

УДК 538.975; 538.951; 539.216.2

**МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТОНКОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ГА ПОКРЫТИЯ,
СФОРМИРОВАННОГО НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ AZ31
МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ
ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНОМ СМЕЩЕНИИ**

© М.А. Сурменева, Р.А. Сурменев, А.И. Тюрин,
Т.С. Пирожкова, Р.А. Столяров

Ключевые слова: гидроксиапатит; тонкие пленки; магниевые сплавы; микроструктура; высокочастотное магнетронное распыление; наноиндентирование; нанотвердость; локальный модуль Юнга.

Исследованы микроструктура и механические свойства тонкого наноструктурированного покрытия на основе ГА, полученного на резорбируемом магниевом сплаве AZ31 методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления при отрицательном импульсном смещении – 50 В (коэффициент заполнения 10 %). Показано, что сформированное покрытие обладает нанокристаллической структурой с размером области когерентного рассеяния (ОКР) 14–17 нм. Установлено, что нанесение наноструктурированного покрытия на поверхность магниевого сплава значительно повышает ряд механических характеристик (нанотвердость, модуль Юнга, значения H/E и H^3/E^2) материала.

ВВЕДЕНИЕ

Перманентные имплантаты на основе титана, сплавов титана, нержавеющей стали, а также целого ряда других металлов и сплавов широко используются в клинической практике [1–2]. Поэтому к настоящему времени накоплен довольно значительный объем данных о механизмах остеоинтеграции этих материалов с костной тканью [2]. При этом среди других металлов и сплавов особое место занимают резорбируемые сплавы магния. Преимуществом этих сплавов по сравнению с перманентными сплавами является их большая универсальность [3]. Изменение состава резорбируемых сплавов позволяет более широко использовать их для различных практических применений, например, как для временных костных имплантатов, так и для кардиоваскулярных. Поэтому в последнее время во всем мире существенно возрос интерес к резорбируемым сплавам магния и ведутся интенсивные исследования способов их модифицирования с целью улучшения свойств этих материалов [3].

Однако широкое применение таких сплавов ограничивается отсутствием на настоящий момент достаточно хорошо апробированных методик и механизмов контроля и управления коррозионной стойкостью и стабильностью механических свойств (в первую очередь наиболее перспективных для использования в медицинской практике магниевых сплавов – AZ31, AZ91 и WE43), особенно в физиологических растворах. Это обусловлено отсутствием данных об оптимальном сочетании структурных и физико-химических свойств их поверхности и тонких приповерхностных слоев. Наибольший интерес для улучшения физико-химических свойств магниевых сплавов может представлять формирование на поверхности материала тонких защитных антикоррозионных слоев, позволяющих уве-

личить стабильность механических свойств и содержащих в своем составе соединения фосфатов кальция – минеральную составляющую костных тканей.

Технологии высококачественного осаждения тонких слоев являются достаточно востребованными и весьма широко применяются для модифицирования поверхности тканеинженерных конструкций для современной регенеративной медицины [4–6]. Высокочастотное (ВЧ) магнетронное распыление, по сравнению с другими методами нанесения пленок (ионно-лучевого распыления, лазерной абляции, химическими методами нанесения и др.), обладает рядом достоинств, основными из которых являются высокая адгезионная прочность нанесенного покрытия к подложке и возможность получения сверхтонкого покрытия, которое повторяет исходный рельеф медицинского изделия, не нарушая при этом заданной геометрии готового изделия или его отдельных элементов (например, резьбы) и не закрывая поверхностных пор при их наличии (скэффолды) [4, 7–9]. Перечисленные достоинства являются причиной интенсивного развития метода ВЧ-магнетронного распыления в последние годы в связи с потребностями новых биомедицинских технологий клеточной и тканевой инженерии [6].

Поэтому целью этой работы является модифицирование поверхности резорбируемого магниевых сплава AZ31 посредством напыления тонкого наноструктурированного покрытия на основе гидроксиапатита (ГА) и исследование физико-механических свойств полученных биоконструкций.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Предварительная подготовка поверхности магниевых сплава AZ31 осуществлялась в ультразвуковой ванне с использованием ацетона в качестве рабочей

жидкости. Затем образцы тщательно промывались в деионизованной воде и размещались в вакуумной камере. Для синтеза кальций-фосфатных покрытий была использована автоматизированная установка с высокочастотным генератором COMDEL (13,56 МГц), позволяющая модифицировать поверхность различных материалов в условиях сверхвысокого безмаслянного вакуума в низкотемпературной плазме высокочастотного разряда. Расстояние между подложками и магнетронным источником составляло 40 мм, давление рабочего газа – 0,1 Па, рабочий газ – аргон, мощность ВЧ-разряда – 500 Вт, отрицательное электрическое смещение на подложкодержателе – 50 В при коэффициенте заполнения 10 %. Мишень для распыления была приготовлена по керамической технологии из механо-химически синтезированного ГА с химической формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; прессование порошка осуществлялось при давлении 70 МПа, отжиг полученной заготовки проводился на воздухе при температуре 1100 °С [10–12]. Использование данных параметров осаждения позволило получить ГА покрытия толщиной 700 ± 80 нм. В качестве подложек использовался сплав магния AZ31.

