

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 129 с., 23 рис., 18 табл., 132 источников, 3 прил., включая 1 на англ. яз.

Ключевые слова: ВЧ-магнетронное распыление, гидроксиапатит, смачиваемость, поверхностная энергия, структура, морфология, коррозия, механические свойства.

Объектом исследования являются покрытия на основе гидроксиапатита (ГА), сформированные методом ВЧ-магнетронного распыления на подложках биodeградируемых магниевых сплавов AZ31 и AZ91.

Целью данной работы являлось получение покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления мишени на основе ГА на поверхностях биodeградируемых магниевых сплавов AZ31 и AZ91 и исследование их структуры, морфологии и функциональных свойств.

В работе представлены результаты исследований сформированных покрытий на основе ГА в нанокристаллическом состоянии определенной толщины (1000 ± 100 нм), проведен термический отжиг с целью повышения степени кристалличности, проведена аттестация физико-химических и механических свойства поверхности магниевых сплавов до и после осаждения покрытия, исследовано влияние керамического покрытия с определенной структурой и фазовым составом на смачиваемость, коррозионные свойства и механические характеристики (нано-, модуля Юнга и др.) образцов.

Область применения: биodeградируемые и биосовместимые материалы, применяемые в различных областях медицины.

Экономическая значимость работы: уменьшение стоимости продукции, улучшение эксплуатационных свойств композитов магниевых сплавов с сформированным на поверхности ГА покрытием (до и после отжига).

Содержание

Введение	4
1 Материалы и методы получения ГА покрытий	7
1.1 Основные требования к биосовместимым покрытиям	7
1.2 Магниевого сплавы в медицине	9
1.3 КФ покрытия в медицине	11
1.4 ГА: структура и свойства	12
1.5 Легирование магния другими элементами.....	13
2 Методы управления коррозионными свойствами магниевого сплава	15
2.1 Биомиметический метод.....	16
2.2 Золь-гель технология	16
2.3 Метод плазменного электролитического оксидирования.....	17
2.4 Метод ВЧ-магнетронного распыления.....	18
2.5 Тепловое воздействие на структуру магниевого сплава	20
2.6 Смачиваемость	21
2.7 Краевой угол смачивания	21
2.8 Гистерезис.....	23
3 Экспериментальная часть.....	24
3.1 Изготовление мишени.....	24
3.2 Магниевого сплавы AZ31 и AZ91. Подготовка поверхности для осаднения покрытия.	25
3.3 Измерение шероховатости поверхности после напыления.....	28
3.4 Термический отжиг	29
3.5 Рентгенофазовый анализ.....	30
3.6 Сканирующая электронная микроскопия	30

3.7 Атомно-силовая микроскопия (АСМ)	32
3.8 Измерение краевого угла смачиваемости, определение свободной поверхностной энергии и гистерезиса	33
3.9 Метод Зисмана	34
3.10 Метод Фоукса.....	35
3.11 Метод Фоукса (расширенный)	36
3.12 Метод Ву.....	37
3.13 Метод Шельца	37
3.14 Метод Оусса и Гуда.....	38
3.15 Метод ОВРК (метод Оунса, Вендта, Рабея и Кьельбле)	39
3.16 Наноиндентирование	40
3.17 Потенциодинамические испытания.....	43
4 Результаты и их обсуждение	45
4.1 Исследование элементного состава и морфологических особенностей поверхности	45
4.2 Исследование структурных особенностей поверхности	51
4.3 Исследование смачиваемости и поверхностной энергии	53
4.5 Коррозионные испытания.....	60
Заключение	63
Список публикаций	65
Благодарности.....	66
Список литературы	67
Приложение А. Investigation of the wettadbility parameters of hydroxyapatite coating fabricated by RF magnetron sputtering on biodegradable magnesium alloys	81

Введение

Современная медицина широко использует искусственные материалы, предназначенные для замены поврежденных тканей и органов. В зависимости от их назначения, вводимые в организм имплантаты должны постепенно замещаться живой тканью и / или функционировать в течение длительного периода времени [1].

