

Сведения о выполненных работах
в период с 01.07.2022 г. по 30.06.2023 г.

по проекту **«Реакционный синтез интерметаллических покрытий $Ti_xNi_y(N,C)$ на подложке $TiNi$ с применением магнетронного трехслойного напыления $Ti-Ni-Ti$ »,**
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 19-72-10105

Руководитель: д-р физ.-мат. наук Марченко Екатерина Сергеевна

На подготовленную и очищенную поверхность образцов сплавов никелида титана путем реакционного синтеза трехслойного напыления $Ti/Ni/Ti$ в атмосфере азота при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ было сформировано коррозионностойкое оксинитридное покрытие по технологии разработанной в Проекте 2019. На поверхность коррозионностойкого оксинитридного покрытия были нанесены слои фосфата кальция различной толщины и кристалличности. Для нанесения Ca-P покрытий использовался метод плазменно-ассистированного ВЧ-распыления порошковых мишеней диаметром 200 мм. Были проведены исследования вольтамперных характеристик несамостоятельного ВЧ-разряда в зависимости от давления рабочего газа аргона, тока разряда плазмогенератора и ВЧ-мощность, подаваемая на мишень. По совокупности параметров в качестве оптимальных параметров процесса нанесения фосфатов кальция были выбраны давление аргона 0,3 Па, ток разряда плазмогенератора 30 А. В этом режиме скорость напыления плёнки на основе фосфатов кальция составляла 0,5 мкм/час, при этом обеспечивается стабильная работа плазмогенератора и не происходило перегрева мишени.

Процесс напыления проводился в течение одного, двух и трех часов для получения кальций фосфатных покрытий разной толщины.

В результате проведенных исследований были установлены режимы ионно-плазменного распыления порошковых мишеней на основе фосфатов кальция для получения кальций-фосфатных покрытий на подложках $TiNi$ толщиной 0,5-1,3 мкм. Результаты структурных исследований поверхности разными методами хорошо сочетаются между собой, что свидетельствует о надежности полученных результатов. Установлено, что толщина покрытия не влияет на качественный элементный и фазовый состав, все покрытия преимущественно состоят из основной кристаллической фазы бетта-трикальцийфосфата гексогональной сингонии с примесью гидроксиапатита моноклинной сингонии. С увеличением толщины покрытия с 0,5 мкм до 1,3 мкм выявлен рост объемной доли фаз гидроксиапатита и бетта-трикальцийфосфата. Было обнаружено снижение шероховатости поверхности покрытий с 7,5 нм до 3,8 нм с увеличением толщины поверхностного слоя с 0,5 мкм до 1,3 мкм. При исследовании смачиваемости поверхности установлено, что наиболее гидрофильной поверхностью является Ca-P покрытие сформированное при времени осаждения в течение 3 часов. Учитывая, что соотношение между дисперсионной и полярной частями поверхностной энергии позволяет прогнозировать адгезию между

двумя фазами, обнаружено, что образцы с Ca-P покрытиями толщиной 0,5 и 1,3 мкм будут иметь наилучшую адгезию при испытаниях на биосовместимость *in vitro*. Это следует из того, что увеличение поверхностной энергии, а в частности рост полярной составляющей, положительно влияет на адгезию клеток. Так как во время эксплуатации имплантат подвергается различным внешним воздействиям в том числе и трибологическим, которые могут повредить покрытие, была исследована адгезионная прочность между покрытием и подложкой. Однородный кальций фосфатный нанокристаллический слой на поверхности никелида титана со средним размером зерен 10 нм без видимых дефектов, отслоений и высокой адгезионной прочностью обнаружен на образце с покрытием толщиной 1,3 мкм. ПЭМ-ЭДС картирование по элементам показало, что покрытие состоит из Ca, P, O. В области подложки покрытие обогащено по кальцию. На границе между покрытием и подложкой присутствует нанокристаллический градиентный барьерный слой, который тормозит диффузии кислорода в матрицу. По картам ЭДС видно, что верхняя часть барьерного слоя обогащена титаном и азотом, а нижняя часть – никелем. Данные результаты свидетельствуют о формировании коррозионностойкого слоя на основе нитрида титана и интерметаллида TiNi₃, разработанного ранее в Проекте 2019.

Из анализа литературных данных установлено, что биологическая активность и способность к образованию апатита присуща образцам имплантов с покрытиями на основе Ca-P толщиной не менее 1 мкм. Поэтому покрытия с разной степенью кристалличности получали при времени осаждения 3 ч со скоростью 0,43 мкм/ч. Степень кристалличности покрытий меняли путем вариации тока разряда плазмогенератора In, рабочего давления газа PAr и напряжение смещения Uсм. В результате проведенных исследований было установлено, что аморфное покрытие формируется при следующих параметрах ионно-плазменного распыления порошковых мишеней на основе фосфатов кальция: In = 30 А, Uсм = 50 В, PAr = 0,3 Па.

Об аморфном состоянии покрытия свидетельствуют характерные диффузные гало на электронных дифракционных картинах. Граница между аморфными слоями покрытия и подложкой является аморфно-нанокристаллической. Во всем покрытии не обнаружено трещин, которые могли бы возникнуть из-за разницы напряжений между покрытием и матрицей. В данном образце обнаружена четкая концентрационная граница раздела между аморфным покрытием и подложкой. ЭДС картирование поперечного сечения тонких фольг показало наличие в покрытии элементов Ca, O, P. По картам ЭДС видно, что покрытие обогащено Ca и O, а P сконцентрирован в нижней части покрытия вблизи подложки. Морфологию поверхности покрытия исследовали методом растровой электронной микроскопии с последующим EDS анализом. Полученное покрытие имеет пористую структуру. Отмечается высокая шероховатость поверхности, о чем свидетельствует перепад контраста на РЭМ-снимках. Адгезионную прочность аморфного покрытия изучали скретч-тестом с линейно возрастающей нагрузкой при нагрузке 11 Н покрытие точечно начинает разрушаться. Полное отслоение покрытия наблюдается при достижении 16 Н.