Испытания морфологии поверхности полученного биоккомпозита проводились с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Merlin со спектрометром энергетического дифракционного рентгеновского микроанализа Inca Energy 350X – Max 80.

Фазовый состав и структура ГА покрытий были исследованы методом рентгеновской дифракции (XRD-7000, Shimadzu, Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения ($\lambda = 0,154$ нм) в Брегг-Брентано геометрии, 2θ диапазоне от 10° до 60° (скорость сканирования $2,0^\circ/\text{мин.}$, шаг сканирования $0,02^\circ$, время экспозиции 1,0 с при напряжении 30 кВ и токе 30 мА). Размер области когерентного рассеяния (ОКР) был рассчитан с использованием программы PowderCell 2.4, учитывая инструментальное уширение прибора (0,14 для порошка кремния). В качестве стандарта использовалась картонка ICDD для ГА (#9-0432).

В качестве прибора для исследований локальных физико-механических свойств тонких пленок и покрытий был выбран нанотрибоиндентометр TI-950 Triboindenter (Hysitron, USA), который может определять нанотвердость – H и локальный модуль Юнга – E материала в диапазоне глубин пластического отпечатка – h_c начиная с нескольких десятков нм. В работе был использован индентор Берковича. Определение твердости и модуля Юнга основано на методике Оливера–Фарра [13], которая заключается в непрерывном измерении величины приложенной силы – P и глубине отпечатка – h , построении характерных $P(h)$ диаграмм и учете реальной геометрии используемого индентора.

Твердость определяется как отношение максимальной приложенной нагрузки к площади проекции пластического отпечатка и рассчитывается по формуле $H = P_{\max}/A_c$, где $P_{\max}$ – значение максимальной нагрузки, приложенной к материалу; A_c – площадь проекции отпечатка с учетом функции формы используемого индентора. A_c – для используемого индентора получают в виде экспериментальной зависимости $A_c = f(h_p)$, которую аппроксимируют кривой вида $A_c = C_0 h_c^2 + \sum_{i=1}^n C_i h_c^{1/m}$ [13], где $m = 1, 2, 4, 8, 16, 32$; h_c – глубина пластического отпечатка. Коэффици-

енты C_i учитывают реальную форму индентора (для индентора Берковича – $C_0 = 24,5$) – рассчитываются в процессе предварительной калибровки используемого индентора. Модуль Юнга определяется из соотношения $\frac{1}{E_r} = \frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_i^2}{E_i}$, где E и E_i – модули Юнга; v и v_i –

коэффициенты Пуассона, соответственно, испытуемого материала и индентора. E_r – приведенный модуль Юнга, который определяется из соотношения $S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c}$, где $S = dP/dh$, жесткость контакта

исследуемого материала – индентор, определяемая на начальном участке ветви разгрузки; β – поправочный коэффициент, учитывающий форму индентора.

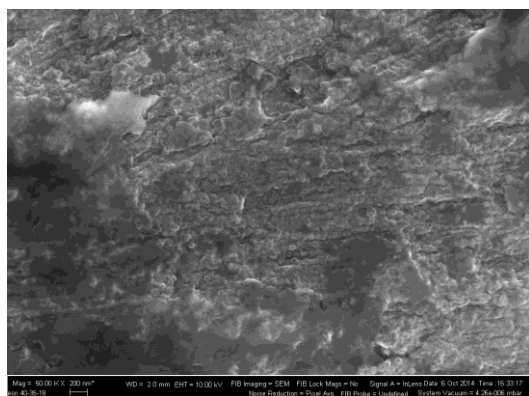
Исследования проводились в диапазоне нагрузок от 100 мкН до 500 мН при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

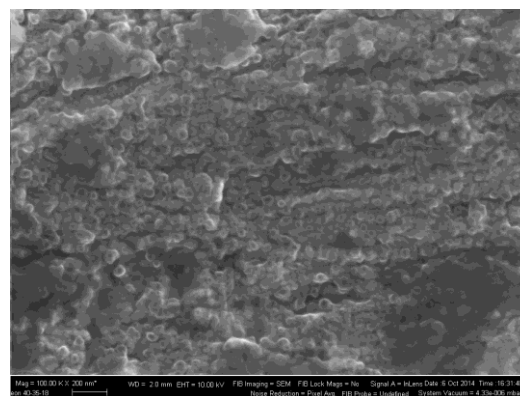
Типичные СЭМ-изображения исследованных поверхностей магниевого сплава AZ31 и тонкого наноструктурированного ГА покрытия представлены на рис. 1. На поверхности магниевого сплава наблюдаются плотно упакованные структуры наноразмерного масштаба. Нанесение покрытия на основе ГА приводит к сглаживанию поверхности магниевого сплава на наноуровне. Можно отметить, что на поверхности ГА покрытия нет мелкозернистой структуры, которая наблюдается на поверхности магниевого сплава. Однако на микроуровне наблюдается укрупнение структурных элементов поверхности. СЭМ-изображения (рис. 1) показывают, что покрытие является достаточно однородным, не содержит видимых дефектов, пор и микротрещин. Оно равномерно покрывает всю поверхность подложки.