В силу высокой конкуренции в медицинской промышленности все больший интерес вызывают покрытия, способные модифицировать поверхность имплантатов. В этой сфере наиболее перспективны разработки, которые смогли бы обеспечить биосовместимость, защиту имплантата от коррозии в организме человека, увеличить износостойкость его компонентов и, если необходимо, увеличить срок использования имплантата [1]

Проблема нанесения биосовместимых покрытий на имплантаты медицинского назначения с каждым годом принимает все более важное значение и становится одним из определяющих направлений исследований в современном мире.

На сегодняшний день имплантация широко применяется для исправления костных дефектов. К сожалению, материал, используемый для имплантатов, контактируя с биологической средой, во многих случаях подвергается отторжению. Для предотвращения данной проблемы и повышения биосовместимости используют различные методы модифицирования поверхности имплантата, в том числе нанесение композитных покрытий.

Биоматериалы, претендующие на роль имплантатов, должны удовлетворять требованиям, диктуемым составом и свойствами костной ткани. Основными требованиями, предъявляемыми к материалам для имплантации, являются устойчивость к коррозионно-активным средам и биомеханическая совместимость. Материал имплантата должен также обладать определенными механическими свойствами, из них приоритетными

являются твердость, предел прочности, модуль упругости. Отклик материала на повторяющиеся циклические нагрузки зависит от усталостной прочности материала, это свойство определяет продолжительность эксплуатации имплантата [1, 2]. Если имплантат разрушается при приложении усилий, тогда речь идет о его механической несовместимости. Материал, защищающий кость, должен иметь модуль упругости (модуль Юнга), близкий к таковому для кости. Модуль Юнга кости варьирует в диапазоне 4–30 ГПа в зависимости от типа кости и направления измерения. Имплантаты, имеющие более высокую твердость, чем кость, удовлетворяют предъявляемым требованиям. Имплантат должен иметь значения прочности (статической и усталостной) и трещиностойкости, близкие к значениям для кости. Высокая прочность и трещиностойкость необходимы для надежной эксплуатации имплантата в организме [1].

Магниевые сплавы имеют большой потенциал для использования в медицине в виде биodeградируемых имплантатов, однако, низкая коррозионная устойчивость ограничивает их применение. Различные магниевые сплавы (MgCa, AZ91, AZ31, WE43) детально изучены и широко применяются в имплантологии и ортопедии [3, 4]. Анализ литературы показал, что многочисленные исследования направлены на изучение ГА покрытий на магниевых подложках для дальнейшего применения в медицине. Существует несколько методов получения ГА (SBF-растворы, плазменные методы, метод ВЧ-магнетронного распыления), но большинство из них имеют существенные недостатки. ГА, полученный в SBF-растворе имеет плохую адгезию, а ионно-плазменные методы в данном случае не подходят, т.к. в процессе формирования покрытий достигаются высокие температуры, при которых магниевые сплавы будут подвергнуты плавлению. Метод высокочастотного (ВЧ)-магнетронного распыления является перспективным для нанесения покрытий, поскольку позволяет получать плотные и чистые по химическому составу покрытия с высокой адгезионной прочностью. ГА покрытие,

сформированное методом ВЧ-магнетронного распыления на магниевом сплаве AZ31 и AZ91, сокращает скорость резорбции и увеличивает клеточную адгезию [5]. Остеоинтеграция биоматериалов связана со свойствами их поверхности, такими как, химический состав, гидрофильность и шероховатость, которые играют определяющую роль в реакции между тканевым субстратом и биоматериалом при остеоинтеграции [5].

В связи с этим, целью данной работы являлось получение покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления мишени на основе ГА на поверхностях биodeградируемых магниевых сплавов AZ31 и AZ91 и исследование их структуры, морфологии и функциональных свойств.

