

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени «доктора философии» (PhD) по специальности 6D072300-«Техническая физика»

АУБАКИРОВА ДАНАГУЛЬ МАШАНОВНА

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА БИМЕДИЦИНСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДНЫХ ПЛЕНОК ТИТАНА, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям биомедицинских покрытий из оксинитрида титана, полученных методом реактивного магнетронного распыления. В работе представлены результаты исследования влияния соотношения азота и кислорода на структурно-фазовое состояние, физико-механические, трибологические и антибактериальные свойства биосовместимых покрытий. В исследовании данной работы использованы передовые, апробированные экспериментальные методы, проведенные в научных центрах Казахстана, Томска, Украины.

Актуальность темы. В последние годы развитие науки увеличило возможности использования очень тонких покрытий из диоксида и оксинитрида титана, полученных ионно-плазменной технологией, в медицине и многих других областях. Благодаря высокой био- и гемосовместимости этих покрытий с тканями человека, твердости, антикоррозионным свойствам и биологической индифферентности бинарное и трехслойное сочетание этих покрытий, т.е. гетероструктура, весьма пригодно для использования в сердечно-сосудистых имплантатах. Оксид титана дешев и химически стабилен, такое покрытие повышает коррозионную стойкость имплантатов и снижает коагуляцию фибриногенов, а покрытие из оксинитрида титана обеспечивает повышение эндотелиоцитов и антитромбогенные свойства. Кроме того, благодаря высокой фотокаталитической самоочищающей активности оксид титана применяется при фотоиндуцированной очистке воды и воздуха от вредных органических соединений. Что касается результатов исследований, то отметим, что высокой фотоактивностью обладают только покрытия из диоксида титана со структурой анатаза. Для приготовления таких покрытий применяют золь-гель метод, который относится к химическим методам.

Известно, что любой метод имеет свои преимущества и недостатки. Аналогично, этот метод также имеет свои недостатки. При нагревании покрытия до температуры более 600°C оно наносит вред окружающей среде из-за выделения в воздух вредных веществ. Поэтому существуют ограничения по форме и площади покрытия. А преимущества метода реактивного магнетронного распыления, использованного в этом исследовании, очень высоки по сравнению

с другими методами, например, он не наносит вреда окружающей среде, а скорость распыления очень высока. Кроме того, величина смещения отрицательного напряжения и уровень контроля количества рабочих и реактивных газов очень высоки. Характеристики системы магнетронного распыления зависят от структуры и свойств получаемых покрытий, режима нанесения, состава рабочего газа, мощности и величин электрического смещения в пушке. Поскольку эти проблемы уникальны для каждого режима работы системы магнетронного распыления, данное исследование сосредоточено на том, как эти факторы влияют на структуру, фазовые и химические свойства наносимого покрытия. Одним из важных свойств поверхностного слоя покрытия является электрический заряд, регулирующий контакт поверхностного слоя покрытия с окружающей тканью. В настоящее время существует множество проблем повышения износостойкости материалов покрытий. Для повышения износостойкости необходимо повысить твердость материала. Покрытия из оксинитрида и диоксида титана широко изучаются благодаря их высокой твердости, высоким антикоррозионным свойствам, высокой биологической индифферентности и высокой совместимости с тканями человека.

При придании слою отрицательного значения потенциала смещения вместе с осаждением покрытия ионы, выделившиеся из подложки, и положительные ионы рабочего газа, т.е. избыточная энергия ионов, начинают двигаться в сторону подложки. Количество атомов, адсорбированных на поверхности подложки, начинает увеличиваться, что приводит к увеличению их энергии и времени миграции. В результате этого поверхностный слой покрытия разрыхляется, атомы поверхностного слоя и добавленные в него частицы перемешиваются, а переходная зона вблизи покрытия-подложки утолщается. Контролируя отрицательное значение напряжения сдвига, приложенного к подложке, можно регулировать рост слоя покрытия. В связи с этим необходимо провести исследования с целью контроля влияния параметров режима напыления на физико-механические свойства, фазовый и элементный состав и структуру покрытия.

