідження морфології покриттів, СЕМ і ПЕМ.

3.4 Приготування мішені

У практиці передової хірургії та стоматології, ГА використовуються майже у всіх хірургічних операціях з приводу патологій кісткової тканини:

для заповнення кісткових дефектів, що виникли при видаленні пухлини або внаслідок травми, зрощення кісток, відновлення порушеної структури кісткової тканини, відновлення зубної емалі та внутрішньої тканини, відновлення альвеолярного відростка після екстракції зубів, пломбування каналу кореня зуба і т.д. [1, 79-84].

В якості вихідної сировини для приготування мішені використовувалася пастоподібна суспензія синтетичного гідроксиапатиту кальцію ГА з формулою $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ стехіометричного складу ($\text{Ca/P} = 1,67$) з розміром зерен до 50 мкм у суміші з полівініловим спиртом та водою у пропорції 10:1:1.

Суміш поміщалася в титанову форму і піддавалася попередньому пресуванню тиском 70 МПа. Потім проводили відпалювання у вакуумній печі у наступних режимах: граничний тиск у камері 10^{-2} Па, швидкість нагрівання $3\text{ }^\circ\text{C/хв}$, температура відпалу $1100\text{ }^\circ\text{C}$, час витримки при зазначеній температурі 2 години. Після спікання природне охолодження у вакуумі до кімнатної температури. Зовнішній вигляд ГА мішені після спікання наведено на рисунку 3.3.

3.5 Дослідження впливу умов напilenня на властивості покриттів

Відомо, що процес магнетронного розпилення характеризується неоднорідним просторовим розподілом характеристик плазми, щільність та локалізація якої визначається конфігурацією магнітної системи. [82]. Схема геометрії процесу напilenня у вакуумній камері показана в розділі 2, (рис. 2.7).



Рисунок 3.3 – Зовнішній вигляд ГА-мішені у вакуумній камері.

3.5.1 Структурно-фазові особливості покриттів

Якісний фазовий аналіз покриттів проводили шляхом РФА. Ділянки дифракційних спектрів наведено на рисунку 3.4. Встановлено присутність наступних рефлексів ГА з гексагональною кристалічною решіткою: $25,8^\circ$ (002), $31,7^\circ$ (211), $32,2^\circ$ (112), $32,9^\circ$ (300). РФА показав, що фазовий склад покриттів не залежить від умов напilenня та розташування зразків у вакуумній камері. Спостерігається, однак, зміна співвідношень між інтегральними характеристиками дифракційних максимумів (інтенсивність, напівширина, положення центру мас), що відповідають лініям з різними індексами Міллера (hkl).

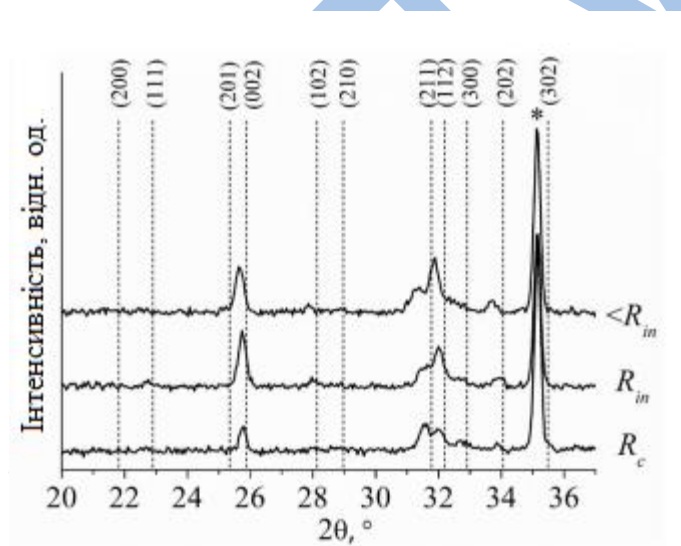


Рисунок 3.4 – Рентгенограми покриттів на основі ГА, осаджених в атмосфері Ar. Вертикальні лінії показують положення ліній ГА, символом (*) – лінія титану. Індеси площин наведені в ромбоєдричній установці. Позначення ($\langle R_{in}$, R_{in} , R_c) відповідають положенню зразків щодо зони ерозії мішені. R_{in} , R_c – внутрішній та центральний радіуси зони ерозії мішені відповідно

Домінування одного або кількох піків на рентгенограмах свідчить про переважну орієнтацію кристалітів покриття. Для покриттів, сформованих в атмосфері Ar найбільша інтенсивність дифракційних ліній покриття, осадженого в центрі підкладкотримача, відповідає відображенню від площин

(002) та (112), що можна охарактеризувати як змішана текстура. Розраховане співвідношення Ca/P склало $1,67 \pm 0,02$. Таким чином, матеріал мішені для розпилення є кристалічним ГА стехіометричного складу.

3.5.2 Морфологічні та структурні особливості покриттів

Дослідження за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) (рисунок 3.5) показують, що поверхня покриття, сформованого на кремнієвій підкладці, однорідна, без видимих дефектів (тріщин, пор та ін.). Відповідно до текстури, що спостерігається, можна виділити три типи морфології покриттів на основі ГА. Для покриттів змішаної текстури та з переважною орієнтацією (002) основними елементами рельєфу є острівці у вигляді куполоподібних зерен (рисунок 3.5, а і 3.5, б).

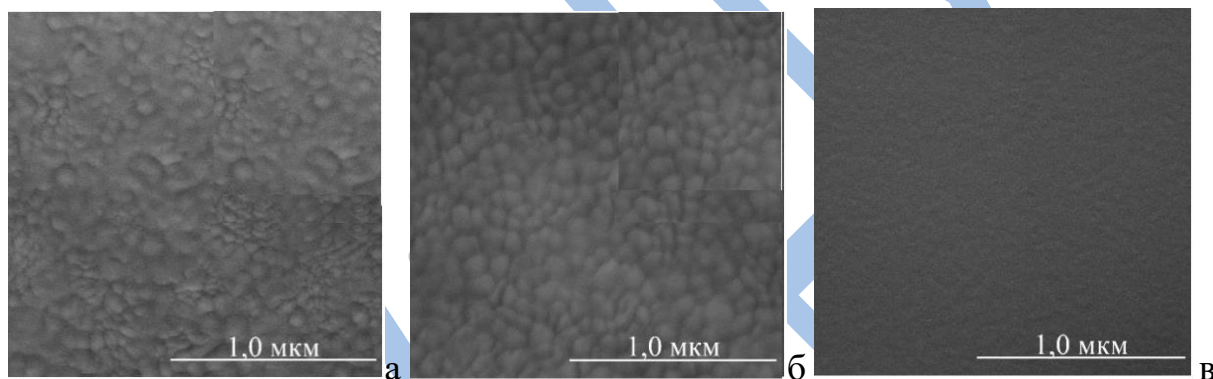


Рисунок 3.5 – SEM зображення морфології та гістограми розподілу зерен за розмірами покриття на основі ГА, що характеризується: а – змішаною текстурою, б – переважною орієнтацією текстури (002) та в – текстурою (300). Умови напилення: потужність ВЧ-розряду – 500 Вт, тиск – 0,4 Па

Відмінною рисою морфології покриттів є різна величина дисперсії розподілу зерен за розмірами. У першому випадку спостерігається розкид в розмірах структурних елементів покриття при середньому розмірі зерна (100 ± 40) нм. У разі текстурованих у напрямку (002) покриттів відзначається формування однакових форм зерен, середній розмір яких (120 ± 40) нм. Покриття, текстуровані в напрямку (300), мають однорідну гладку поверхню.

Морфологія КФ покриттів безпосередньо пов'язана з механізмом їхнього зростання. Таким чином, перехід від змішаної текстури до орієнтації (002) супроводжується зменшенням дисперсії розмірів структурних елементів поверхні покриття, удосконаленням їх одноосної структури, що відповідає літературі [63].

На рисунку 3.6 представлені зображення структури поперечного перерізу КФ покриттів, сформованих в атмосфері Ar.

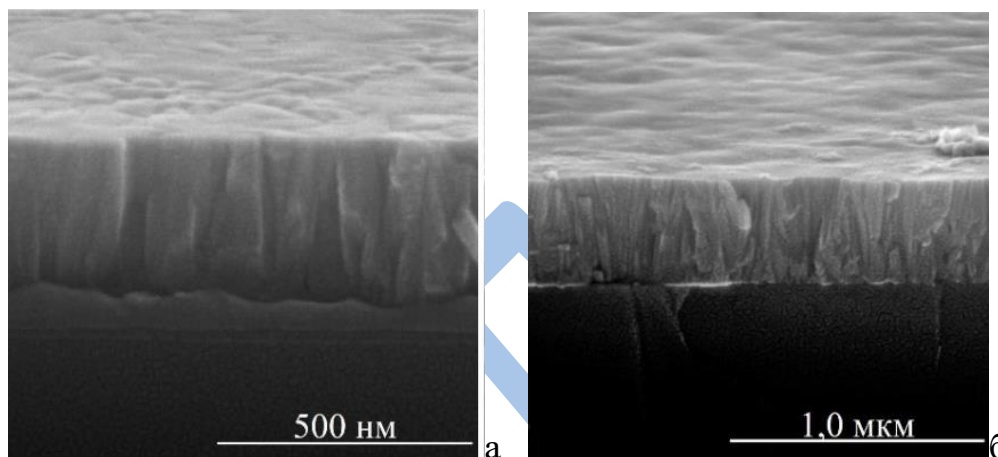


Рисунок 3.6 – СЕМ-зображення поперечного сколу покриття, що характеризується переважною орієнтацією текстури (002) (а) і (300) (б).

Умови напилення: потужність ВЧ-розряду – 500 Вт, тиск – 0,4 Па

Виявлено характерну для магнетронних покриттів стовпчасту структуру. Фізична причина появи такої структури підтверджена авторами роботи [63] і пояснюється технологічною спадковістю при вбудовуванні адсорбційних атомів в активні центри зростання кристалічної фази покриття. У статті [63] стверджується, що формування стовпчастої структури покриттів, осаджених з низькотемпературної плазми, може бути пов'язане з впливом нестабільної локальної швидкості зростання покриття під впливом конкуруючих ефектів самозатінення та поверхневої дифузії. Покриття, сформовані поза зоною ерозії мішені (рис. 3.6, а) характеризуються великими поперечними розмірами стовпців у порівнянні з покриттями, сформованими в області проекції зони ерозії мішені. (рисунок 3.6, б). Ширина блоків становить (110 ± 10) нм і (40 ± 10) нм, відповідно. Крім того, на рисунку 3.6, а

біля межфазної межі з підкладкою проглядається наноструктурна перехідна зона. Відсутність перехідної області в даному випадку пояснюється тим, що при енергетичному впливі бомбардуючих іонів в зоні ерозії мішені реалізуються умови, за яких енергія атомів достатня, щоб дифундувати по поверхні підкладки і формувати на початковій стадії зародження покриття впорядковані структури. Необхідно зазначити, що дослідження поперечних сколів покриттів за допомогою СЕМ дає топографічну інформацію, тому характер стовпчастої мікроструктури може залежати від зламу. ПЕМ дає більш повну інформацію.

На рисунку 3.7 наведено ПЕМ-зображення покриття товщиною (430 ± 10) нм. Результати електронно-мікроскопічних досліджень даного зразка виявили мікроструктуру, подібну до мікроструктури покриття, сформованого поза зоною ерозії мішені в атмосфері Ar, що також демонструє текстуру вздовж кристалографічної осі з перпендикулярно до підкладки за результатами РФА.