При исследовании покрытий ГА, наносимых на поверхности других материалов (например, титана, титановых сплавов, пластин кремния и т. д.), ощущается недостаток сведений о влиянии природы и способов обработки поверхности на структуру и свойства наносимых покрытий. Наибольшее количество работ и особое внимание уделяется исследованию морфологии, структуры и механическим свойствам ГА, сформированных на титане и его сплавах [8–10; 14]. При этом, как правило, отмечают характерную зернистую структуру ГА покрытий, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления [8; 10]. Однако исследование морфологии ГА покрытий, сформированных на титановой поверхности, подготовленной химическим травлением и с помощью импульсного электронного пучка, показало существенные отличия в механизмах роста, что приводит к другим формам и размерам зерен, образующих покрытие [15]. При исследовании ГА, нанесенного на поверхность магниевых сплавов, как правило, ограничиваются данными о влиянии покрытия на коррозионную стойкость полученного биоккомпозита.

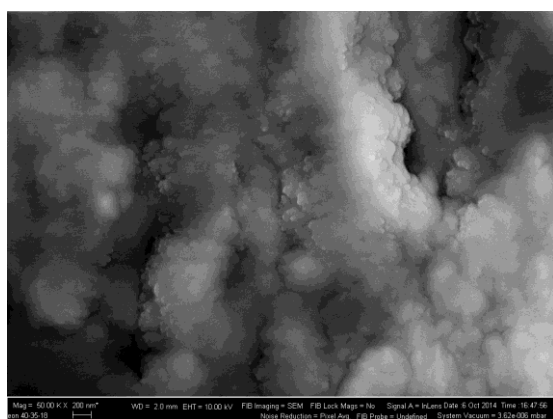
Сопоставление этих данных с анализом структуры поверхности тонких ГА покрытий, сформированных в настоящей работе на магневом сплаве, показало, что у полученных покрытия также отсутствует равномерное распределение куполообразных зерен. При этом следует отметить, что расположение наблюдаемых на поверхности зерен носит неравномерный характер. В основном происходит их скапливание в углублениях, и некоторые из них отделены достаточно четкой границей.



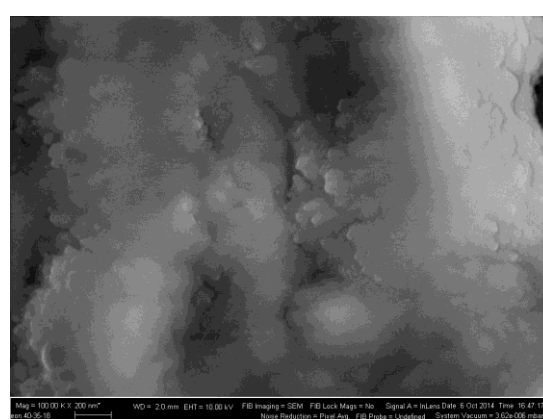
а)



б)



в)



г)

Рис. 1. СЭМ – изображение поверхности подложки магниевого сплава до (а, б) и после (в, г) нанесения ГА покрытия с разным увеличением; (а) и (в) – увеличение 50 000; (б) и (г) – увеличение 100 000

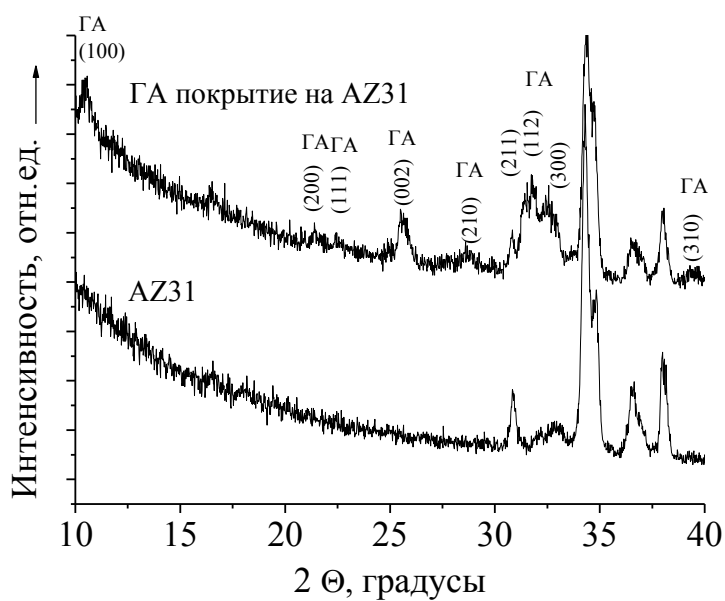


Рис. 2. Типичные дифрактограммы ГА покрытий и исходной подложки из магниевого сплава AZ31

Отношения атомных концентраций, рассчитанные по результатам EDX-метода для покрытий, сформированных ВЧ-магнетронным распылением в случае смещения – 50 В, составили $C_{\text{Ca}}/C_{\text{P}} = 1,64 \pm 0,09$, что близко к значению, характерному для стехиометрической фазы ГА (1,67).