Достижение цели потребовало решения следующих задач:

1. подготовка поверхности подложек магниевых сплавов перед осаждением покрытий (полировка, чистка в ультразвуковой ванне);
 2. формирование покрытий на основе ГА методом ВЧ-магнетронного распыления;
 3. исследование шероховатости, топографии, морфологии и элементного состава поверхности до и после формирования покрытий, полученных распылением мишени на основе ГА;
 4. исследование фазового состава и структуры покрытия, сформированного на поверхности магниевых сплавах;
 5. исследование влияния отжига на структуру и морфологию покрытия на основе ГА, сформированного на поверхности магниевого сплава;
 6. исследование смачиваемости, свободной поверхностной энергии и ее полярной и дисперсионной составляющей для покрытий;
- исследование влияния керамического ГА покрытия с определенной структурой и фазовым составом на процессы коррозии и механические характеристики (нанотвердость и модуль Юнга).

1 Материалы и методы получения ГА покрытий

В процессе создания биоконструкций медицинского назначения необходимым является определение физико-химических, механических и других функциональных свойств материалов и напыляемых покрытий. В данной главе рассматриваются основные требования, предъявляемые к биосовместимым материалам, для понимания картины в целом, а также методы исследования полученных композитных материалов и покрытий на поверхности магниевых сплавов.

1.1 Основные требования к биосовместимым покрытиям

Основные требования, предъявляемые к биосовместимым покрытиям в настоящее время, можно сформулировать следующим образом. Покрытие должно быть нетоксичным и препятствовать диффузии атомов и ионов металлов из материала имплантата, иметь высокую адгезию к его поверхности и не создавать абразивный эффект в подвижных элементах. Оно не должно вызывать иммунных реакций и неконтролируемо деградировать при взаимодействии с живой тканью. Если при этом покрытие способствует более эффективному росту клеток, то оно является уже не только биосовместимым, но и биоактивным. Биосовместимые изделия в соответствии с их функциями и свойствами можно разделить на две группы – биоинертные и биоактивные, причем каждая из групп имеет свои показания [6].

Биоинертные изделия практически не взаимодействуют с окружающими их тканями организма, вследствие чего присутствие имплантата не нарушает статических и динамических электропотенциалов кости и не вызывают реакции организма на инородное тело. В повседневной клинической практике широко распространено применение аппаратов внешней фиксации, но одной из проблем данного метода является возникновение неблагоприятных реакций организма на имплантируемый материал – металлозы, аллергические проявления, инфекции спиче –

стержневого тракта. Использование биоинертных имплантатов позволяет снизить возможность развития таких реакций до 0,1 – 0,2% [6, 7].

Биоактивные ГА покрытия, сформированные на имплантатах (спицы, стержни, пластины и др.) позволяют не только активно влиять на процессы минерализации костной ткани, поврежденной в результате травмы или заболевания, но и обеспечить длительную прочную фиксацию. Обобщенным свойством для всех имплантатов, которые применяются в травматологии и ортопедии, является образование карбонатного гидроксиапатитового (КГА) слоя на их поверхности при имплантации. КГА эквивалентен по составу и структуре минеральной фазе кости [6]. Особую актуальность биоактивные имплантаты имеют в случаях лечения пациентов, страдающих нарушениями обмена веществ. Присутствие имплантата ведет к восполнению Са и Р в организме и способствует активной регенерации тканей. Применение биоактивных имплантатов, обеспечивая все свойства и преимущества имплантатов биоинертных, дает возможность успешного лечения при нарушении кровообращения конечностей, замедлении процессов регенерации, сниженном иммунитете, нарушении минерального обмена, в присутствии гнойных инфекций [57]. Также рекомендовано применение имплантатов с биоактивными покрытиями для предупреждения асептического расшатывания, для ускорения процесса репарации костной ткани, в случаях ослабленности костной ткани заболеваниями, например, остеопорозом [6, 7].