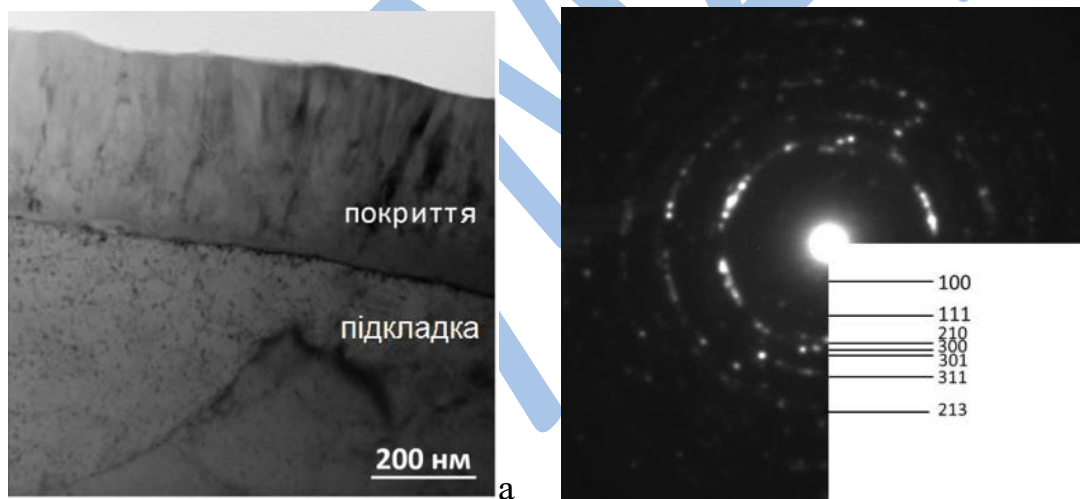


Рисунок 3.7 – ПЕМ зображення поперечного перерізу КФ покриття на основі ГА (а) та мікродифракція покриття (б), сформованого в центрі підкладкоутримувача при розпиленні в атмосфері Ar при потужності ВЧ-розряду - 500 Вт, тиску - 0,4 Па

На зображенні (рисунок 3.7, а) проглядається стовпчата структура зерен із спрямованим зростанням. Поперечний розмір блоків біля

межфазного кордону становить 30-50 нм, на вільній поверхні ширина зерен лежить у діапазоні 50-130 нм. Текстуровані агрегати складаються із субзерен із невеликими розорієнтуваннями, що проявляється у контрасті всередині окремого зерна. Мікродифракція (рисунок 3.7, б) вказує на еволюційний ріст зерен. На мікродифракційній картині (рисунок 3.7, б) присутні рефлекси типу (100), (111), (211), (210), (213), (311). Зі збільшенням товщини покриття мікродифракційна картина набуває вигляду точкової. Міжплощинні відстані, обчислені для рефлексів, що спостерігаються, відповідають гексагональній решітці ГА.

В результаті проведеного електронно-мікроскопічного дослідження отримані наступні дані про особливості кристалічної структури покриттів на основі ГА, осаджених методом ВЧ-магнетронного розпилення при потужності ВЧ-розряду 500 Вт і тиску робочого газу 0,4 Па. Сформовані покриття мають однорідну структуру без тріщин і пір на всіх ділянках. Виражена текстура зростання характерна для всіх типів досліджених покриттів. Покриття всіх типів мають монофазний склад ГА.

Покриття, сформовані в експериментах з розпиленням мішені з ГА в атмосферах Ar, для яких проявляється переважна орієнтація напрямку (002) кристалічної решітки ГА перпендикулярно поверхні покриттів, характеризуються стовпчастою структурою зі збільшенням поперечних розмірів блоків по товщині покриття. В умовах нанесення покриття в атмосфері Ar та при локалізації підкладки в центрі підкладкотримача формується покриття змішаної текстури (002) + (112). На ПЕМ зображеннях поперечної структури покриття цієї групи виявлено текстуровані блоки зі значною дисперсією розмірів зерен у поперечному перерізі.

Для всіх досліджених типів покриттів на ПЕМ зображення видно прямолінійні і криволінійні межі кристалів, які відповідають довільним орієнтаціям сусідніх блоків. Загальною особливістю є формування нанорозмірної субзеренної структури в межах кожного стовпчастого кристаліту, а наявність екстинційних контурів демонструє

високонпружений стан матеріалу покриттів. Складний хімічний склад ГА і низька рухливість атомів, що конденсуються, в початковий момент зростання покриттів призводять до формування квазіаморфної структури перехідного шару на межі розділу «покриття – підкладка». Цей факт вказує на те, що в атмосфері Ar реалізуються умови зростання, при яких зародкутворення кристалічної фази відбувається на більш ранній стадії. Таким чином, за сукупністю отриманих результатів можна зробити висновок, що ефект плазми при ВЧ-магнетронному розпиленні проявляється в ініціюванні зміни мікроструктури та текстури покриття на основі ГА.

3.5.3 АСМ-топографія поверхні покриттів

В процесі виконання вимірів топографії поверхні КФ покриттів було використано метод АСМ, який являється коректним методом при визначенні рельєфу поверхні з розширенням від десятків ангстем аж до атомарного.

На представленому АСМ зображенні (рис. 3.8) показано топографію поверхні покриттів, отриманих за допомогою плазми 300 (а) і 500 Вт(б).

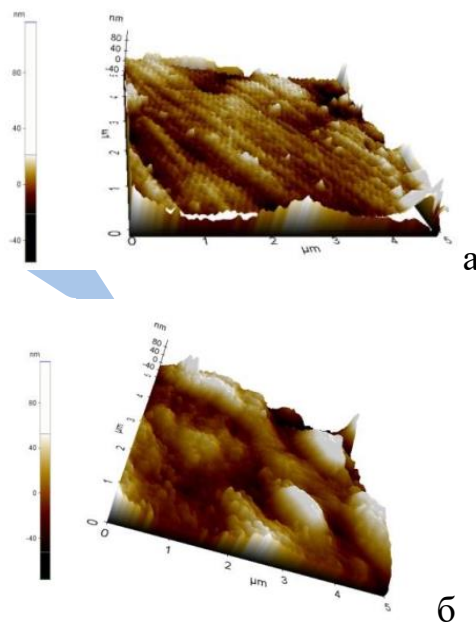


Рисунок 3.8 – Топографія поверхні КФ покриттів, сформованих на титановій підкладці при дослідженні методом АСМ при розряді - 300 Вт (а) і - 500 Вт (б)

Метод АСМ можна ефективно використовувати при вивченні рельєфу поверхні КФ покриттів.

3.6 Механічні властивості покриттів

Механічні характеристики визначають механізми взаємодії покриття з навколишніми біологічними тканинами. Біомеханічна сумісність реалізується у разі, коли покриття на імплантаті для остеосинтезу еластичне і має здатність гасити навантаження, що прикладаються, не руйнуватися при моделюванні імплантату. Ці аспекти важливі для попередження руйнування, як імплантату, так і біологічної тканини, що його оточує [3, 72].

Для дослідження механічних характеристик ВЧ магнетронних КФ покриттів використовувався метод динамічного наноіндентування, який одночасно дозволяє визначати нанотвердість і модуль пружності Юнга. Досліджувалися КФ покриття на титані (BT1-0) та нержавіючій сталі (12X18H10T). Значення нанотвердості H та модуля Юнга E , усереднені за 10 вимірами, представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Нанотвердість, модуль пружності та пружне відновлення зразків при навантаженні на індентор $1 \div 5$ мН

| Зразок | Нанотвердість H , ГПа | Модуль пружності E , ГПа |
|--|----------------------------|-------------------------------|
| Титан BT1-0 | 2,4 | 122 |
| Нержавіюча сталь 12X18H10T | 3,2 | 203 |
| КФ покриття (товщина 1,6-0,1 мкм), сформоване в Ar | | |
| BT1-0 с ГА покриттям | 11,2 | 136 |
| 12X18H10T с ГА покриттям | 11,5 | 147 |
| КФ покриття (товщина 1,6-0,1 мкм), сформоване в O ₂ | | |
| BT1-0 с ГА покриттям | 8,4 | 102 |
| 12X18H10T с ГА покриттям | 8,7 | 118 |

Аналізуючи таблицю 3.1, можна відзначити наступне:

– КФ ВЧ магнетронні покриття (товщиною 1,6-0,1 мкм), сформовані в одному режимі на різних металевих підкладках, мають однакову твердість та модуль Юнга в межах похибки вимірювань, що свідчить про можливість нанесення однотипних ГА покриттів зазначеним методом на будь-які металеві імплантати;

– КФ покриття, сформовані ВЧ магнетронним напиленням в атмосфері аргону, мають твердість і модуль Юнга вище (в середньому на 20 ÷ 25%) ніж у покриттів, сформованих у кисні.

Значення твердості та модуля Юнга КФ ВЧ магнетронних покриттів узгоджуються з відомими у літературі даними для аналогічного типу покриттів [3,72]. Низький модуль пружності отриманих КФ покриттів сприятливий з точки зору зменшення напруги між покриттям та імплантатом, що також призводить до того, що кістка легше витримує функціональні навантаження, при цьому відбувається стимуляція росту кісткової тканини. Комбінація високої твердості та пружного відновлення характеризує КФ покриття, отримані ВЧ магнетронним розпиленням, як твердий і водночас еластичний матеріал, що є сприятливим фактором для імплантатів, що працюють під навантаженням.

3.7 Адгезійні властивості кальцієво-фосфатних покриттів

Адгезійна міцність покриттів до металевої поверхні імплантату є одним з найважливіших параметрів біопокриттів. Це визначальний фактор, від якого залежить довговічність імплантату та ефективність лікування загалом. Адгезія КФ покриттів, нанесених на поліровану нержавіючу сталь 12X18H10T, вимірювалася методом склерометрії (скретч-тест). Товщина КФ покриттів, що наносяться у різних атмосферах, становила величину 1,6-0,1 мкм. На рисунку 3.9 – 3.10 наведено типові діаграми, що ілюструють зміну параметрів, за якими визначається величина адгезійної міцності, та фотографії покриттів у зонах руйнування.

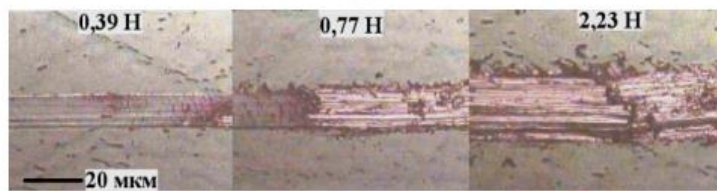
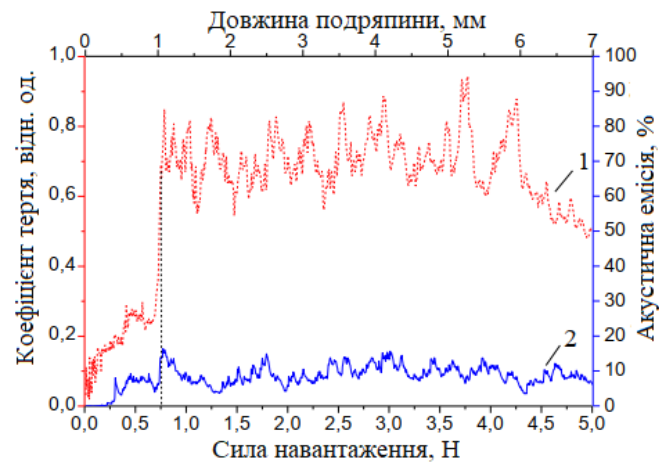


Рисунок 3.9 – Зміна коефіцієнта тертя (крива 1) та оптичні фотографії поверхні (при позначених навантаженнях на індентор) при збільшенні прикладеного навантаження в процесі скретч-тестування для КФ покриттів, сформованих в атмосфері аргону на сталі 12Х18Н10Т

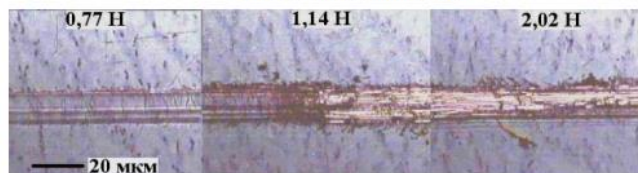
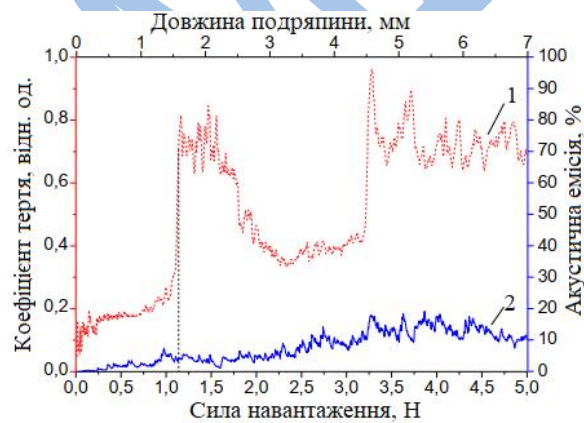


Рисунок 3.10 – Зміна коефіцієнта тертя (крива 1) та оптичні фотографії поверхні (при позначених навантаженнях на індентор) при збільшенні прикладеного навантаження в процесі скретч-тестування для КФ покриттів, сформованих в атмосфері кисню на сталі 12Х18Н10Т

У зв'язку з тим, що КФ покриття мають більшу твердість, ніж підкладка з нержавіючої сталі, в момент руйнування покриттів відбувалося різке занурення індентора в підкладку, що супроводжувалося різким зростанням коефіцієнта тертя і амплітуди акустичної емісії.