На рис. 2 приведены рентгенограммы исходной подложки из магниевого сплава и ГА покрытия. Рефлексы при $25,9^\circ$ (002), $31,8$ (211), $32,2$ (112), $32,9$ (300) на дифрактограмме соответствуют гексагональной структуре ГА. Линии кристаллической фазы ГА на рентгенограмме покрытия, выращенного при смещении – 50 В, свидетельствуют о малом размере ОКР. Кроме того, это может быть обусловлено и наличием остаточных упругих напряжений в покрытии. Оценка величины ОКР для ГА покрытий, сформированных при этих условиях, дает значение 15 ± 2 нм. Максимальное значение интенсивности соответствует рефлексу при $31,8$ (211), однако рефлекс при $25,9^\circ$ (002) имеет интенсивность выше, чем табличное значение. Необходимо отметить, что данное явление наблюдалось ранее в работе [16], где применение отрицательного смещения в процессе осаждения приводило к измельчению структуры и снижению интенсивности рефлекса (002). Для сформированного покрытия определены параметры решетки ($a = 9,4756 \text{ \AA}$ и $c = 6,8871 \text{ \AA}$), которые соответствуют параметрам ГА гексагональной сингонии пространственной группы P63/m.

Исследования просвечивающей электронной микроскопии показали, что ГА покрытия имеют нанокompозитную структуру [17]. Авторами работы [9] проведен анализ внутриверенной структуры тонких нанокристаллических ГА покрытий, который показал, что в объеме зерен отсутствуют дислокации.

Исследование кинетики формирования отпечатка и характерных $P(h)$ диаграмм, полученных при наноиндентировании ГА-покрытия и исходного магниевого сплава AZ31 (рис. 3), показывает на существенный рост нанотвердости поверхности биокompозита по сравнению с нанотвердостью поверхности исходного магниевого сплава. Это проявляется в значительном уменьшении глубины проникновения индентора при одинаковой величине максимальной нагрузки, приложенной к индентору – P_{max} . Так, например, при одинаковой величине P_{max} порядка 1 мН (рис. 3) значение

величины пластического отпечатка – h_c составляет для магниевого сплава 157 нм, а для ГА покрытия 86 нм. Кроме того необходимо отметить, что деформирование магниевого сплава носит ярко выраженный немонотонный характер, на ветви нагружения типичной $P(h)$ диаграммы (рис. 3) хорошо видны характерные скачки. При этом деформирование ГА покрытия, выполненное при той же максимальной нагрузке, приложенной к индентору, носит более монотонный характер и не имеет ярко выраженных характерных скачков, или же их амплитуда существенно уменьшается. Отметим, что немонотонность протекания локального деформирования различных материалов, которое проявляется в виде характерных скачков на типичных $P(h)$ диаграммах [18–22], может быть вызвана целым рядом физических причин: от лавинообразного зарождения и движения дислокаций в материале под индентором, при смене «чисто» упругой деформации на упруго-пластическую до зарождения и прорастания трещин, полос локализованного сдвига, фазовых переходов в зоне деформирования и/или другими причинами и будет являться предметом отдельного исследования. Анализ ветвей разгрузки характерных $P(h)$ диаграмм и для нанокристаллического ГА покрытия и магниевого сплава (рис. 3), показывает, что деформация образцов при наноиндентировании имеет обратимую и необратимую компоненты. При этом при одной и той же нагрузке на индентор обратимая компонента деформации для нанокристаллического ГА покрытия составляет большую долю полной деформации по сравнению с материалом подложки из магниевого сплава (17,1 и 8,8 %, соответственно). Авторы работы [9] предполагают, что обратимая деформация нанокристаллического покрытия может быть обусловлена как упругой составляющей исходной фазы, так и перестройкой атомных кластеров с образованием новых. В случае магниевого сплава большую долю полной деформации составляет необратимая компонента, которая определяет пластическую деформацию материала под индентором и обеспечивает остаточный отпечаток после завершения процесса индентирования. Таким образом, наименьшую пластическую деформацию при индентировании имеет поверхность нанокристаллического ГА покрытия, что и обуславливает ее более высокую твердость по сравнению с магниевым сплавом AZ31.

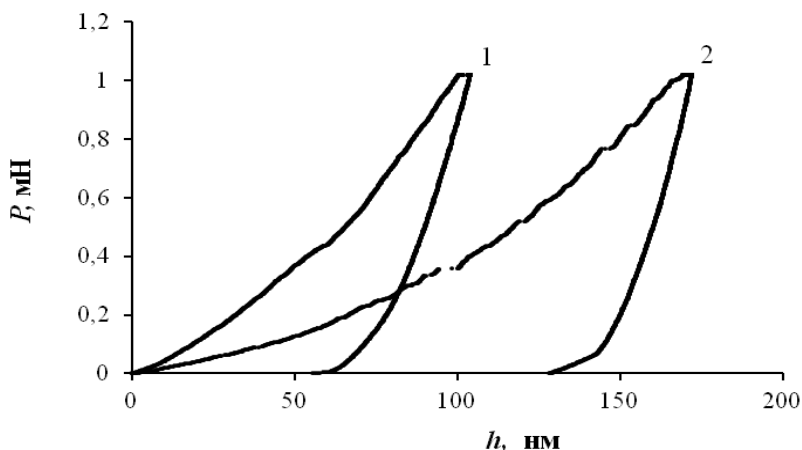


Рис. 3. Характерные $P(h)$ диаграммы, полученные при наноиндентировании нанокристаллического ГА покрытия (1) и магниевого сплава AZ31 (2). Максимальная величина приложенной нагрузки $P_{\text{max}} = 1$ мН