Биоактивные имплантаты с антисептическими свойствами, с добавлением ионов серебра препятствуют развитию воспалительных процессов и применяются в очагах с клиническими признаками воспаления.

Под биоактивными материалами (БАМ) подразумевают материалы, предназначенные для связывания их с биологическими системами с целью повышения эффективности лечения, образования или замещения любой ткани, органа при выполнении тех или иных функций организма.

Существует проблема повторного хирургического вмешательства для извлечения титановых и др. имплантатов после того, как они выполнили свою функцию замещения кости в человеческом организме. Решением данной проблемы является использование биodeградируемых магниевых сплавов с модифицированной ГА покрытием поверхностью.

Согласно современным взглядам, взаимодействие между организмом и имплантатом протекает по типу агрессии. Имплантат вторгается в организм. Организм воспринимает его как инородное тело и пытается избавиться от него [8]. В связи с этим существует насущная необходимость в нанесении на материалы медицинских имплантатов бионейтральных или биосовместимых покрытий, то есть покрытий, которые при введении в человеческий организм не только не оказывают отрицательного воздействия на его деятельность, а напротив, стимулируют процесс регенерации тканей. Наибольший практический интерес вызывают оксиды титана, являющиеся высокобиосовместимыми. Биоматериалы должны контактировать с тканью и, по крайней мере, не причинять ей вреда. Они должны обладать устойчивостью к кристаллизации, износу, тромбообразованию и стерилизуемостью [8].

1.2 Магниевые сплавы в медицине

Перспектива создания биodeградируемых имплантатов для лечения сложных переломов обозначила в последние годы одно из приоритетных направлений развития материаловедения для нужд имплантационной хирургии. Конечной целью этого развивающегося направления является разработка деградирующего с контролируемой скоростью имплантата, не оказывающего вредного воздействия на организм человека и выполняющего свои функции в течение необходимого для восстановления поврежденной кости времени (12–14 недель). Такие имплантаты должны с определенной скоростью растворяться в хлоридсодержащей среде человеческого организма и выводиться из организма, исключая тем самым

необходимость проведения повторной операции для их извлечения [1].

Магниевым сплавам, которые могут быть использованы в качестве биodeградируемых имплантатов, уделяется повышенное внимание специалистов. Главными преимуществами таких материалов являются их биосовместимость, а также схожие с человеческой костью механические свойства (плотность и модуль Юнга сопоставимы с величинами этих параметров для кортикальной кости) [9, 10]. Следует отметить, что продукты растворения (катионы магния) не являются токсичными для организма и, соответственно, не вызывают нежелательных негативных последствий (токсикоз, аллергические реакции, опухоли и т.д.). Однако основным фактором, сдерживающим использование магниевых сплавов в качестве биodeградируемого материала, является их чрезвычайно высокая коррозионная активность в хлоридсодержащих средах, что приводит к преждевременной потере механической прочности имплантата до момента восстановления костной ткани. Один из путей снижения скорости коррозии магния – формирование на его поверхности антикоррозионных защитных покрытий. Вместе с тем необходимо, чтобы рост костной ткани на резорбируемом имплантате не отставал от скорости растворения магниевых сплавов [11].

В связи с этим на поверхности имплантата необходимо сформировать не просто антикоррозионный, но и биоактивный слой, который, замедляя коррозию, ускорит процесс формирования новой кости и будет постепенно замещаться костной тканью. Следовательно, разработка способов формирования покрытия, являющегося биологически активным (ускоряющим остеогенез и остеоинтеграцию кости), с одной стороны, и антикоррозионным защитным (снижающим скорость растворения магниевых сплавов в физиологической среде) – с другой, является важной научно-практической задачей, решение которой существенно ускорит прогресс «магниевого» имплантационной хирургии [10, 11].