За результатами склерометрії можна відзначити, що величина адгезійної міцності відповідно до медико-технічних вимог:

- 1) Має бути не менше 1 Н.
- 2) Для КФ покриттів, сформованих в атмосфері аргону на нержавіючій сталі, руйнування наставало при 0,77 Н (рис 3.9);
- 3) Для КФ покриттів, сформованих в атмосфері кисню на нержавіючій сталі руйнування наставало при 1,14 Н (рис 3.10).

Висновки

1. Методом ВЧ магнетронного розпилення твердотільної мішені із гідроксиапатиту на металевих підкладках формуються однорідні, суцільні, без видимих дефектів кальцій-фосфатні покриття. Склад робочого газу при формуванні КФ покриттів ВЧ магнетронним напиленням істотно впливає на морфологію та мікροшорсткість покриттів.

2. Покриття, сформовані в експериментах з розпиленням мішені з ГА в атмосферах Ar, для яких проявляється переважна орієнтація напрямку (002) кристалічної решітки ГА перпендикулярно поверхні покриттів, характеризуються стовпчастою структурою. В умовах нанесення покриття в атмосфері Ar та при локалізації підкладки в центрі підкладкотримача формується покриття змішаної текстури (002) + (112). При напиленні в області проекції зони ерозії мішені покриття мають клиновидно-стовпчасту структуру і текстуру (002). На ПЕМ зображеннях поперечної структури покриття цієї групи виявлено текстуровані блоки зі значною дисперсією розмірів зерен у поперечному перерізі.

3. Для всіх досліджених типів покриттів на ПЕМ зображення видно прямолінійні і криволінійні межі кристалів, які відповідають довільним

орієнтаціям сусідніх блоків. Загальною особливістю є формування нанорозмірної субзеренної структури в межах кожного стовпчастого кристаліту, а наявність екстинційних контурів демонструє високонапружений стан матеріалу покриттів. Виявлено закономірності, що визначають кристалографічну орієнтацію та мікроструктурну будову текстурованих покриттів на основі ГА в залежності від відношення іонного та атомного потоків, що досягають підкладки, які дозволяють проводити аналіз впливу просторової неоднорідності плазми та умов напилення на особливості структури покриттів.

4. Складний хімічний склад ГА і низька рухливість атомів, що конденсуються, в початковий момент зростання покриттів призводять до формування квазіаморфної структури перехідного шару на межі розділу «покриття – підкладка». Цей факт вказує на те, що в атмосфері Ar реалізуються умови зростання, при яких зародкутворення кристалічної фази відбувається на більш ранній стадії. Таким чином, за сукупністю отриманих результатів можна зробити висновок, що ефект плазми при ВЧ-магнетронному розпиленні проявляється в ініціюванні зміни мікроструктури та текстури покриття на основі ГА.

5. Необхідний рівень електричного потенціалу покриттів, необхідний для біологічних тканин організму, можна задавати оксидуванням металевих імплантатів та різними режимами височастотного магнетронного напилення. Після оксидування та напилення КФ покриття в атмосфері кисню O_2 поверхня імплантату з нержавіючої сталі набуває негативного заряду, а в атмосфері Ar має позитивний потенціал.

6. При ВЧ магнетронному розпиленні ГА мішені в різних газових атмосферах, за інших незмінних параметрах, формуються КФ покриття близькі по фазовому і хімічному складу наступним сполукам: в атмосфері Ar – розраховане співвідношення Ca/P становило $1,67 \pm 0,02$. Таким чином, матеріал мішені для розпилення є кристалічним ГА стехіометричного складу. Тобто сформуванні методом ВЧ магнетронного напилення КФ покриття

близькі по хімічному, фазовому складу та аспектному співвідношенню Ca/P, характерному гідроксіапатиту.

7. КФ ВЧ магнетронні покриття на окисдованих та неокисдованих зразках нержавіючої сталі 12X18H10T та титану VT1-0, отримані ВЧ магнетронним розпиленням ГАП мішені в різних газових середовищах, характеризуються високими показниками нанотвердості (8,4÷11,9 ГПа) та пружного відновлення (41÷52%), що є сприятливим фактором для імплантатів, що працюють під навантаженням.

8. Попереднє формування оксидного шару на нержавіючій сталі 12X18H10T сприяє збільшенню адгезії КФ покриттів з поверхнею підкладки для всіх режимів напилення за рахунок утворення міцних хімічних зв'язків між КФ та оксидною плівкою, що виникають під впливом високої температури в процесі магнетронного ВЧ напилення. Найбільшу адгезійну міцність мають КФ покриття, сформовані в суміші газів Ar + O₂ на окисдованій нержавіючій сталі, для яких характерні ознаки відшарування наступали при навантаженні 3,5 Н.

9. На трибологічні властивості КФ покриттів істотно впливає матеріал підкладки та режим формування покриттів. Мінімальне зношування мають КФ покриття, сформовані в атмосфері Ar на нержавіючій сталі з оксидним шаром.

10. КФ покриття товщиною не більше 1,6 мкм, напилені на металеві матеріали мають високу тріщиностійкість, незалежно від режиму їх формування.

11. Найбільшою мірою медико-технічним вимогам, що пред'являються до покриттів металевих імплантатів для хірургії, за фізико-хімічними, механічними та трибологічними характеристиками, задовольняє ВЧ магнетронне КФ покриття, сформоване в атмосфері аргону при сумарному парціальному тиску на гідроксіапатитовій мішені 20 Вт/см².

РОЗДІЛ 4

ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

4.1 Оцінка комерційного потенціалу та перспективності проведення наукового дослідження з позиції ресурсоефективності та ресурсозбереження

4.1.1 Потенційні споживачі результатів дослідження

Представлена робота присвячена виробництву гідроксиапатитових мішеней та подальшому дослідженню отриманих з їх допомогою на установці ВЧ-магнетронного розпилення ВУП-5М кальцієво-фосфатних покриттів на підкладках титанових сплавів. Отримані покриття можуть бути використані в широкому спектрі медичного матеріалознавства: травматології, ортопедії, дентальної імплантології.

В даний час відомо, що тривалість життя у розвинених країнах збільшується, що говорить про старіння населення загалом. Однією з найпоширеніших операцій людей похилого віку являється ендопротезування колінного або кульшового суглоба [21].

У зв'язку з вищесказаним, потенційними споживачами є комерційні та державні організації, а також фізичні особи. До комерційних та державних організацій можна віднести всі підприємства, які так чи інакше пов'язані зі стоматологією, щелепно-лицьовою хірургією та ендопротезуванням. Якщо говорити про фізичних осіб, важливим критерієм сегменту ринку буде вік. Таким чином, фізичні особи, на яких буде орієнтований продукт, це населення похилого віку.

4.1.2 Аналіз конкурентних технічних рішень з позиції ресурсоефективності та ресурсозбереження

Аналіз конкурентних технічних рішень з позиції ресурсоефективності та ресурсозбереження дозволяє провести оцінку порівняльної ефективності наукової розробки та визначити напрями для її майбутнього підвищення [85].

Аналіз конкурентних технічних рішень визначається за формулою [85]:

$$K = \sum B_i \cdot B_i \quad (4.1)$$

де K – конкурентоспроможність наукової розробки чи конкурента;

B_i – вага показника (у частках одиниці);

B_i – бал 1-го показника.

Аналіз запропонованих конкурентних рішень проводився за допомогою оціночної картки, представленої в таблиці 4.1. Детальний аналіз конструктивного виконання необхідний, тому що кожен тип конструктивного виконання має свої переваги та недоліки. В якості розробки K_f був обраний метод магнетронного розпилення, а конкуруючими технологіями на ринку: метод мікродугового оксидування (B_1) та метод плазмового напилення (B_2). Експертна оцінка проводиться за технічними характеристиками та економічними показниками за 5 бальною шкалою, де 1 – найнижча оцінка, а 5 – найсильніша. Загальна вага всіх показників у сумі має становити 1 [85].

Таблиця 4.1

Оціночна картка для порівняння конкурентних технічних рішень (розробок)

| Критерії оцінки | Вага критерію | Бали | | | Конкуренто – спроможність | | |
|--|---------------|-------|----------|----------|---------------------------|----------|----------|
| | | B_f | B_{k1} | B_{k2} | K_f | K_{k1} | K_{k2} |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Технічні критерії оцінки ресурсоефективності | | | | | | | |
| Швидкість осадження покриттів | 0,09 | 3 | 5 | 4 | 0,27 | 0,45 | 0,36 |
| Одержувана адгезійна міцність | 0,14 | 5 | 3 | 3 | 0,7 | 0,42 | 0,42 |
| Контроль морфології та структури одержуваного покриття | 0,15 | 5 | 2 | 3 | 0,75 | 0,3 | 0,45 |
| Енергоекономічність | 0,07 | 2 | 3 | 2 | 0,14 | 0,21 | 0,14 |
| Надійність | 0,1 | 4 | 3 | 3 | 0,4 | 0,3 | 0,3 |
| Рівень шуму | 0,02 | 3 | 4 | 3 | 0,06 | 0,08 | 0,06 |
| Безпечність | 0,09 | 3 | 5 | 4 | 0,27 | 0,45 | 0,36 |
| Простота експлуатації та ремонтпридатність | 0,08 | 3 | 3 | 3 | 0,24 | 0,24 | 0,24 |

Продовження таблиці 4.1

| Економічні критерії оцінки ефективності | | | | | | | |
|---|------|---|---|---|------|------|------|
| Ціна | 0,13 | 2 | 4 | 3 | 0,26 | 0,52 | 0,39 |
| Передбачуваний термін експлуатації | 0,07 | 3 | 3 | 3 | 0,21 | 0,21 | 0,21 |
| Витрати на ремонт | 0,06 | 2 | 3 | 2 | 0,12 | 0,18 | 0,12 |
| Всього | 1 | | | | 3,42 | 3,36 | 3,05 |

Таким чином, конкурентоспроможність наукової розробки склала 3,42, у той час як у конкурентів 3,36 та 3,18 відповідно. Проведений аналіз конкурентних технічних рішень показав, що метод ВЧ-магнетронного розпилення мішеней є найбільш доцільним, вигідним і ефективним конкурентоспроможним методом.

4.2 Бюджет наукового дослідження

При плануванні бюджету наукового дослідження має бути забезпечене повне та достовірне відображення всіх видів запланованих витрат, необхідні для його виконання.

4.2.1 Розрахунок матеріальних витрат наукового дослідження

До цієї статті включаються витрати на придбання всіх видів матеріалів, комплектуючих виробів та напівфабрикатів, необхідних для виконання робіт на цю тему. Кількість потрібних матеріальних цінностей визначається за нормами витрат [86].

Розрахунок вартості матеріальних витрат проводиться згідно чинним прейскурантам чи договірними цінами. У вартість матеріальних витрат включають транспортно-заготівельні витрати (3-5% від ціни). До цієї статті включаються витрати на оформлення документації (канцелярське приладдя, тиражування матеріалів) [86]. Результати за цією статтею заносяться до таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Матеріальні витрати

| Найменування | Одиниця виміру | Кількість | Ціна за од., грн. | Витрати на матеріали (В _м), грн. |
|--|--|-----------|-------------------|--|
| Підкладки із титанових сплавів | BT1-0,10x10x1 мм ³ | 20 шт. | 847 | 847 |
| Дистильована вода | л | 20 | 6 | 125 |
| Аргон | л | 1л | 41 | 41 |
| Розчинник (бензин) | л | 1л | 37 | 37 |
| Спирт етиловий | л | 1л | 147 | 147 |
| Гідроксиапатит | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | 120г | 369 | 442 |
| ПВС | | 3г | 363 | 1 |
| Всього за матеріали | | | | 1640 |
| Транспортно-заготівельні витрати (3-5 %) | | | | 182 |
| Разом за статтю | | | | 1822 |

4.2.2 Розрахунок витрат на спеціальне обладнання для наукових робіт

До цієї статті включаються всі витрати, пов'язані з придбанням спеціального обладнання (приладів, контрольно-вимірювальної апаратури, стендів, пристроїв та механізмів), необхідного для проведення робіт з конкретної теми (табл. 4.3). Визначення вартості спецобладнання проводиться за діючими прейскурантами, а в ряді випадків за договірною ціною.