Таблица 1

Локальные физико-механические характеристики исследованных образцов

Тип образца	h_c , нм	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа
Магнийевый сплав AZ31 без покрытия	100	$1,19 \pm 0,32$	$44,24 \pm 3,40$	0,027	0,0009
	50	$0,90 \pm 0,80$	$37,01 \pm 22,30$	0,024	0,0005
ГА покрытие на магниевом сплаве AZ31	100	$3,29 \pm 0,82$	$69,59 \pm 11,17$	0,047	0,0073
	50	$3,65 \pm 1,2$	$54,58 \pm 19,67$	0,067	0,0163

Определение нанотвердости и модуля Юнга и исследование их зависимости от глубины отпечатка для системы ГА-покрытие – магнийевый сплав является сложной задачей для наноиндентирования, поскольку тонкая, твердая и жесткая пленка находится на мягкой и эластичной подложке. При этом следует отметить, что при осаждении тонких пленок часто изменяются механические характеристики как самой пленки, так и подложки. У пленки это происходит, как правило, за счет размерных эффектов и изменения химического состава пленки, а у подложки – за счет химической реакции при формировании пленки. Кроме того на числовые значения нанотвердости и величину разброса получаемых значений H , особенно в интервале глубин отпечатка в десятки–сотни нм, будет оказывать существенное влияние характерная рельефность и повышенная шероховатость поверхности исследуемых образцов, которая на данных глубинах индентирования сопоставима или только незначительно меньше глубины внедрения индентора.

Исследование влияния масштабного фактора на величину локальных физико-механических свойств показывает, что для ГА-покрытия величины H и E вначале несколько увеличиваются, имея явно выраженный максимум при глубине отпечатка 100–130 нм, а затем закономерно уменьшаются с ростом размера отпечатка и на глубине 450–500 нм приближаются к значениям, характерным для материала подложки (магниевого сплава AZ31) (рис. 4–5). Вследствие высокой шероховатости исследуемых образцов на наноуровне наблюдается наличие большого разброса полученных экспериментальных значений величин H и E .

Отметим, что проявление размерных эффектов и влияние масштабного фактора на локальные физико-механические свойства не является, строго говоря, обязательным для всех типов материалов. При этом для целого ряда материалов (металлов, сплавов, ионных кристаллов, композитов и т. д.) это является вполне закономерным и имеет вполне обоснованную физическую интерпретацию [18–27], а для ряда других материалов (например, плавный кварц) [13; 18–19] размерные эффекты отсутствуют, и такие локальные физико-механические свойства, как H и E не зависят от масштабного фактора.

Аналогичные зависимости твердости от размера отпечатка наблюдают авторы в работе [9], которые приводят в своей работе данные по зависимости величины H от нагрузки, прикладываемой к индентору. Как было отмечено выше, наблюдаемый характер зависимости H от h обусловлен различными значениями твердости для покрытия и подложки [28].

Анализ полученных данных показывает, что наибольшие значения локальных физико-механических свойств (твердости – H , модуля Юнга – E , величин H/E и H^3/E^2) имеют образцы сплава AZ31 с покрытием, а

наименьшую – исходные образцы сплава AZ31 без покрытия. Числовые значения величин H , E , H/E и H^3/E^2 исследованных образцов, при глубинах отпечатка 50 нм и 100 нм, приведены в табл. 1. Значения нанотвердости на глубинах 50–100 нм, которые составляют 6–12 % от общей толщины покрытия, близки к значениям нанотвердости ГА покрытия, сформированного на титановой подложке [14].

При этом достаточно высокая нанотвердость тонких пленок ГА покрытий сочетается с относительно невысоким модулем упругости. Низкий модуль упругости характерен для тонких пленок, полученных ВЧ-магнетронным распылением и обладающих нанокристаллической структурой, что обусловлено высокой долей границ зерен и тройных стыков в объеме пленки [9]. Как отмечалось выше, проведенные в работе исследования тонкой структуры покрытий на основе ГА позволили сделать вывод о том, что при осаждении покрытия образуется композит, состоящий из зерен нанокристаллической ГА, пространство между которыми заполнено прослойками аморфной фазы [17; 29]. Авторы работы [9] на основе сопоставления покрытий ГА разной структуры и анализе внутризеренной структуры делают предположение о недислокационном механизме пластической деформации, протекающей в этих материалах при индентировании. Отметим, что более низкий модуль упругости ГА покрытий, сформированных на поверхности магниевого сплава, по сравнению с покрытием на титановой подложке предпочтительнее с точки зрения уменьшения повреждений между костью и поверхностью имплантата.