Наибольший интерес в данном отношении представляют биоактивные кальций-фосфатные (КФ) слои, содержащие в своем составе «родные» для костных тканей соединения фосфатов кальция. Исходя из этого целесообразен синтез на поверхности магниевых сплавов КФ соединений, в том числе ГА, в составе антикоррозионных покрытий с развитой морфологической структурой. Это позволит обеспечить оптимальную биосовместимость имплантата с костной тканью. Изделия из ГА применяют в травматологии, стоматологии, ортопедии и косметологии как биоактивный материал, используемый для регенерации костной ткани и идентичный ее минеральной части по химическому составу [11]. Физические и химические свойства ГА обеспечивают идеальную биосовместимость, активно стимулируя остеогенез и восстановление костной ткани. В настоящей работе ГА покрытия на сплавах магния AZ31 и AZ91 были получены методом ВЧ-магнетронного распыления [11].

Объектом исследований были выбраны магниевые сплавы AZ31 (магний – 96%, алюминий – 3% и цинк 1%) и AZ91 (магний – 90%, алюминий – 9% и цинк 1%), которые являются наиболее перспективными моделями, позволяющими отработать различные способы модифицирования поверхности магниевых сплавов с последующей целью увеличения их коррозионной стойкости.

1.3 КФ покрытия в медицине

КФ – класс материалов, основой которых являются ионы кальция (Ca^{2+}), фосфат ионы (PO_4^{3-}), пирофосфат ионы ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$). В состав КФ могут также входить ионы водорода и гидроксид ионы, и они могут быть представлены биостеклами, биокерамикой, ситаллами (стеклокерамикой) или композитами [12]. КФ относятся к группе естественных метаболитов кости и потому высокобиосовместимы, не вызывают отрицательных аллергических, иммунологических реакций, не обладают канцерогенным и мутагенным эффектами. Это делает их идеальным инструментом для разработки

ортопедических и стоматологических имплантатов. С точки зрения близости химического состава искусственного материала к кости фосфаты кальция являются наиболее подходящими материалами на роль заменителей костной ткани [13-16].

Несмотря на значительное количество КФ в медицине, для замещения костных дефектов наиболее широкое применение находят два из них: β -трикальцийфосфат (β -ТКФ) и ГА, как самые стабильные, имеющие низкую растворимость и наиболее близкое к костной ткани соотношение элементов. Недостатком КФ керамики является ее хрупкость. Поэтому наилучшие материалы для использования в ортопедии и стоматологии – металлические материалы с КФ покрытием, обеспечивающие биологическую совместимость, способность к биоинтеграции имплантата в костную ткань и высокие биомеханические свойства [17].

1.4 ГА: структура и свойства

ГА ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) является основным неорганическим компонентом костной и зубной ткани человека и животных, поэтому возрастающий интерес к материалам на основе ГА обусловлен возможностями их использования в восстановительной хирургии, стоматологии [18, 19]. В соответствии со структурными характеристиками ГА относится к типу апатита, а по химическому составу является ортофосфатом кальция с общей формулой $\text{A}_{10}\text{X}_6\text{Y}_2$ [20], где А означает 1 – 3-валентные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} и др.), X – 1 – 3-валентные анионы (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} , VO_4^{3-}), Y – 1 – 2-валентные анионы ($(\text{OH})^-$, F^- , O^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-}). Стехиометрическое отношение Ca/P которого равно 1,67 [120].

Фосфатные тетраэдры PO_4 являются основными структурными элементами ГА, которые формируют жесткий трехмерный каркас с осевыми каналами вдоль кристаллографического направления (001) (рис. 1.4.1). Катионы Ca^{2+} занимают в структуре апатита две кристаллографически различные позиции (рис. 1. а, в).