Цель диссертационной работы. Исследование морфологии и структурных особенностей покрытий на основе оксинитрида титана, полученных методом реактивного магнетронного распыления, и изучение физико-механического и трибологического состава покрытий.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

- получение покрытий на основе оксинитрида титана методом магнетронного распыления, нанесенные на поверхность нержавеющей стали, применяемой в медицине;
- исследование электрического потенциала и электрофизической структуры поверхности покрытий оксинитрида титана;
- исследование физико-механической и адгезионной структуры, элементного и фазового состава, структуры, морфологии плотных тонких покрытий оксинитрида титана, нанесенных на стальные подложки;
- исследование взаимосвязи структурных и фазовых характеристик оксинитридных покрытий и условий нанесения;

- исследование молекулярного продукта растворения и динамики покрытия в жидкости, стимулирующей биологическую жидкость организма;
- исследование трибологических характеристик оксинитридных покрытий, полученных методом магнетронного распыления.

Объект исследования. Изменение свойств покрытий в зависимости от содержания кислорода и азота в биомедицинских покрытиях на основе оксинитрида титана.

Предмет исследования. Изменение микроструктуры поверхности и трибомеханических свойств покрытий в зависимости от соотношения активных газов. Кроме того, измерение нанотвердости и модуля упругости покрытий, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления, и определение изменения этих характеристик.

Методы исследования. Диссертационная работа посвящена оптимизации технологии нанесения покрытий на основе оксинитрида титана, полученного методом магнетронного распыления, для биоинженерии кровеносных сосудов. Изучена зависимость структуры и конструкции полученных пленок от режима напыления, в том числе от состава рабочего газа, мощности и величины электрического смещения в подложке. На основе фундаментальных и экспериментальных результатов даны рекомендации по определению оптимального режима напыления покрытий в диапазоне регулируемой биоинертности/биосовместимости по принципу обратной связи. Изучен процесс трибокоррозии покрытий на основе оксинитрида титана в растворах солей и хлоридной среде. На практике полученные результаты могут быть использованы в сердечно-сосудистой хирургии для создания стенки коронарных сосудов. Этот комплексный метод, предложенный молодыми учеными, является инновационным и основан на оригинальных фундаментальных методах, ориентированных на прикладные аспекты.

В диссертационной работе использованы следующие современные физико-химические методы: ИК-спектроскопия, сканирующий электронный микроскоп, атомно-силовой микроскоп, рентгеноструктурный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. При нанесении TiO_2 покрытий методом реактивного магнетронного распыления в микроструктуре поверхности подложки образуются крупные зерна. Введение азота приводит к образованию мелкозернистой уплотненной структуры. Это связано с тем, что в структуре покрытия азот локализуется на низкоиндексных плоскостях, образуя двумерный слой оксида азота, который ограничивает эпитаксиальный рост нанокристаллов TiO_2 .

2. Поверхность оксинитридных покрытий с соотношением $2\text{N}_2/\text{O}_2$, полученных методом реактивного магнетронного распыления, однородная, гладкая и размер частиц существенно меньше (28,3 нм) по сравнению с покрытиями, приготовленными в соотношении 1 и 1,5, что означает увеличение объемной доли рутиловой фазы.

3. С увеличением содержания азота при осаждении увеличивается твердость и упругое восстановление пленок, это предотвращает образование трещин на

поверхности покрытия. Покрытия с соотношением $2\text{N}_2/\text{O}_2$ образуют однородный слой без клеточных ядер в течение 5-дневного роста клеток huMSC, что ингибирует образование тромбов и рестенозов в сосудистых стентах.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

- исследовано влияние количества рабочих и реакционноспособных газов и отрицательного значения напряжения сдвига на элементные и структурные свойства титанооксидного покрытия;
- изучена морфология покрытий на основе оксинитрида титана, полученных методом реактивного магнетронного распыления, связанная с содержанием химически активных газов и отрицательным значением потенциала сдвига в подложке в зависимости от режима осаждения;
- определены структурно-фазовые характеристики покрытий на основе оксинитрида титана и закономерности между условиями нанесения;
- исследовано влияние структурно-фазового состояния покрытия на его физико-механические свойства.