Для оценки стойкости материала к упругой деформации разрушения используют величину отношения твердости к модулю Юнга H/E , называемую также индексом пластичности материала [30–31]. Кроме того, для оценки механических свойств материалов используют параметр H^3/E^2 , описывающий сопротивление пластической деформации [30]. Полученное нами покрытие имело значения параметров H/E и H^3/E^2 , равные 0,067 и 0,0163 ГПа, соответственно. Данные значения у полученного ГА покрытия значительно выше, чем у магниевого сплава, используемого для материала подложки. Высокие значения параметров H/E и H^3/E^2 являются показателями высокой износостойкости, поэтому ГА покрытия, сформированные на сплав магния AZ31 методом ВЧ-магнетронного осаждения, обнаруживают высокие эксплуатационные свойства абразивного и эрозийного износа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ экспериментальных результатов исследований структуры и механических свойств наноструктурированных покрытий на основе ГА, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления при отри-

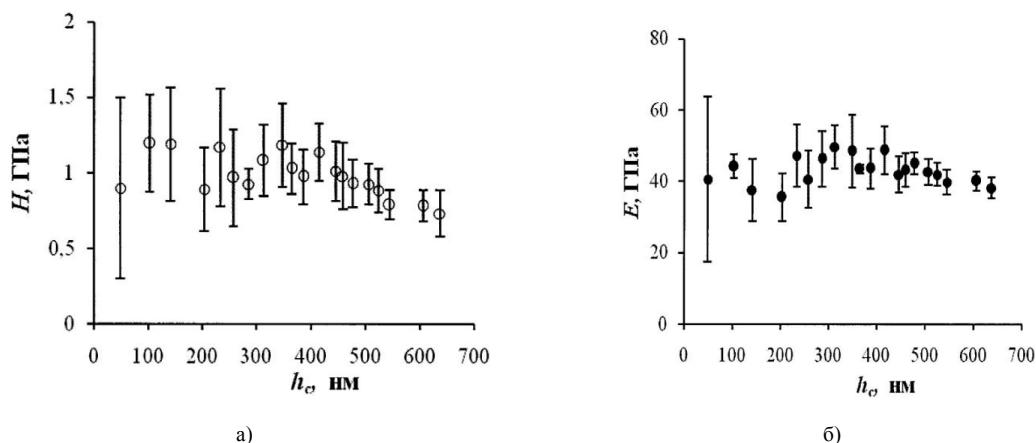


Рис. 4. Зависимость нанотвердости H (а) и модуля Юнга E (б) от глубины пластического отпечатка – h_c при индентировании магниевого сплава AZ31

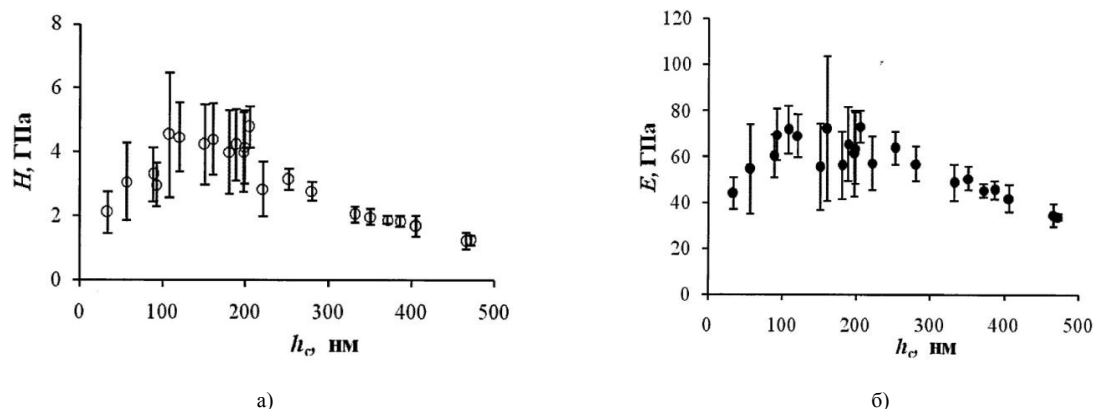


Рис. 5. Зависимость нанотвердости H (а) и модуля Юнга – E (б) от глубины пластического отпечатка h_c при индентировании образца магниевого сплава с нанокристаллическим ГА покрытием, сформированным методом ВЧ-магнетронного осаждения при отрицательном смещении – 50 В