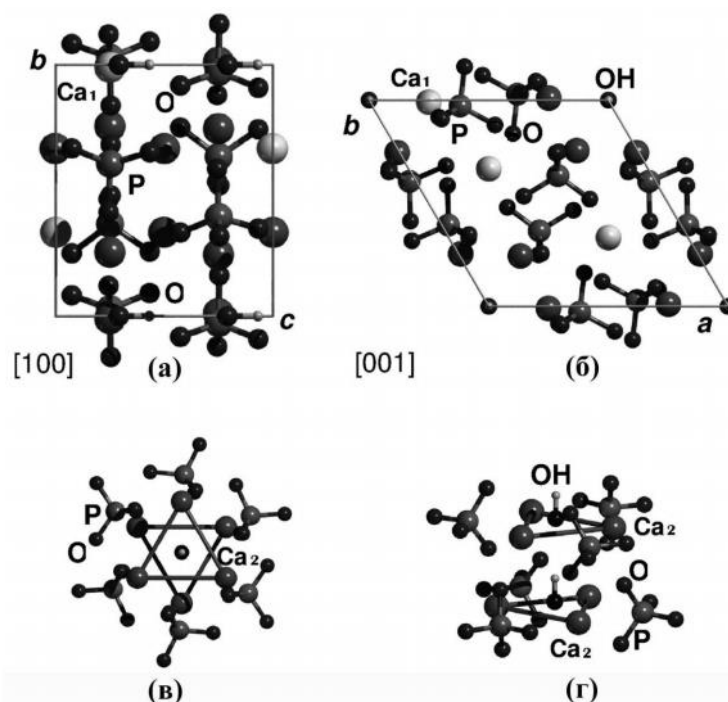


Рисунок 1.4.1. Кристаллографическая структура ГА [120]: а) координационное окружение ионов Ca_1 с учетом кристаллографического направления (100), б) кристаллографическая структура ГА, спроецированная на базисную плоскость элементарной ячейки (001), в) треугольники ионов Ca_2 вокруг ОН-канала с окружением из семи ионов кислорода, г) проекция

В соответствии с базой данных ICDD (International Center for Diffraction Data) для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с номером 09-0432 гексагональной сингонии параметры решетки составляют $a = b = 9,418 \text{ \AA}$, $c = 6,884 \text{ \AA}$.

1.5 Легирование магния другими элементами

Магниевого сплавы образуются в результате легирования магния алюминием, цирконием, цинком, марганцем, литием, редкоземельными и другими элементами. Одним из главных достоинств магниевых сплавов является их высокая удельная прочность. Кроме того, они хорошо обрабатываются резанием, легко шлифуются и полируются, удовлетворительно свариваются электроконтактной и дуговой сваркой [21].

Для плавки магниевых сплавов применяют тигельные печи с вынимающимся или стационарным тиглем или отражательные печи большой

вместимости. В разогретый тигель или печь загружают небольшое количество размолотого флюса и около половины всего количества магния, поверхность которого также засыпается флюсом. После расплавления первой порции магния постепенно загружают остальное количество магния. Затем, когда расплавится весь магний, в сплав при температуре 680 – 700°С вводят предварительно мелко раздробленную лигатуру алюминий-марганец [22].

Марганец в магниевые сплавы вводят при температуре 850°С в виде смеси металлического марганца или хлористого марганца с флюсом ВИЗ (способ получения стали, выплавленной соответственно электрошлаковым, вакуумно - дуговым или вакуумно - индукционным способом). В течение всего процесса плавки поверхность сплава должна быть покрыта слоем флюса ВИЗ.

Цинк добавляется в конце плавки при температуре расплава 700 – 720°С. При той же температуре в сплав добавляется бериллий в виде лигатур магний – бериллий или марганец-алюминий-бериллий, или в виде фторбериллата натрия NaBeF_4 . Лигатуры, содержащие бериллий, вводят в сплав до рафинирования, а фторбериллат натрия – во время рафинирования. Цирконий вводят в сплав в виде фторцирконата натрия Na_2ZrF_6 при температуре 850 – 900°С [23].