Розрахунок амортизації проводиться так [86]:

Норма амортизації:

$$H_A = \frac{1}{n} \quad (4.2)$$

де n – термін корисного використання у кількості років.

Таблиця 4.3

Витрати на спеціальне обладнання

| № | Найменування обладнання | Кількість | Термін корисного використання, років | Ціни одиниці обладнання, грн | Загальна вартість обладнання, грн |
|---------|---------------------------------------|-----------|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | Магнетронна установка | 1 | 10 | 1290000 | 2150 |
| 2 | Просвічувальний електронний мікроскоп | 1 | 10 | 1843000 | 512 |
| 3 | Растровий електронний мікроскоп | 1 | 10 | 1843000 | 512 |
| 4 | Дифрактометр | 1 | 10 | 1475000 | 1639 |
| 5 | Мікротвердомір | 1 | 7 | 184300 | 146 |
| Всього: | | | | | 4959 |

Амортизація [86]:

$$A = \frac{N_A \Pi}{12} m \quad (4.3)$$

де Π – підсумок, тис. грн.; m – час використання, міс.

Таким чином, для магнетронної установки амортизація складатиме:

$$A = \frac{0,1 \cdot 1290000}{12} \cdot \frac{6}{30} = 2150 \text{ грн}$$

Просвічувальний електронний мікроскоп:

$$A = \frac{0,1 \cdot 1843000}{12} \cdot \frac{1}{30} = 512 \text{ грн}$$

Растровий електронний мікроскоп:

$$A = \frac{0,1 \cdot 1843000}{12} \cdot \frac{1}{30} = 512 \text{ грн}$$

Дифрактометр:

$$A = \frac{0,1 \cdot 1475000}{12} \cdot \frac{4}{30} = 1639 \text{ грн}$$

Мікротвердомір:

$$A = \frac{184300}{7 \cdot 12} \cdot \frac{2}{30} = 146 \text{ грн}$$

Сумарні витрати амортизаційних відрахувань:

$$A = 2150 + 512 + 512 + 1638 + 146 = 4959 \text{ грн.}$$

4.2.3 Основна заробітна плата

Далі було розраховано заробітну плату інженера, керівника та студента – молодшого наукового співробітника (м.н.с.). Крім цього, розраховувалися витрати на заробітну плату, що визначаються трудомісткістю проекту та чинною системою окладу [87].

Основна заробітна плата $Z_{\text{осн}}$ одного працівника розраховується за наступною формулою [86-87]:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p \quad (4.4)$$

де $Z_{\text{дн}}$ – середньоденна заробітна плата, грн.; T_p – тривалість робіт, що виконуються працівником, роб. дн.

Середньоденна заробітна плата розраховується за формулою [86-87]:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d} \quad (4.5)$$

де Z_m – посадовий оклад працівника за місяць; F_d – дійсний річний фонд робочого часу виконавців, роб. дн. (табл. 4.4); M – кількість місяців роботи без відпустки – 11,2 місяців, 5-денна неділя.

Місячний посадовий оклад працівника [86-87]:

$$Z_m = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_d) \cdot k_p \quad (4.6)$$

де $Z_{\text{тс}}$ – заробітна плата за тарифною ставкою, грн;

$k_{\text{пр}}$ – преміальний коефіцієнт, що дорівнює 0,3 (тобто 30% от $Z_{\text{тс}}$);

k_d – коефіцієнт доплат та надбавок становить приблизно 0,2 – 0,5 (у НДІ та на промислових підприємствах – за розширення сфер обслуговування, за професійну майстерність, за шкідливі умови: 15-20 % від $Z_{\text{тс}}$);

k_p – районний коефіцієнт, що дорівнює 1,3.

Таблиця 4.4

Баланс робочого часу

| Показники робочого часу | Керівник | Інженер | МНС |
|-----------------------------------|----------|---------|-----|
| Календарне число днів | 365 | 365 | 365 |
| Кількість неробочих днів | | | |
| – вихідні дні | 104 | 104 | 104 |
| – святкові дні | 14 | 14 | 14 |
| Втрати робочого часу | | | |
| – відпустка | 56 | 24 | 24 |
| – невиходи через хворобу | 5 | 5 | 5 |
| Дійсний річний фонд робочого часу | 187 | 219 | 219 |

Основна заробітна плата, розрахована на весь період робіт представлена у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5

Розрахунок основної заробітної плати

| Виконавці | $Z_{тс}$, грн | $k_{пр}$ | $k_{д}$ | $k_{р}$ | $Z_{м}$, грн | $Z_{дн}$, грн | $T_{р}$, роб.дн. | $Z_{осн}$, грн |
|-----------|-------------------|----------|---------|---------|------------------|-------------------|----------------------|-----------------|
| Керівник | 13270 | 0,3 | 0,3 | 1,3 | 27602 | 1653 | 14 | 23142 |
| Інженер | 10140 | 0,3 | 0,3 | 1,3 | 21090 | 1078 | 35 | 37730 |
| МНС | 5700 | 0,3 | 0,2 | 1,3 | 11115 | 569 | 101 | 57469 |
| Всього: | | | | | | | | 118341 |

4.2.4 Додаткова заробітна плата

Додаткова заробітна плата розраховується виходячи з 10-15 % від основної заробітної плати, працівників, які безпосередньо беруть участь у виконанні теми [86-87].

Таким чином, сума основної заробітної плати учасників проекту та додаткової складатиме статтю витрат видатків на зарплату (табл. 4.6).

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{дод}} \quad (4.7)$$

де $Z_{\text{осн}}$ – основна заробітна плата, грн., $Z_{\text{дод}}$ – додаткова заробітна плата, що розраховується за наступною формулою [86-87]:

$$Z_{\text{дод}} = Z_{\text{осн}} \cdot k_{\text{дод}} \quad (4.8)$$

де $k_{\text{дод}}$ – коефіцієнт додаткової заробітної плати (на стадії проектування приймаємо його рівним 0,15).

Таблиця 4.6

Заробітна плата виконавців НТІ

| Виконавець | Керівник | Інженер | МНС |
|---------------------------|----------|---------|----------|
| Основна зарплатня, грн. | 23142 | 37730 | 57469 |
| Додаткова зарплатня, грн. | 3471,3 | 5659,5 | 8620,35 |
| Сумарна зарплата, грн. | 26613,3 | 43389,5 | 66089,35 |
| Всього за статтею, грн | 136092,2 | | |

4.2.5 Відрахування до позабюджетних фондів (страхові відрахування)

Відрахування до позабюджетних фондів (таблиця 4.7) визначається за формулою [86-87]:

$$Z_{\text{позаб}} = (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{дод}}) \cdot k_{\text{позаб}}$$

де $k_{\text{позаб}}$ – коефіцієнт відрахувань на сплату до позабюджетних фондів (пенсійний фонд, соціальне страхування і т.п.). Загальна ставка внесків становить 2021 року порядку 20% [86-87].

Таблиця 4.7

Відрахування до позабюджетних фондів

| Виконавець | Сумарна зарплата, грн | Відрахування до позабюджетних фондів |
|------------|-----------------------|--------------------------------------|
| Керівник | 26613,3 | 7984 |
| Інженер | 43389,5 | 13017 |
| МНС | 66089,35 | 19827 |
| Всього: | 40828 | |

4.2.6 Накладні витрати

Накладні витрати враховують інші витрати організації, що не потрапили до попередніх статей витрат: друк та ксерокопіювання матеріалів дослідження, оплата послуг зв'язку, електроенергії, поштові витрати, розмноження матеріалів [86-87].

Величина накладних витрат визначалася за формулою [86-87]:

$$Z_{\text{накл}} = \text{сума статей} \cdot k_{\text{нв}} \quad (4.8)$$

де $k_{\text{нв}}$ – коефіцієнт, що враховує накладні витрати, 16 %.

$Z_{\text{накл}}$ склали 23703 грн.

4.2.7 Формування бюджету витрат науково-дослідного проекту

На підставі отриманих даних за окремими статтями витрат складено калькуляцію планової собівартості отримання «Кальцієво-фосфатних покриттів методом ВЧ-магнетронного розпилення», наведену в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8

Групування витрат за статтями

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Сировина, матеріали | 1822 |
| Спеціальне обладнання | 4959 |
| Загальна заробітна плата | 136092,2 |
| Відрахування на соціальні потреби | 40828 |
| Разом без накладних витрат | 183701,2 |
| Накладні витрати | 23703 |
| Підсумкова бюджетна вартість | 207404,2 |

4.3 Визначення ресурсної (ресурсозберігаючої), фінансової, бюджетної, соціальної та економічної ефективності дослідження

Інтегральний показник фінансової ефективності наукового дослідження одержують під час оцінки бюджету витрат трьох (або більше) варіантів виконання наукового дослідження. Для цього максимальний інтегральний показник реалізації технічної задачі приймається за основу розрахунку (як знаменник), з яким співвідноситься фінансові значення за всіма варіантами виконання [88].

В якості варіантів виконання були обрані найближчі аналоги високочастотного магнетронного розпилення ($\Phi_{p1} = 207404,2$) кальцієво-фосфатних покриттів: мікродугове оксидування ($\Phi_{p2} = 189016$) і плазмове напилення ($\Phi_{p3} = 194820$).

Інтегральний фінансовий показник розробки визначається як [88]:

$$I_{\text{фінр}}^{\text{викі}} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}$$

де $I_{\text{фінр}}^{\text{викі}}$ – інтегральний фінансовий показник розробки;

Φ_{pi} – вартість 1-го варіанта виконання;

Φ_{max} – максимальна вартість виконання науково-дослідного проекту.

$$I_{\text{фінр}}^{\text{вик.1}} = \frac{\Phi_{p1}}{\Phi_{max}} = \frac{207404,2}{207404,2} = 1$$

$$I_{\text{фінр}}^{\text{вик.2}} = \frac{\Phi_{p2}}{\Phi_{max}} = \frac{189016}{207404,2} = 0,75$$

$$I_{\text{фінр}}^{\text{вик.3}} = \frac{\Phi_{p3}}{\Phi_{max}} = \frac{194820}{207404,2} = 0,9$$

Отримана величина інтегрального фінансового показника розробки відображає відповідне чисельне збільшення бюджету витрат розробки в разях (значення більше одиниці) або відповідне чисельне здешевлення вартості розробки в разях (значення менше одиниці, але більше нуля).

Інтегральний показник ресурсоефективності

Оцінка ресурсоефективності проекту визначалася у вигляді розрахунку інтегрального критерію за формулою [88]:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i$$

де I_{pi} – інтегральний показник ресурсоефективності; a_i – коефіцієнт проекту; b_i – бальна оцінка проекту, що встановлюється досвідченим шляхом за обраною шкалою оцінювання.

Порівняльна оцінка параметрів проектів представлена у таблиці 4.9. Бальні оцінки та вагові коефіцієнти розставлялися відповідно до пріоритету характеристик проекту.

Інтегральний показник ефективності варіантів виконання розробки визначається на підставі інтегрального показника ресурсоефективності та інтегрального фінансового показника за формулою [88]:

$$I_{\text{вик.1}} = \frac{I_{\text{рвик.1}}}{I_{\text{вик.1}}^{\text{фін.р}}} = 3,73$$

Порівняння інтегрального показника ефективності варіантів виконання розробки дозволяє визначити порівняльну ефективність проекту та вибрати найбільш доцільний варіант із запропонованих (таблиця 4.10). Порівняльна ефективність проекту ($E_{\text{ср}}$):

$$E_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{вик.1}}}{I_{\text{вик.2}}} = \frac{3,73}{5,7} = 0,65$$

Таблиця 4.9

Порівняльна оцінка характеристик проекту

| Критерії | Ваговий коефіцієнт | ВЧ-магнетронне напилення | Мікродугове оксидування | Плазмове напилення |
|--|--------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------|
| Швидкість осадження покриттів | 0,12 | 3 | 5 | 4 |
| Одержувана адгезійна міцність | 0,17 | 5 | 3 | 3 |
| Контроль морфології та структури одержуваного покриття | 0,18 | 5 | 2 | 3 |
| Енергоекономічність | 0,1 | 2 | 3 | 2 |
| Надійність | 0,13 | 4 | 3 | 3 |
| Рівень шуму | 0,05 | 3 | 4 | 3 |
| Безпека | 0,13 | 3 | 5 | 4 |
| Простота експлуатації та ремонтпридатність | 0,12 | 3 | 3 | 3 |
| Всього: | 1 | 3,73 | 3,37 | 3,15 |

Таблиця 4.10

Зведена таблиця показників оцінки ресурсоефективності

| № п/п | Показники | Вик.1 | Вик.2 | Вик.3 |
|-------|--|-------|-------|-------|
| 1 | Інтегральний фінансовий показник розробки | 1 | 0,59 | 0,71 |
| 2 | Інтегральний показник ресурсоефективності розробки | 3,73 | 3,37 | 3,15 |
| 3 | Інтегральний показник ефективності | 3,73 | 5,7 | 4,4 |
| 4 | Порівняльна ефективність варіантів виконання | 1 | 0,65 | 0,85 |

Результатом проведеного аналізу конкурентних технічних рішень є вибір одного з варіантів наплення кальцієво-фосфатних мішеней, як найкращого та найраціональнішого, порівняно з іншими.