цательном смещении – 50 В. Нанокристаллическое покрытие на основе ГА обеспечивает повышение механических свойств поверхности магниевого сплава AZ31. Нанотвердость и модуль Юнга ГА покрытия, полученного на магнелии, при глубине пластического отпечатка $h_c = 50$ нм составляет, соответственно, $3,65 \pm 1,2$ и $54,58 \pm 19,67$ ГПа. Значения параметров H/E и H^3/E^2 для ГА покрытия (0,067 и 0,0163 ГПа, соответственно) существенно выше, чем значения этих величин, полученные для материала подложки (0,024 и 0,0005 ГПа). Таким образом, ГА покрытия, сформированные на сплаве магния методом ВЧ-магнетронного осаждения, улучшают механические характеристики сплава и обнаруживают высокие эксплуатационные свойства абразивного и эрозионного износа полученного биоконструкта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eppl M., Surmenev R.A. Bioactive surfaces for hard tissue regeneration // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 11057.
2. Anselme K. Biomaterials and interface with bone // Osteoporos Int. 2011. V. 22. P. 2037-2042.
3. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review // Biomaterials 2006. V. 27. P. 1728-1734.
4. Jansen J.A., Wolke J.G.C., Swann S., van der Waerden J.P.C.M., de Groot K. Application of magnetron sputtering for producing ceramic coatings on implant materials Clin // Oral Impl. Res. 1993. V. 4. № 1. P. 28-34.
5. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis – A review // Acta Biomaterialia. 2014. V. 10. P. 557-579.
6. Surmenev R.A. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication // Surface and Coatings Technology. 2012. V. 206. № 8-9. P. 2035-2056.
7. Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Пичугин В.Ф., Коваль Н.Н., Терсцов А.Д., Иванова А.А., Грубова И.Ю., Игнатов В.П., Примак О., Эппле М. Исследование адгезионных свойств кремнийсодержащего кальций-фосфатного покрытия, осажденного методом ВЧ-магнетронного распыления на нагретую подложку // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. Т. 10. С. 32-40.
8. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Evdokimov K.E., Pichugin V.F., Peitsch T., Eppl M. The influence of the deposition parameters on the properties of an rf-magnetron-deposited nanostructured calcium phosphate coating and a possible growth mechanism // Surface and Coatings Technology. 2011. V. 205. № 12. P. 3600-3606.
9. Певлев В.М., Костюченко А.В., Даринский Б.М., Баинов С.М. Твердость и микропластичность нанокристаллических и аморфных покрытий фосфат-кальциевых покрытий // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. Вып. 2. С. 318-325.
10. Pichugin V.F., Surmenev R.A., Shesterikov E.V., Ryabtseva M.A., Eshenko E.V., Tverdokhlebov S.I., Prymak O., Eppl M. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel-titanium by rf-magnetron sputtered deposition: composition, structure and micro-mechanical properties // Surface & Coatings Technology. 2008. V. 202. № 16. P. 3913-3920.

11. Pichugin V.F., Eshenko E.V., Surmenev R.A., Shesterikov E.V., Tverdokhlebov S.I., Ryabtseva M.A., Sokhoreva V.V., Khlusov I.A. Application of High-Frequency Magnetron Sputtering to Deposit Thin Calcium-Phosphate Biocompatible Coatings on a Titanium Surface // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2007. V. 1. № 6. P. 679-682.
12. Pichugin V.F., Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Khlusov I.A., Eppe M. Study of physicochemical and biological properties of calcium phosphate coatings prepared by RF magnetron sputtering of silicon-substituted hydroxyapatite // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2011. V. 5. № 5. P. 863-869.
13. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 6. P. 1564-1583.
14. Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Pichugin V.F., Koval N.N., Teresov A.D., Ivanova A.A., Grubova I.Yu., Ignatov V.P., Prymak O., Eppe M. Adhesion Properties of a Silicon-Containing Calcium Phosphate Coating Deposited by RF Magnetron Sputtering on a Heated Substrate // Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques. 2013. V. 9. № 7 (5). P. 944-951.
15. Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Tyurin A.I., Mukhametkaliyev T.M., Teresov A.D., Koval N.N., Pirozhkova T.S., Shuvarin I.A., Oehr C. Comparative study of the radio-frequency magnetron sputter deposited CaP films fabricated onto acid-etched or pulsed electron beam-treated titanium // Thin Solid Films. 2014. V. 571. P. 218-224.
16. Surmeneva M.A., Kovtun A., Peetsch A., Goroja S.N., Sharonova A.A., Pichugin V.F., Grubova I.Y., Ivanova A.A., Teresov A.D., Koval N.N., Buck V., Wittmar A., Ulbricht M., Prymak O., Eppe M., Surmenev R.A. Preparation of a silicate-containing hydroxyapatite-based coating by magnetron sputtering: structure and osteoblast-like MG63 cells in vitro study // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 11240-11246.
17. Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Nikonova Yu.A., Selezneva I.I., Ivanova A.A., Putlyaev V.I., Prymak O., Eppe M. Fabrication, ultrastructure characterization and in vitro studies of RFmagnetron sputter deposited nano-hydroxyapatite thin films for biomedical applications // Applied Surface Science. 2014. V. 317. P. 172-180.
18. Handbook of Nanotechnology / ed. by B. Bushan. Berlin: Springer, 2010. 1968 p.
19. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Изд-во «Машиностроение», 2009. 312 с.
20. Головин Ю.И., Дуб С.Н., Иволгин В.И., Коренков В.В., Тюрин А.И. Кинетические особенности деформации твердых тел в нано- и микрообъемах // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 6. С. 961-973.
21. Головин Ю.И., Иволгин В.И., Тюрин А.И., Хоник В.А. Скачкообразная деформация объемного аморфного сплава PD40CU30NI10P20 в процессе наноиндентирования // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 7. С. 1209-1212.
22. Tjurin A.I., Shuvarin I.A., Pirozhkova T.S. Influenza del tipo e dell'entità delle condizioni di carico applicator penetratore duttile-fragile transizione // Italian Science Review. 2014. V. 1 (10). P. 189-192.
23. Головин Ю.И., Тюрин А.И. Динамика начальной стадии микроиндентирования ионных кристаллов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 1995. Т. 59. № 10. С. 49.
24. Головин Ю.И., Иволгин В.И., Коренков В.В., Тюрин А.И. Определение времязависимых пластических свойств твердых тел посредством динамического наноиндентирования // Письма в Журнал технической физики. 1997. Т. 23. № 16. С. 15-19.
25. Golovin Yu.I., Tyurin A.I. Dynamics and micromechanisms of the deformation of ionic crystals in pulsed microindentation // Physics of the Solid State. 1996. V. 38. № 6. P. 1000-1003.
26. Тюрин А.И., Пирожкова Т.С., Купряшкин А.М. Кинетика формирования отпечатка и микромеханизмы пластичности при динамическом нано- и микроиндентировании твердых тел // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. Вып. 4. С. 1552-1553.
27. Викторов С.Д., Головин Ю.И., Кочанов А.Н., Тюрин А.И., Шуклинов А.В., Шуварин И.А., Пирожкова Т.С. Оценка прочностных и деформационных характеристик минеральных компонентов горных пород методом микро- и наноиндентирования // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2014. № 4. С. 46-54.
28. Шугуров А.Р., Панин А.В., Осомов К.В. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 6. С. 1007-1012.
29. Surmeneva M.A., Chaikina M.V., Zaikovskiy V.I., Pichugin V.F., Buck V., Prymak O., Eppe M., Surmenev R.A. The structure of an RF-magnetron sputter-deposited silicate-containing hydroxyapatite – based coating investigated by high-resolution techniques // Surface and Coatings Technology. 2013. V. 218. P. 39-46.
30. Штанский Д.В., Петржик М.И., Башкова И.А., Кирюханцев Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Левашов Е.А. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca, Zr)-(C,N,O,P) для ортопедических и зубных имплантатов // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. № 7. С. 1231-1238.
31. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior // Wear. 2000. V. 246. № 1. P. 1-11.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (номер проекта 14-13-00274).