Теоретическая и практическая значимость работы. Имеется множество работ, описывающих скорость коррозии, механику (твердость, модуль упругости, шероховатость), микроструктуру и морфологию оксинитридных покрытий, полученных методом магнетронного распыления. К сожалению, можно сказать, что информация, описывающая трение и износ покрытия, отсутствует. Поэтому одной из задач данного проекта является исследование трибологических характеристик оксинитридного покрытия, полученного методом магнетронного распыления. Результаты, полученные в диссертации, могут быть использованы для трибологических исследований сердечно-сосудистых устройств в области медицинского материаловедения в модельном биологическом состоянии человека.

В Казахстане формирование биопокровов методом магнетронного распыления не получило широкого распространения, а в работах зарубежных ученых не уделяется большого внимания процессам на границе «покрытие-подложка», механизмам роста и свойствам, многокомпонентных покрытий в биологическом использовании, не учтены условия воздействия на поверхностный слой подложки, не учтена молекулярная структура на поверхности магнетронных покрытий из оксинитрида титана, отсутствуют сведения о механизмах реакций. Практически нет теоретической информации о процессах, происходящих на поверхности покрытия и в плазме магнетронного разряда, позволяющих прогнозировать химический состав и свойства тонких биосовместимых покрытий. Информация, полученная в ходе реализации проекта, способствует развитию технологий, используемых в сердечно-сосудистой хирургии (протезировании клапанов сердца и сосудов).

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в поиске и анализе литературных публикаций по теме диссертационных исследований, в частности, биосовместимых покрытий. Совместно с научными руководителями она определила цели и задачи исследований, выбрала методы нанесения и исследования биосовместимых покрытий. Автор диссертации непосредственно участвовал в приготовлении образцов, изучал фазовый состав, морфологию

поверхности этих образцов, измерял микротвердость и нанотвердость по глубине и поверхности, а также непосредственно участвовал в анализе результатов и подготовке статей по теме в сотрудничестве с научными консультантами и специалистами лабораторий.

Достоверность результатов. Точность и ясность постановки задач, а также выбора и использования экспериментальных методов хорошо апробированных исследований, сопоставление объема данных и статистики с результатами, полученными известными учеными СНГ и дальнего зарубежья.

Апробация работы. По результатам диссертационной работы опубликовано 12 работ.

Статьи с высоким импакт-фактором в публикациях, включенных в базу данных Thomson Reuters или международную научную базу данных Scopus:

1. Buranych V.V., Pogrebnjak A.D., Pogorielov M., Diedkova K., **Aubakirova D.**, Savitskaya I., Kupchishin A.I., Kulenova N. Characterization, mechanical and biomedical properties of titanium oxynitride coating // *Ceramics International*, Vol. 49, Issue 17. – 2023. – P. 28167-28174 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.070>

2. Pustovalova A., Boytsova E., **Aubakirova D.**, Bruns M., Tverdokhlebov S., Pichugin V. Formation and structural features of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by reactive magnetron sputtering // *Applied Surface Science*. – 2020. - Vol. 534. – P. 147572. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147572>

В журналах, рекомендованных Комитетом науки Министерства науки и высшего образования РК и других изданиях опубликовано 4 статьи, 1 монография, 5 тезисов докладов на международных конференциях.

Связь темы диссертации с планами научных работ. Диссертационная работа выполнена в рамках научного гранта по теме «Многокомпонентные и многослойные покрытия нанометрового масштаба с изменяющейся архитектурой для защиты от трения и износа» (2018-2020, номер гос. регистрации AP05130362), финансируемого Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех разделов, заключения, списка использованных источников и включает четыре приложения. Работа изложена на 100 страницах машинописного текста, иллюстрируется 36 рисунками, приведено 6 таблиц, список использованных источников содержит 160 наименования.