Заключительной стадией плавки любого магниевого сплава является обработка его в жидком состоянии с целью рафинирования, а также модифицирования структуры. Рафинирование магниевого сплава проводят после введения всех легирующих добавок и доведения температуры расплава до 700 – 720 °С. Лишь в случае обработки магниевого сплава фторбериллатом натрия температура нагрева сплава перед рафинированием повышается до 750 – 760°С. Обычно рафинирование производят путем перемешивания сплава железной ложкой или шумовкой в течение 3 – 6 минут, при этом поверхность расплава посыпают размолотым флюсом ВИЗ. Перемешивание начинают с верхних слоев сплава, затем ложку постепенно опускают вниз. Рафинирование считается законченным, когда поверхность сплава приобретает блестящий,

зеркальный вид. По окончании рафинирования с поверхности сплава счищают флюс, а зеркало сплава вновь покрывают ровным слоем свежей порции размолотого флюса ВИЗ. Затем магниевые сплавы, кроме сплавов МЛ4, МЛ5 и МЛ6, нагревают до $750 - 780^{\circ}\text{C}$ и выдерживают при этой температуре в течение 10 – 15 мин. В ходе плавки тщательно наблюдают за состоянием поверхности жидкого сплава. Если сплав начинает гореть, его необходимо засыпать порошкообразным флюсом при помощи пневматического флюсораспылителя [21-23].

В целях повышения коррозионной стойкости и механических свойств магниевых сплавов разработано несколько способов обработки их в жидком состоянии, например, способ последовательной обработки ванны жидкого сплава кальцием и гексахлорэтаном. Указанную обработку осуществляют по следующей технологии, кальций в количестве 0,1% вводят в сплав после его рафинирования при температуре 750°C [25]. Через 10 минут после введения кальция сплав обрабатывают гексахлорэтаном при температуре $750 - 780^{\circ}\text{C}$. Навеску гексахлорэтана в количестве 0,07 – 0,1% от массы шихты заворачивают в алюминиевую фольгу или тонкую бумагу и помещают в тигель. По окончании реакции с поверхности сплава снимают шлак, сплав покрывают слоем флюса. Сплав в тигле подвергают кратковременному рафинированию в течение 1 – 1,5 мин. После повторного рафинирования сплав выдерживают в течение 15 минут, после чего он готов к разливке [26].

Последовательная обработка магниевого сплава кальцием и гексахлорэтаном повышает плотность и позволяет значительно улучшить их механические свойства [25-27].

2 Методы управления коррозионными свойствами магниевого сплава

Особый интерес модифицирования поверхностей различных металлических конструкций, предназначенных для медицинских целей привел к созданию большого количества методик формирования ГА покрытий.

Основными методами для получения ГА покрытий являются: биомиметический метод [28-31], метод плазменного электролитического оксидирования [32-37], золь-гель технология [38] метод ионно-ассистированного нанесения [39-44] и ВЧ-магнетронное распыление [46-51].

2.1 Биомиметический метод

Одним из наиболее применяемых в биоинженерии способов получения ГА покрытий является биомиметический метод, в котором биологически активный слой ГА формируется на подложке после погружения в искусственно приготовленный раствор, имитирующий по минеральному составу внеклеточную жидкость (SBF). Процесс основан на гетерогенной нуклеации ГА из раствора SBF. ГА покрытия, полученные биомиметическим методом, обычно образуются при погружении на период около 14-28 дней с повторным наполнением раствора SBF. В последние годы были предприняты попытки [52-55] увеличения практической ценности данного процесса. Авторы работы [55], пытались разработать биомиметические ГА покрытия на подложках из титанового сплава путем погружения их в концентрированный раствор SBF (5XSBF) с и без использования стекла CaO-SiO_2 в качестве источника формирования апатитовой пленки на поверхности подложки.

В результате, покрытие, полученное путем погружения подложки в раствор 5XSBF, получилось равномерным и имело достаточную толщину (200 мкм). Однако было обнаружено, что покрытие плохо кристаллизуется [56].