Поступила в редакцию 6 ноября 2014 г.

Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Tyurin A.I., Pirozhkova T.S., Stolyarov R.A. MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THIN NANOSTRUCTURED HYDROXYAPATITE COATING FABRICATED ON AZ31 ALLOY VIA RADIO-FREQUENCY MAGNETRON SPUTTERING AT NEGATIVE SUBSTRATE BIAS

Microstructure and mechanical properties of nanostructured hydroxyapatite (HA) coating prepared on the surface of biore-sorbable AZ31 alloy via radio-frequency (RF) magnetron sputtering at a negative substrate bias of -50 V (duty cycle 10 %) were studied. It was revealed that HA coating is nanocrystalline with the coherent scattering region in the range 14–17 nm. Deposition of a nanostructured coating of HA on the surface of the alloy significantly enhanced the resulting mechanical characteristics of the fabricated biocomposites such as nanohardness, Young's modulus, H/E and H^3/E^2 factors.

Key words: hydroxyapatite; thin films; magnesium alloys; microstructure; radio-frequency magnetron sputtering; nano-hardness testing; local Young's modulus.

Сурменева Мария Александровна, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Российская Федерация, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, e-mail: feja-mari@yandex.ru

Surmeneva Maria Aleksandrovna, National research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation, Candidate of Physics and Mathematics, Senior Researcher, e-mail: feja-mari@yandex.ru

Сурменев Роман Анатольевич, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Российская Федерация, кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник, e-mail: rsurmenev@mail.ru

Surmenev Roman Anatolievich, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Senior Researcher, e-mail: rsurmenev@mail.ru

Тюрин Александр Иванович, Тамбовский государственный университет им. Г.П. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, кандидат физико-математических наук, доцент, зам. директора по научно-исследовательской работе Научно-образовательного центра «Нанотехнологии и наноматериалы», e-mail: tyurin@tsu.tmb.ru

Tyurin Aleksander Ivanovich, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Deputy Director for Scientific Work Scientific and Educational Center “Nanotechnologies and Nanomaterials”, e-mail: tyurin@tsu.tmb.ru

Пирожкова Татьяна Сергеевна, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, аспирант, кафедра теоретической и экспериментальной физики, e-mail: t-s-pir@ya.ru

Pirozhkova Tatyana Sergeyevna, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Post-graduate Student, Theoretical and Experimental Physics Department, e-mail: t-s-pir@ya.ru

Столяров Роман Александрович, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, ведущий научный сотрудник НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы», e-mail: stolyarovra@mail.ru

Stolyarov Roman Aleksandrovich, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Leading Research Worker of Scientific and Educational Center “Nanotechnologies and Nanomaterials”, e-mail: stolyarovra@mail.ru