Складено бюджет проектування, що дозволяє оцінити витрати на реалізацію проекту, які становлять 207404,2 грн.

Висновки

В результаті виконання цілей, що були сформульовані на початку розділу можна зробити такі висновки.

Результатом проведеного аналізу конкурентних технічних рішень є вибір одного з варіантів наплення кальцієво-фосфатних мішеней, як найкращого та найраціональнішого, порівняно з іншими.

Складено бюджет проектування, що дозволяє оцінити витрати на реалізацію проекту, які становлять 207404,2 грн.

Конкурентоспроможність наукової розробки склала 3,42, у той час як у конкурентів 3,36 та 3,18 відповідно. Проведений аналіз конкурентних технічних рішень показав, що метод ВЧ-магнетронного розпилення мішеней є найбільш доцільним, вигідним і ефективним конкурентоспроможним методом.

РОЗДІЛ 5

ОХОРОНА ПРАЦІ, ДОВКІЛЛЯ І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Магістерська робота по отриманню гідроксиапатитових мішеней для ВЧ-магнетронного розпилення, використаних з метою отримання кальцієво-фосфатних покриттів на підкладках зі сплавів титану, передбачає проведення роботи з гідравлічним пресом для пресування мішеней, з точильно-шліфувальним верстатом для шліфування мішеней, із високочастотною магнетронною розпилювальною системою з вакуумним обладнанням та газовими балонами.

Розгляд безпеки та гігієни праці при здійсненні робіт з виробництва мішеней та подальшої модифікації поверхні за допомогою дослідно-промислової установки є важливим, оскільки необхідно виключити нещасні випадки та професійні захворювання у виробництві, що забезпечують зниження шкідливих впливів на навколишнє середовище та безпеку у надзвичайних ситуаціях.

5.1 Правові та організаційні питання забезпечення безпеки

5.1.1 Спеціальні правові норми трудового законодавства

До спеціальних правових норм трудового законодавства відносяться режим робочого часу та захист персональних даних. Оскільки шкідливі умови праці не спостерігалися, різні види компенсацій не враховувалися.

Робочий час – час, протягом якого працівник відповідно до правил внутрішнього трудового розпорядку та умов трудового договору повинен виконувати трудові обов'язки, а також інші періоди часу, які відповідно до трудового кодексу та інших законів України відносяться до робочого часу. Відповідно до Трудового кодексу України нормальна тривалість робочого дня не може перевищувати 40 годин на тиждень [89-91].

З метою забезпечення прав і свободи людини і громадянина роботодавець та його представники під час обробки персональних даних

повинні дотримуватися певні вимоги відповідно до Конституцією і законами України. Обробка персональних даних може здійснюватися виключно з метою забезпечення дотримання законів та інших нормативних правових актів, отримання освіти та просування по службі, забезпечення особистої безпеки, контролю кількості та якості виконуваної роботи та забезпечення збереження майна [89-91].

5.1.2 Ергономічні вимоги до робочої зони

Раціональне планування робочого місця передбачає чіткий порядок та сталість розміщення предметів, засобів праці та документації. Те, що потрібно для виконання робіт, як правило, має розташовуватися в зоні легкої досяжності робочого простору, зображеної на рисунку 5.1 [92-93].

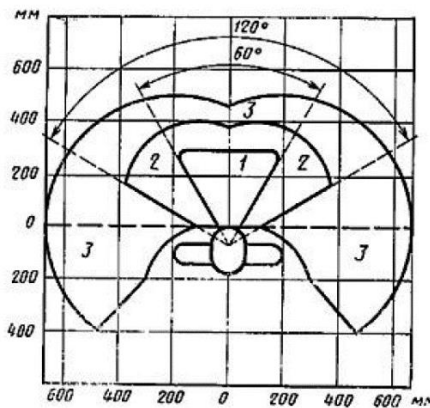


Рисунок 5.1 – Зони досяжності у горизонтальній площині: 1 – зона для розміщення найбільш важливих органів управління (оптимальна зона моторного поля), що часто використовуються; 2 – зона для розміщення органів управління, що часто використовуються (зона легкої досяжності моторного поля); 3 – зона для розміщення рідко використовуваних органів управління (зона досяжності моторного поля)

Частоту виконання операцій приймають: дуже часто – дві та більше операцій на 1 хв; часто – менше двох операцій на 1 хв, але більше двох операцій на 1 год; рідко – не більше двох операцій на 1 год. Дисплей

комп'ютера повинен розташовуватися в зоні 3, а клавіатура – в зоні 1. Наждачний папір і полірувальні тканини для механічної обробки зразків також повинні розташовуватися в зоні 1 [92-93].

Висота робочої поверхні столу рекомендується не більше 680-800 мм. Робочий стіл має бути шириною не менше 700 мм та довжиною не менше 1400 мм. Повинний бути простір для ніг заввишки не менше 600 мм, шириною – не менше 500 мм, глибиною на рівні колін – не менше 450 мм та на рівні витягнутих ніг – не менше 650 мм [93].

Дисплей на робочому місці оператора повинен розташовуватися так, щоб зображення в будь-якій його частині було помітне без необхідності підняти або опустити голову і повинен бути встановлений нижче за рівень очей оператора. Кут спостереження екрана оператором щодо горизонтальної лінії погляду не повинен перевищувати 60° , як показано на рисунку 5.2 [93].

При одноманітній розумовій роботі, що вимагає значної нервової напруги та великого зосередження, рекомендується вибирати неяскраві, малоконтрастні квіткові відтінки, які не розсіюють увагу (малонасичені відтінки холодного зеленого або блакитного кольорів). При роботі, що потребує інтенсивної розумової чи фізичної напруженості, рекомендуються відтінки теплих тонів, що збуджують активність людини [93].

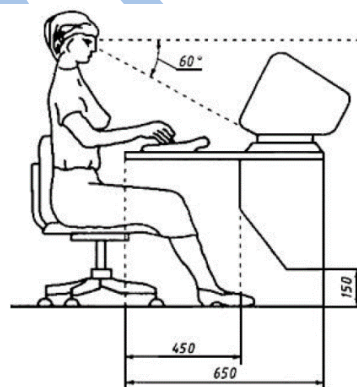


Рисунок 5.2 – Розташування дисплея на столі [93]

5.2 Виробнича безпека

Об'єкт аналізу шкідливих виробничих факторів (ШПФ) та заходів щодо захисту від них – лабораторія наноструктурних біокомпозитів [90-91], де

виробляються мішені на основі гідроксиапатиту для нанесення та дослідження тонкої структури нанорозмірних біосумісних покриттів на підкладці з титанових сплавів.

Виробничі умови на робочому місці характеризуються наявністю шкідливих та небезпечних факторів, які можуть виникати при проведенні досліджень. Відповідно до [90-91] складено перелік небезпечних та шкідливих факторів: відхилення показників мікроклімату, перевищення рівня шуму, недостатня освітленість робочої зони і перевищення нормативів з електромагнітного випромінювання.

5.3 Аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів

5.3.1 Мікроклімат виробничих приміщень

Показники мікроклімату повинні забезпечувати збереження теплового балансу людини з навколишнім середовищем та підтримання оптимального або допустимого теплового стану організму K – показники, що характеризують мікроклімат у виробничих приміщеннях, є [90-93]:

- температура повітря;
- температура поверхонь;
- відносна вологість повітря;
- швидкість руху повітря;
- інтенсивність теплового опромінення.

Відповідно до [89-92] необхідно підтримувати оптимальні параметри клімату (табл. 5.1), що забезпечують найбільшу ймовірність збереження здоров'я та найбільшу продуктивність праці. Оптимальні мікрокліматичні умови встановлені за критеріями оптимального теплового та функціонального стану людини. Вони забезпечують загальне та локальне відчуття теплового комфорту протягом 8-годинної робочої зміни при мінімальній напрузі механізмів терморегуляції, не викликають відхилень у стані здоров'я, створюють передумови для високого рівня працездатності та є кращими на робочих місцях. Роботи, що виконуються, відносяться до 16

категорії робіт з інтенсивністю енерговитрат 121-150 ккал/год (140-174 Вт), що виконуються сидячи, стоячи або пов'язані з ходьбою і супроводжуються деякою фізичною напругою [89-92].

Допустимі величини показників мікроклімату встановлюються у випадках, коли за технологічними вимогами, технічними та економічно обґрунтованими причинами не можуть бути забезпечені оптимальні величини.

Згідно [89-92] температура поверхонь огорожувальних конструкцій (стіни, стеля, підлога), пристроїв, технологічного обладнання та огорожувальних його пристроїв складає в холодний період року 18-25 °С, а в теплий – 19-29 °С.

Таблиця 5.1

Оптимальні та допустимі норми температури, вологості, швидкості руху повітря в робочій зоні [89-92]

| Контрольовані показники | Оптимальні норми для робочого місця | | Допустимі норми для робочого місця | |
|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------|------------------------------------|--------------------------|
| | В холодний період року | В теплий період року | В холодний період року | В теплий період року |
| Температура, °С | 21-23 | 22-24 | 19-24 | 20-28 |
| Відносна вологість, % | 40-60 | 40-60 | не більше 75 | не більше 60 (при 27 °С) |
| Швидкість руху повітря, м/с | не більше 0,1 | не більше 0,1 | не більше 0,2 | не більше 0,3 |

З метою контролю відповідності гігієнічним вимогам необхідно забезпечити вимірювання показників мікроклімату та за допомогою господарських служб інституту підтримувати їх нормативний рівень.

5.3.2 Шум на робочому місці

Допустимий рівень шуму – це рівень, який не викликає у людини

значного занепокоєння та суттєвих змін показників функціонального стану систем та аналізаторів, чутливих до шуму. Ненормативні шуми можуть спричинити розлад органів слуху та зниження їх чутливості, а також погіршення загального стану працюючого [89-92].

При роботі форвакуумного та дифузійного насосів, точильно-шліфувального верстата, а також вентиляції виникає виробничий шум. Вплив шуму на організм людини викликає негативні зміни, насамперед в органах слуху, нервовій та серцево-судинній системах. Відповідно до [92] допустимий рівень шуму при роботі, що вимагає зосередженості, роботі з підвищеними вимогами до процесів спостереження та дистанційного управління виробничими циклами на робочих місцях у приміщеннях лабораторій з шумним обладнанням, становить 75 дБА. Максимальний допустимий рівень звуку постійного шуму на робочих місцях має перевищувати 80 дБА. Фактичний рівень шуму у лабораторії становить 60 дБА.

При значеннях вище за допустимий рівень необхідно передбачити засоби колективного захисту (ЗКЗ) та засоби індивідуального захисту (ЗІЗ). В якості ЗКЗ рекомендується використовувати акустичні екрани, вигородки, об'ємні поглиначі звуку, віброізолюючі опори; як ЗІЗ – спеціальні навушники, вкладиші у вушну раковину, протишумні каски [89-92].

5.3.3 Освітленість робочої зони

Раціональне освітлення забезпечує високу продуктивність трудового процесу та якість робіт, виключає виникнення дефектів зору (спазм акомодатії, хибні короткозорість та далекозорість), травматизм, складовий (через ненормативну освітленість) 30-50% усіх нещасних випадків на виробництві.

Використовуються три види освітлення: природне (від сонця), штучне (від штучних джерел), суміщене. При нестачі природного світла порушуються обмін речовин та резистентність організму, тому використовуються газорозрядні джерела, близькі за спектром до природного

світла.

Джерела штучного освітлення: лампи розжарювання, газорозрядні низького (люмінесцентні) та високого тиску. Існують системи загального освітлення (світильники розподіляються рівномірно за площею освітлення), локалізовані (для освітлення обладнання та робочих місць), місцеві (освітлення робочої поверхні), комбіновані.

У лабораторії застосовується загальна система – освітлення люмінесцентними лампами типу ЛД.

Норми освітленості визначаються основними ознаками зорової роботи: розмір об'єкта, що розрізняється (літери, штрих малюнка і т.д.), коефіцієнт відображення фону, контраст між об'єктом і фоном. На цій основі розроблено вимоги до природного та штучного, поєднаного висвітлення житлових та громадських будівель [91]. Відповідно до них у лабораторії наноструктурних біокомполімерів норматив природного освітлення при бічному освітленні – 1,5 %, він виконується. Норматив загального штучного освітлення (за [91]): 400 лк. Вимірювання робочому місці дали результат: 470 лк.

5.3.4 Електромагнітне випромінювання

Джерелом електромагнітних полів промислової частоти є провідні частини діючих електроустановок, зокрема ПК. Тривалий вплив електромагнітного поля на організм людини може спричинити порушення функціонального стану нервової та серцево-судинної систем. Це виявляється у підвищеній стомлюваності, зниження якості виконання робочих операцій, сильних болів у серці, зміна кров'яного тиску та пульсу.

Відповідно до [91-93] норми допустимих рівнів напруженості електричних полів залежать від часу перебування людини у контрольованій зоні. Час допустимого перебування в робочій зоні в годинах становить: $T = 50/E - 2$, де E – напруга електричного поля. Робота в умовах опромінення електричним полем із напруженістю 20 – 25 кВ/м триває трохи більше 10 хвилин. При напруженості не вище 5 кВ/м присутність людей у робочій зоні

дозволяється протягом 8 годин.

Відповідно до [91] встановлено гранично допустиме напруження електричного поля $E_{пд}$ в діапазоні 0,06-300 МГц і гранично допустиме енергетичне навантаження за робочий день (E , $(В/м)^2$ год).

В таблиці 5.2 наведено гранично допустимі напруженість електричного поля та енергетичне навантаження при даних частотах.

Таблиця 5.2

Гранично допустиме напруження електричного поля та гранично допустиме енергетичне навантаження за робочий день у діапазон частот 0,06–300 МГц

| Частота, МГц | $E_{пд}$, В/м | E , $(В/м)^2$ год |
|--------------|----------------|---------------------|
| 0,06 – 3,0 | 500 | 20000 |
| 3,0 – 30 | 300 | 7000 |
| 30 – 300 | 80 | 800 |

Гранично допустима напруженість магнітного поля в діапазоні частот 0,06 – 3 МГц відповідно [96] повинна становити $H_{пд} = 50$ А/м, гранично допустиме енергетичне навантаження за робочий день 200 А/м².

До основних методів захисту від електромагнітних випромінювань відносяться [91-93]:

- а) раціональне розміщення випромінюючих та опромінюючих об'єктів, що виключає або послаблює вплив випромінювання на персонал;
- б) обмеження місця та часу знаходження працюючих в електромагнітному полі;
- в) захист відстанню, тобто віддалення робочого місця джерела електромагнітних випромінювань. Наприклад, екран монітора ПК повинен знаходитися від очей користувача на оптимальній відстані 60-70 см, але не ближче 50 см;
- г) зменшення потужності джерела випромінювань;
- д) використання поглинаючих або відбиваючих екранів;
- е) застосування засобів індивідуального захисту.

5.4 Організаційні заходи щодо зниження рівнів впливу небезпечних та шкідливих факторів

Для забезпечення безпеки перед початком роботи необхідно правильно надіти спецодяг, підготувати для роботи необхідний інструмент та пристрої, підготувати робочий стіл. Перед роботою обов'язково перевірити відсутність зовнішніх пошкоджень електрообладнання, наявність та справність контрольних, вимірювальних та сигнальних приладів, комп'ютера, тумблерів, перемикачів тощо. Також необхідно перевірити наявність та справність заземлення установки, стан та кріплення сполучних шлангів. Якщо виявлено будь-яку несправність, проводити ремонт самостійно забороняється, необхідно доповісти керівнику лабораторії. Налагодження приладу та його ремонт здійснюється лише фахівцями. При роботі з точно-шліфувальним верстатом обов'язково одягнути щільні бавовняні рукавички, щоб уникнути порізів [93].

У конструкції магнетронної розпилювальної системи, використаної при проведенні досліджень у рамках дипломної роботи, передбачені та застосовані захисні конструктивні елементи – заземлений захисний екран, підключення електроживлення через ВЧ-роз'єм, які виключають випадковий контакт обслуговуючого персоналу з внутрішнім ВЧ-електродом, що знаходиться під потенціалом щодо землі. Будь-який доступ до даного електрода можливий лише після від'єднання кабелю ВЧ-роз'єму. Контакт з струмоведучими частинами магнетронно-розпилювальної системи, що знаходяться під потенціалом щодо землі, можливий лише зсередини вакуумної камери, тому повний захист електробезпеки при роботі з даним пристроєм повинен бути забезпечений у спеціальному технологічному обладнанні, де передбачається експлуатувати даний пристрій [93].

Перед проведенням робіт на установці магнетронного напилення необхідно перевірити цілісність газових балонів, міцність їх закріплення, відсутність витоку газу. Вентиль і різьблення мають бути справними. Манометри редуктора повинні бути перевірені та справні. Редуктор повинен

відповідати газу у балоні [93].

Забороняється приступати до роботи, якщо виявлено несправності будь-якого обладнання, якщо минув термін чергового огляду балона, минув термін перевірки манометра, якщо персонал не пройшов у встановленому порядку навчання та перевірку знань безпеки праці [93].

При виконанні робіт з управління в приміщенні має бути не менше 2-х осіб. На установці наплення виконуються ті роботи, які передбачені технологічною картою. Під час роботи, щоб уникнути термоопіків, робочу камеру необхідно відкривати після досягнення температури підковпачного пристрою не вище 60 °С, а завантаження та вивантаження зразків проводити в бавовняних рукавичках. Після закінчення роботи вимкнути установку згідно з інструкцією з експлуатації та переконатися, що закриті всі вентиля та клапани газових балонів [93].

Етиловий спирт та бензин для видалення забруднень на поверхні зразків після механічної обробки, зберігати у закритих тарах з написами "Спирт" та "Бензин" відповідно [93].

Після завершення робіт необхідно відключити установки, насоси від електромережі, прибрати робоче місце, вимкнути комп'ютери. Повідомити майстра про помічені відхилення в роботі обладнання [93].

5.5 Екологічна безпека

Робота з гідроксиапатитовими мішенями та зразками зі сплавів титану в лабораторії пов'язана з утворенням та виділенням газоподібних, рідких та твердих відходів, що впливають на атмосферу, гідросферу та літосферу.

До газоподібних відходів, що забруднюють атмосферу приміщення, відносяться природні виділення – вуглекислий газ, пари води, леткі органічні сполуки ЛОС (альдегіди, кетони), пари спирту та бензину, за допомогою яких відбувається відмивання титанових зразків після шліфування та полірування, а також побутовий пил. Перед викидом, повітря приміщень піддається обов'язковому очищенню у фільтровентиляційних системах, що

запобігає забруднення атмосфери.

До рідких відходів відносяться відходи, що утворюються в процесі відмивання зразків в органічних та неорганічних розчинниках (спирт, бензин), у процесі вологого прибирання приміщення лабораторії при користуванні водогоном. Дані відходи скидаються у міську каналізацію і далі надходять у системи централізованої очистки на міських очисних спорудах [94].

При поводженні з твердими відходами такими, як відходи паперу (у тому числі фільтрувального для сушіння зразків); відпрацьовані спеціальні тканини для протирання використаного посуду та пробірок; порожні пластикової тари з-під бензину та пластикових пакетів, у яких зберігалися вихідні порошки для виготовлення мішеней; відпрацьовані люмінесцентні лампи; офісна техніка, комплектуючі та запчастини, що втратили в результаті зносу споживчі властивості: побутове сміття після попереднього сортування необхідно скласти в спеціальні контейнери для побутового сміття (потім спеціалізовані служби вивозять сміття на міське сміттєзвалище); офісне обладнання, що втратило споживчі властивості, передати спеціальним службам (підприємствам) для сортування, вторинного використання або складування на міських сміттєвих полігонах [94]. Відпрацьовані люмінесцентні лампи утилізуються відповідно до [94]. Люмінесцентні лампи, що застосовуються для штучного освітлення, є ртутевмісними і відносяться до 1 класу небезпеки. Ртуть люмінесцентних ламп здатна до активної повітряної та водної міграції. Інтоксикація можлива тільки в разі розгерметизації колби, тому основною вимогою екологічної безпеки є збереження цілісності відпрацьованих ламп, що містять ртуть. Відпрацьовані газорозрядні лампи поміщають у захисну упаковку, що запобігає пошкодженню скляної колби, і передають спеціалізованій організації для знешкодження та переробки. У разі бою ртутьвмісних ламп уламки збирають щіткою або скребком в герметичний металевий контейнер з кришкою, що щільно закривається, заповнений розчином – марганцевокислого калію.

Поверхні, забруднені боєм лампи, необхідно обробити розчином марганцевокислого калію і змити водою. Контейнер і його внутрішня поверхня повинні бути виготовлені з неадсорбуючого ртуть матеріалу (вініпласту) [94].

До сфери захисту довкілля та раціонального використання природних ресурсів належить і економія ресурсів, зокрема енергетичних. Реальним внеском тут може стати економія електричної та теплової енергії на території підприємства. По-перше, це покращує економічні показники діяльності підприємства (зменшення витрат на електротеплову енергію). По-друге, економія енергії означає зменшення газу, мазуту, вугілля, що спалюється в топках котлів ТЕС та електроустановок (котелень) промпідприємств міста Томська та області та одночасне зменшення викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря. Незважаючи на те, що здається, що вклад в енергозбереження і на захист атмосферного повітря від забруднення невеликий, масовий рух у цьому напрямку, у тому числі, у побуті, принесе значний ефект [94].

Висновки

У розділі розглянуто правила безпечної роботи при виконанні основних етапів виробництва мішеней, нанесення покриттів за допомогою магнетронної установки, а також їх подальших досліджень. Розглянуто умови роботи з установками, виділено небезпечні та шкідливі виробничі фактори, а також існуючі засоби та методи захисту, описано організаційні та технічні заходи, що проводяться перед початком роботи.

Було визначено та по можливості оцінено соціальну спрямованість магістерської кваліфікаційної роботи, проаналізовано об'єкти дослідження на предмет виявлення основних техносферних небезпек та шкідливостей, оцінено ступінь впливу їх на людину, суспільство та природне середовище, запропоновано методи мінімізації цих впливів та захисту від них, що забезпечують зниження шкідливих впливів і безпека у надзвичайних ситуаціях.

ВИСНОВКИ

1. Методом ВЧ магнетронного розпилення твердотільної мішені із гідроксиапатиту на металевих підкладках формуються однорідні, суцільні, без видимих дефектів кальцій-фосфатні покриття. Склад робочого газу при формуванні КФ покриттів ВЧ магнетронним напиленням істотно впливає на морфологію та мікροшорсткість покриттів.

2. Покриття, сформовані в експериментах з розпиленням мішені з ГА в атмосферах Ar, для яких проявляється переважна орієнтація напрямку (002) кристалічної решітки ГА перпендикулярно поверхні покриттів, характеризуються стовпчастою структурою зі збільшенням поперечних розмірів блоків по товщині покриття. На ПЕМ зображеннях поперечної структури покриття цієї групи виявлено текстуровані блоки зі значною дисперсією розмірів зерен у поперечному перерізі.

3. Для всіх досліджених типів покриттів на ПЕМ зображенні видно прямолінійні і криволінійні межі кристалів, які відповідають довільним орієнтаціям сусідніх блоків. Загальною особливістю є формування нанорозмірної субзеренної структури в межах кожного стовпчастого кристаліту. Виявлено закономірності, що визначають кристалографічну орієнтацію та мікροструктурну будову текстурованих покриттів на основі ГА в залежності від відношення іонного та атомного потоків, що досягають підкладки, які дозволяють проводити аналіз впливу просторової неоднорідності плазми та умов напилення на особливості структури покриттів.

4. При ВЧ магнетронному розпиленні ГА мішені в різних газових атмосферах, за інших незмінних параметрах, формуються КФ покриття близькі по фазовому і хімічному складу наступним сполукам: в атмосфері Ar – розраховане співвідношення Ca/P становило $1,67 \pm 0,02$. Таким чином, матеріал мішені для розпилення є кристалічним ГА стехіометричного складу. Тобто сформуванні методом ВЧ магнетронного напилення КФ покриття

близькі по хімічному, фазовому складу та аспектному співвідношенню Ca/P, характерному гідроксиапатиту.

5. КФ ВЧ-магнетронні покриття на окисдованих та неокисдованих зразках нержавіючої сталі 12X18H10T та титану VT1-0, отримані ВЧ-магнетронним розпиленням ГА мішені в різних газових середовищах, характеризуються високими показниками нанотвердості (8,4÷11,9 ГПа) та пружного відновлення (41÷52%), що є сприятливим фактором для імплантатів, що працюють під навантаженням.

6. Найбільшу адгезійну міцність мають КФ покриття, сформовані в суміші газів Ar + O₂ на окисдованій нержавіючій сталі, для яких характерні ознаки відшарування наступали при навантаженні 3,5 Н.

7. На трибологічні властивості КФ покриттів істотно впливає матеріал підкладки та режим формування покриттів. Мінімальне зношування мають КФ покриття, сформовані в атмосфері Ar на нержавіючій сталі з оксидним шаром.

8. КФ покриття товщиною не більше 1,6 мкм, напилені на металеві матеріали мають високу тріщиностійкість, незалежно від режиму їх формування.

9. Найбільшою мірою медико-технічним вимогам, що пред'являються до покриттів металевих імплантатів для хірургії, за фізико-хімічними, механічними та трибологічними характеристиками, задовольняє ВЧ магнетронне КФ покриття, сформоване в атмосфері аргону при сумарному парціальному тиску на гідроксиапатитовій мішені 20 Вт/см².

10. Було встановлено, що покриття є біосумісними, нетоксичними, на них відзначається покращена адгезія та механічні властивості.

11. В економічній частині зроблено розрахунок собівартості нанесення отриманих покриттів за такими складовими: основна і додаткова заробітна плата робітника, амортизаційні відрахування по обладнанню, витрати на ремонт обладнання, витрати на силову електроенергію, витрати на допоміжні матеріали, витрати на утримання виробничої площі. Складено бюджет

проектування, що дозволяє оцінити витрати на реалізацію проекту, які становлять 207404,2 грн. Проведений аналіз конкурентних технічних рішень показав, що метод ВЧ-магнетронного розпилення мішеней є найбільш доцільним, вигідним і ефективним конкурентоспроможним методом.

12. В роботі розглянута техніка безпеки та охорона праці при напilenні плівок методом магнетронного розпилення на установці ВУП-5М: загальна характеристика процесів; вимоги до охорони праці під час вакуумного напilenня; вимоги охорони праці перед початком роботи; вимоги охорони праці під час роботи; вимоги охорони праці в аварійних ситуаціях та організація контролю за станом навколишнього середовища і засоби з екологізації навколишнього середовища.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ivanova A.A. Fabrication, ultra-structure characterization and in vitro studies of RF magnetron sputter deposited nano-hydroxyapatite thin films for biomedical applications / M.A. Surmeneva, R.A. Surmenev, Y.A. Nikonova, I.I. Selezneva, A.A. Ivanova, V.I. Putlyaev, O. Prymak, M. Epple // *Applied Surface Science*. – 2014. – Т. 317. – С. 172–180.
2. Carradò A. Interface and in bulk residual stress analysis in biomedical systems by non-destructive techniques / A. Carradò, H. Palkowski // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Т. 243. – С. 10–14.
3. Feddes B., Wolke J.G.C., Jansen J., Vredenberg A.M. Radio frequency magnetron sputtering deposition of calcium phosphate coatings: The effect of resputtering on the coating composition // *J. Of Applied Physics*. – 2003. – V. 93. – № 12. – P. 9503–9508.
4. Long J., Sim L., Xu S., Ostrikov K. Reactive PlasmaAided RF Sputtering Deposition of Hydroxyapatite Bioimplant Coatings // *Chem. Vap. Deposition*. – 2007. – V. 13. – № 6–7. – P. 299–306.
5. Dorozhkin S., Epple M. Die biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten // *J. Angew. Chem*. – 2002. – V. 114. – № 17. – P. 3260–3277.
6. Большасов Е. Н., Антонова Л. В., Матвеева В. Г., Новиков В. А., Шестериков Е. В., Богомолова Н. Н., Головкин А. С., Твердохлебов С. И., Барбараш О. Л., Барбараш Л. С. Изменение поверхностных свойств и биосовместимости матриц из поликапролактона, модифицированных плазмой высокочастотного магнетронного разряда // *Биомедицинская химия*. – 2016 - Т. 62 - №. 1. - С. 56-63.
7. Development of a, b-plane-oriented hydroxyapatite ceramics as models for living bones and their cell adhesion behavior / Zhuang Z. [et al.] // *Acta biomaterialia*. – 2013. – Т. 9. – № 5. – С. 6732–6740.

8. Pramanik N, Mohapatra S, Bhargava P, et al. Chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite-poly(ethylene co vinyl alcohol) (EVA) nanocomposite using a phosphonic acid coupling agent for orthopedic applications. *Mater. Sci. Eng. C*. 2009. V. 29. P. 228–236.

9. Chernousova, S. and Epple, M. Bioactive bone substitution materials. *Advanced Biomaterials and devices in Medicine*. 2014. V. 1. P. 74-87.

10. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel–titanium by rf-magnetron-sputtered deposition: composition, structure and micromechanical properties / Pichugin V.F. [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – T. 202. – № 16. – C. 3913–3920.

11. De Sena L.A., de Andrade M.C., Rossi A.M., Soares G.D.A. Hydroxyapatite deposition by electrophoresis on titanium sheets with different surface finishing // *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*. – 2002. – V. 60. – № 1. – P. 1–7.

12. Sun L., Berndt C.C., Gross K.A., Kucuk A. Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasmasprayed Hydroxyapatite coatings // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2001. – V. 58. – № 5. – P. 570–592

13. Nelea V., Morosanu C., Iliescu M., Mihailescu I.N. Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering // *Surface & Coatings Technol.* – 2003. – V. 173. – № 2–3. – P. 315–322.

14. Xu S., Long J., Sim L., Diong C.H., Ostrikov K. RF Plasma Sputtering Deposition of Hydroxyapatite Bioceramics: Synthesis, Performance, and Biocompatibility // *Plasma Proc. Polym.* – 2005. – V. 2. – P. 373–390.

15. Advanced biomaterials for skeletal tissue regeneration: Instructive and smart functions / F. Barrère, T.A. Mahmood, K. de Groot, C.A. van Blitterswijk // *Material Science and Engineering: R: Reports*. – 2008. – T. 59. – C. 38–71.

16. Salinas A.J. Evolution of ceramics with medical applications / A.J. Salinas, M. Vallet-Regi // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2007. – T. 633. – C. 1762–1773.

17. Vallet-Regi M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues / M. ValletRegi, J.M. González-Calbet // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2004. – Т. 32. – № 1. – С. 1–31.

18. Uswatta S. P., Okeke I. U., & Jayasuriya A. C. (2016). Injectable porous nano-hydroxyapatite/chitosan/tripolyphosphate scaffolds with improved compressive strength for bone regeneration. *Materials Science and Engineering: C*, V. 69, P. 505–512.

19. Danilchenko S. N., Kukharenko O. G., Moseke C, et al. Determination of the bone mineral crystallite size and lattice strain from diffraction line broadening. *Cryst. Res. Technol.* 2002. V. 37(11). P. 1234–1240.

20. Данильченко, С. Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения / С.Н. Данильченко // *Вісн. СумДУ, Сер.: Фізика, математика, механіка*. – 2007. – № 2. – С. 33–58.

21. Sukhodub L. B., Sukhodub L. F., Prylutskyu Y. I., Strutynska N. Y., Vovchenko L. L., Soroca V. M., Ritter U. Composite material based on hydroxyapatite and multi-walled carbon nanotubes filled by iron: Preparation, properties and drug release ability. *Materials Science and Engineering: C*. 2018. V. 93. P. 606–614.

22. Gannham A. Bone reconstruction: from bioceramics to tissue engineering // *Exp. Rev. Med. Dev.* 2005. Vol. 2. P. 87–101.

23. Meyer U., Joos U., Mythili J., Stamm T., et al. Ultrastructural characterization of the implant/bone interface of immediately loaded dental implants // *Biomaterials*. 2004. Vol. 25. P. 1959–1967.

24. Nahorny S., Zanin H., Christino V.A., Marciano F.R., Lobo A.O., Silva Soares L.E. Multi-walled carbon nanotubes/graphene oxide hybrid and nanohydroxyapatite composite: A novel coating to prevent dentin erosion. *Mater. Sci. Eng. C*. 2017. V. 79. P. 199-208.

25. Биоматериалы и имплантаты для травматологии и ортопедии / Т.С. Петровская, В.П. Шахов, В.И. Верещагин, В.П. Игнатов. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 307 с.

26. Kim H.W. Improvement of hydroxyapatite sol–gel coating on titanium with ammonium hydroxide addition / H.W. Kim, H.E. Kim, J.C. Knowles // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – Т. 88. – № 1. – С. 154–159.

27. Hydroxyapatite coating by sol–gel on Ti–6Al–4V alloy as drug carrier / E.P. Aves, G.F. Estévez, M.S. Sader, J.C. Sierra, J.C. Yurell, I.N. Bastos, G.D. Soares // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2009. – Т. 20. – № 2. – С. 543–547.

28. Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radio-frequency magnetron sputtering: comparative study / V. Nelea, M. Morosanu, M. Iliescu, I.N. Mihailescu // Applied Surface Science. – 2004. – Т. 228. – № 1. – С. 346–356.

29. MAO-preparation of nanocrystalline hydroxyapatite–titania composite films: Formation stages and effect of the growth time / F. Golestani-Fard, M.R. Bayati, H.R. Zargar, S. Abbasi, H.R. Rezaei // Materials Research Bulletin. – 2011. – Т. 46. – № 12. – С. 2422–2426.

30 Micro-arc oxidation of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys for biomedical applications / H. Cimenoglu, M. Gunyuz, G. Torun Kose, M. Baydogan, F. Uğurlu, C. Sener // Materials Characterization. – 2011. – Т. 62. – № 3. – С. 304–311.

31. Strontium doped hydroxyapatite film formed by micro-arc oxidation / K. Nan, T. Wu, J. Chen, S. Jiang, Y. Huang, G. Pei // Materials Science and Engineering: C. – 2009. – Т. 29. – № 5. – С. 1554–1558.

32. The biocompatibility of hydroxyapatite film deposition on micro-arc oxidation Ti6Al4V alloy / R. Luo, Z. Liu, F. Yan, Y. Kong, Y. Zhang // Applied Surface Science. – 2013. – Т. 266. – С. 57–61.

33. Microstructure and bioactivity of Ca, P and Sr doped TiO₂ coating formed on porous titanium by micro-arc oxidation / Y. Yan, J. Sun, Y. Han, D. Li,

K. Cui // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – T. 205. – № 6. – C. 1702–1713.

34. Kung K.C. Bioactivity and corrosion properties of novel coatings containing strontium by micro-arc oxidation / K.C. Kung, T.M. Lee, T.S. Lui // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – T. 508. – № 2. – C. 384-390.

35. Bone integration capability of a series of strontium-containing hydroxyapatite coatings formed by micro-arc oxidation / J. Yan, J.F. Sun, P.K. Chu, Y. Han, Y.M. Zhang // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2013. – T. 101. – № 9. – C. 2465 – 2480.

36. Characteristics and biological responses of novel coatings containing strontium by micro-arc oxidation / K.C. Kung [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – T. 205. – № 6. – C. 1714–1722.

37. Mavis B. Dip-Coating of Calcium Hydroxyapatite on Titanium Alloy (ti-6ai-4v) and Stainless Steel (316L) Substrates / B. Mavis, A.C. Tas // *MRS Proceedings*. – Cambridge University Press, 1999. – T. 599. – C. 67.

38. Early healing of nanothickness bioceramic coatings on dental implants. An experimental study in dogs / P.G. Coelho, G. Cardaropoli, M. Suzuki, J.E. Lemons // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. – 2009. – T. 88. – № 2. – C. 387–393.

39. Coelho P.G. Physico/chemical characterization and in vivo evaluation of nanothickness bioceramic depositions on alumina-blasted/acid-etched Ti-6Al-4V implant surfaces / P.G. Coelho, J.E. Lemons // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2009. – T. 90. – № 2. – C. 351–361.

40. Effects of calcium phosphate coating to SLA surface implants by the ion-beamassisted deposition method on self-contained coronal defect healing in dogs / H.J. Yoon, J.E. Song, Y.J. Um, G.J. Chae, S.M. Chung, I.S. Lee, U.W. Jung, C.S. Kim, S.H. Choi // *Biomedical Materials*. – 2009. – T. 4. – № 4. – C. 044107.

41. Martin P.M. Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology / P.M. Martin. – William Andrew, 2009.

42. Mattox D.M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing / D.M. Mattox. – William Andrew, 2010.
43. Plasma surface modification of magnesium alloy for biomedical application / J. Yang [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Т. 205. – С. S182–S187.
44. Liakos I., Rizzello L., Bayer I.S., Pompa P.P., Cingolani R., Athanassiou A. Controlled antiseptic release by alginate polymer films and beads. Carbohydrate Polymers. 2013. V. 92. P. 176–183.
45. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review / L. Sun, C.C. Berndt, K.A. Gross, A. Kucuk // Journal of biomedical materials research. – 2001. – Т. 58. – № 5. – С. 570–592.
46. Xu H.H.K., Simon C.G.. Fast setting calcium phosphate-chitosan scaffold: mechanical properties and biocompatibility. Biomaterials. 2005. V. 26. P. 1337–1348.
47. Pawar N.S., Edgar K.J. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. Biomaterials. 2012. V. 33. P. 3279–3305.
48. Greene J.E. Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from ~3000 BC to the early 1900s AD / J.E. Greene // Applied Physics Reviews. – 2014. – Т. 1. – № 4. – С. 041302.
49. Ионно-плазменное осаждение покрытий / П.В. Турбин, В.И. Фареник, А.Ф. Целуйко, Н.Н. Юнаков, А.П. Яцков // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2003. – Т. 4. – С. 37–43.
50. Anders A. Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering / A. Anders // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Т. 205. – С. S1–S9.
51. Тумаркин А.В. Исследование начальных стадий роста сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция методом рассеяния ионов средних энергий / А.В. Тумаркин, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – № 12.

52. Дубровский В.Г. Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур: учебное пособие / В.Г. Дубровский ; под ред. Л.В. Шароной. – 2006.

53. Kramer E. Control of hydroxyapatite nanoparticle morphology using wet synthesis techniques: Reactant addition rate effects / E. Kramer, J. Podurgiel, M. Wei // *J. Mater. Lett.* – 2014. – Vol. 131. – P. 145–147.

54. Балинський М.В. Розробка біополімер-апатитних композитних матеріалів з іммобілізованими в їх структуру іонами металів [Текст]: робота на здобуття кваліфікаційного ступеня бакалавра; спец.: 132 - матеріалознавство / В.В. Кравченко; наук. керівник К.О. Дядюра - Суми: СумДУ, 2020. - 59 с.

55. Hughes J.M. The crystal structure of apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ / J.M. Hughes, J. Rakovan // *Reviews in mineralogy and geochemistry.* – 2002. – Т. 48. – № 1. – С. 1–12.

56. Crystal structure of calcium-deficient carbonated hydroxyapatite. Thermal decomposition / T.I. Ivanova, O.V. Frank-Kamenetskaya, A.B. Kol'tsov, V.L. Ugolkov // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2001. – Т. 160. – № 2. – С. 340–349.

57. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel–titanium by rf-magnetron-sputtered deposition: composition, structure and micromechanical properties / Pichugin V.F. [et al.] // *Surface and Coatings Technology.* – 2008. – Т. 202. – № 16. – С. 3913–3920.

58. Nanoscale analysis of calcium phosphate films obtained by RF magnetron sputtering during the initial stages of deposition / E.O. López [et al.] // *Surface and Coatings Technology.* – 2015. – Т. 279. – С. 16–24.

59. Ozeki K. Influence of the hydrothermal temperature and pH on the crystallinity of a sputtered hydroxyapatite film / K. Ozeki, H. Aoki, T. Masuzawa // *Applied Surface Science.* – 2010. – Т. 256. – № 23. – С. 7027–7031.

60. The influence of the deposition parameters on the properties of an rf-magnetrondeposited nanostructured calcium phosphate coating and a possible

growth mechanism / R.A. Surmenev [et al.] // Surface and coatings technology. – 2011. – T. 205. – № 12. – C. 3600–3606.

61. Effect of the processing parameters on the integrity of calcium phosphate coatings produced by RF-magnetron sputtering / J.A. Toque [et al.] // International Journal of Modern Physics B. – 2009. – T. 23. – № 31. – C. 5811–5818.

62. Wang G. Functional coatings or films for hard-tissue applications / G. Wang, H. Zreiqat // Materials. – 2010. – T. 3. – № 7. – C. 3994–4050.

63. The release of nickel from nickel–titanium (NiTi) is strongly reduced by a submicrometer thin layer of calcium phosphate deposited by rf-magnetron sputtering / R.A. Surmenev [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2010. – T. 21. – № 4. – C. 1233–1239.

64. Surmenev R.A. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication / R.A. Surmenev // Surface and Coatings Technology. – 2012. – T. 206. – № 8. – C. 2035–2056.

65. Effect of crystallinity of calcium phosphate nanoparticles on adhesion, proliferation, and differentiation of bone marrow mesenchymal stem cells / Q. Hu [et al.] // J. Mater. Chem. – 2007. – T. 17. – № 44. – C. 4690–4698.

66. Effect of hydroxyapatite coating crystallinity on dissolution and osseointegration in vivo / W. Xue [et al.] // Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2005. – T. 74. – № 4. – C. 553–561.

67. Roy M. Induction plasma sprayed nano hydroxyapatite coatings on titanium for orthopaedic and dental implants / M. Roy, A. Bandyopadhyay, S. Bose // Surface and Coatings Technology. – 2011. – T. 205. – № 8. – C. 2785–2792.

68. Influence of thermal treatment on the roughness, corrosion resistance and wettability of hydroxyapatite films deposited by RF magnetron sputtering / M. Dinu [et al.] // Key Engineering Materials. – 2014. – T. 587. – C. 297–302.

69. Nanoscale analysis of calcium phosphate films obtained by RF magnetron

sputtering during the initial stages of deposition / E.O. López [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Т. 279. – С. 16–252.

70. Uskoković V. The role of hydroxyl channel in defining selected physicochemical peculiarities exhibited by hydroxyapatite / V. Uskoković // *RSC Advances*. – 2015. – Т. 5. – № 46. – С. 36614–36633.

71. Crystallographic texture in pulsed laser deposited hydroxyapatite bioceramic coatings / H. Kim, R.P. Camata, S. Lee, G.S. Rohrer, A.D. Rollett, Y.K. Vohra // *Acta materialia*. – 2007. – Т. 55. – С. 131–139.

72. Radio frequency magnetron sputtering deposition of calcium phosphate coatings: the effect of resputtering on the coating composition / B. Feddes [et al.] // *Journal of applied physics*. – 2003. – Т. 93. – № 12. – С. 9503–9507.

73. Перерва В.І. Дослідження властивостей і структури зносостійких наноструктурованих покриттів на основі нітридів металів [Текст]: робота на здобуття кваліфікаційного ступеня магістра; спец.: 132 - матеріалознавство / В.І. Перерва; наук. керівник Т.П. Говорун. - Суми: СумДУ, 2019. - 76 с.

74. Фізичні властивості і методи дослідження матеріалів : навч. посіб. / Т. П. Говорун, А. Ф. Будник, В. Б. Юскаєв. – Суми : СумДУ, 2014. – 255 с.

75. Методичні вказівки до лабораторної роботи з теми "Дослідження поверхні матеріалів із використанням сканувального тунельного та атомно-силового мікроскопів" із дисципліни "Фундаментальні основи нанотехнологій" [Текст] : для студ. спец. 132 "Матеріалознавство" усіх форм навчання / Т. П. Говорун, О. П. Гапонова, Х. В. Берладір. – Суми : СумДУ, 2020. – 22 с.

76. White T. J. Structural Derivation and Crystal Chemistry of Apatites / T. J. Webster, D. Zhi Li // *Acta Crystallographica*. – 2003. – Vol. 59. – P. 1 – 16.

77. Zhang L. Nanotechnology and Nanomaterials: promises for improved tissue regeneration / L. Zhang, T. J. Webster // *Nano Today*. – 2009. – No. 4. – P. 66 – 88.

78. Panseri S. Magnetic Hydroxyapatite Bone Substitutes to Enhance Tissue Regeneration: evaluation in vitro using osteoblast-like cells and in vivo a bone

defect / S. Panseri, C. Cunha, C. D'Alessandro et. al. // PLoS ONE. – 2012. – Vol. 7, No. 6. – P. 1 – 8.

79. Біосумісні матеріали на основі гідроксиапатиту та біосумісні полімери : метод. вказ. до виконання практ. роботи для студ. денної форми навчання першого рівня вищої освіти (бакалавр), спец. 163 - Біомедична інженерія, 208 Агроінженерія ; Харків. нац. техн. ун-т сіл. госпва ім. П. Василенка ; уклад.: В. О. Шигимага. – Харків : [б. в.], 2020.– 23 с.

80. Біосумісні матеріали для медичних виробів: навч. посіб. / І.В. Уварова, В.Б Максименко. – К.: КіМ, 2013, 232с.

81. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel–titanium by rf-magnetron-sputtered deposition: composition, structure and micromechanical properties / Pichugin V.F. [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Т. 202. – № 16. – С. 3913–3920.

82. Phase and elemental composition of silicon-containing hydroxyapatite-based coatings fabricated by RF-magnetron sputtering for medical implants / M. Surmeneva, R. Surmenev, M. Chaikina, A. Kachaev, V. Pichugin, M. Epple // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – Т. 4. – С. 227–235.

83. Paital S.R. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: materials, performance factors, and methodologies / S.R. Paital, N.B. Dahotre // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2009. – Т. 66. – № 1. – С. 1–70.

84. The structure of an RF-magnetron sputter-deposited silicate-containing hydroxyapatite-based coating investigated by high-resolution techniques / M.A. Surmeneva, M.V. Chaikina, V.I. Zaikovskiy, V.F. Pichugin, V. Buck, O. Prymak, M. Epple, R.A. Surmenev // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Т. 218. – С. 39–46.

85. Собівартість продукції в промисловості [Електронний ресурс].– Режим доступу до ресурсу:
<http://www.visnuk.com.ua/uk/publication/100003964-chastina-1-sobivartist-produktsiyi-v-promislovosti->

86. Собівартість продукції. Ціна. Прибуток та рентабельність [Електронний ресурс].– Режим доступу до ресурсу: <http://www.ereport.ru/articles/firms/cost.htm>.

87. Гончаренко М.Л. Тимофєєва А.В Оптимізація витрат як фактор підвищення рентабельності виробничого підприємства.- 2016. - №6. – С. 93-97.

88. Прибуток підприємства: його роль, формування, розподіл та використання в умовах сучасної системи оподаткування [Електронний ресурс].– Режим доступу до ресурсу: https://pidru4niki.com/15100827/finansi/pributok_pidpriyemstva_yogo_rol_formuvannya_rozpodil_vikoristannya_umovah_suchasnoyi_sistemi_opodatkuvan_.

89. Основи охорони праці: підручник для студентів вищих навчальних закладів / За ред. д.т.н., проф. М.П. Гандзюка. – К. : Каравела, 2003. – 408 с.

90. Лекція 3. Розділ 2. Охорона праці. Тема 2.1. Вступ. Правові та організаційні основи охорони праці [Електронний ресурс].– Режим доступу до ресурсу: <http://opcb.kpi.ua/wp-content/uploads/2014/08/Binder21.pdf>.

91. Безпека життєдіяльності. Навчальний посібник для студентів вищих закладів освіти України I-IV рівнів акредитації /За ред. Є. П. Желібо і В. М. Пічі. – Київ: Каравела; Львів: Новий Світ-2000, 2001. – 320 с.

92. Пістун І. П. Охорона праці в галузі машинобудування: навчальний посібник / І. П. Пістун, Р. Є. Стець, І. О. Трунова. – Суми : Університетська книга, 2012. – 556 с.

93. Геврик Є.О. Гігієна праці на виробництві: навч. посіб. для студентів вищих навч. Зкладів / Є.О. Геврик, Н.П. Пешко. – К. : Ельга Ніка Центр, 2004. – 276 с.

94. Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища» № 1264-ХІІ від 25.06.1992 р.