2.2 Золь-гель технология

Наиболее изученным методом формирования ГА покрытий на поверхности металлов является шликерный (золь-гель технология). Основная проблема заключается в том, что с увеличением толщины ГА покрытия (в диапазоне до 100 мкм) возрастает его биоактивность, способность к остеоиндукции и остеокондукции, но падает механическая прочность и адгезия к подложке. Кроме того, в настоящее время нет однозначных данных

о том, какими физико-химическими свойствами (фазовый и элементный составы, структура, кристалличность, шероховатость, растворимость и т. д.) должна обладать поверхность имплантата, обеспечивающая его остеоинтеграцию [39].

2.3 Метод плазменного электролитического оксидирования

Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) основан на постоянной и знакопеременной импульсной поляризации материала в растворах электролитов при напряжениях, вызывающих протекание плазменных электрических разрядов на поверхности обрабатываемого электрода. При реализации ПЭО в зоне микропробоя достигается температура до нескольких тысяч градусов, а давление в каналах плазменных микроразрядов - до 100 Мпа [57, 58]. Более того, после такого высокоэнергетического воздействия происходит резкое охлаждение зоны пробоя до температуры электролита, что также не может не сказываться на физико-химических свойствах образуемых поверхностных слоев.

Интенсивный массоперенос, обусловленный высокими значениями напряженности электрического поля, в сочетании с термолизом раствора в пограничной с пробоем области позволяет внедрять в покрытие компоненты электролита. Варьированием же состава электролита и режимов формирования можно дополнительно регулировать химический состав, а, следовательно, целенаправленно изменять свойства поверхностных слоев [59-62].

Авторами работы [61] была проведена серия экспериментов по нанесению антикоррозионных кальцийсодержащих покрытий на биodeградируемый сплав магния AM50 методом ПЭО в анодном гальваностатическом импульсном режиме при плотности тока 30 мА/см^2 и продолжительности импульсов 2 мс и пауз между импульсами 18 мс в течение 15 мин в щелочном фосфатном электролите, со держащем гидроксид кальция Ca(OH)_2 и фосфат натрия $\text{Na}_3 \text{PO}_4$ [62]. Однако данный метод также имеет

недостаток: коррозионная стойкость формируемых с его помощью покрытий невысока, что обусловлено рыхлостью, пористостью и дефектами поликристаллического поверхностного слоя, а также недостаточной плотностью прилегающего к подложке слоя, содержащего наряду с оксидом магния MgO значительное количество фосфата магния $Mg_3(PO_4)_2$. При эксплуатации полученных покрытий в коррозионно-активной среде, в частности содержащей хлорид-ионы, последние проникают в поры и дефекты покрытия и взаимодействуют с подложкой, разрушая ее. Кроме того, такие покрытия не содержат гидроксиапатита, обладающего высокой биологической активностью [61].

2.4 Метод ВЧ-магнетронного распыления

Метод ВЧ-магнетронного распыления часто используется для нанесения ГА покрытий [60-63]. В магнетронных системах с ионным распылением, относящиеся к системам распыления диодного типа, работает следующий механизм: в них атомы удаляются с поверхности мишени (распыляемого материала) при бомбардировке рабочего газа ионами (в большинстве случаев аргона), которые образуются в плазме тлеющего разряда. Увеличивая интенсивность ионной бомбардировки мишени, то есть плотность ионного тока на поверхности мишени, можно повысить скорость распыления.

Устройства такого типа относятся к системам ионного распыления. Источник питания постоянного тока имеет напряжение 1000 – 1500 В, не превышая этот диапазон. Подается отрицательный потенциал на катод, между электродами возбуждается аномальный тлеющий разряд в атмосфере аргона. Возникновение разряда обеспечивает наличие магнитной ловушки при одних и тех же давлениях газа при более низких напряжениях по сравнению с диодными системами. Напряжение такого разряда лежит в диапазоне 300–700 В [64].

Метод ВЧ-магнетронного распыления обладает рядом преимуществ, относительно других методов, а именно:

- 1) отсутствие перегрева подложки;
- 2) низкая степень загрязнения напыляемых пленок;
- 3) высокая скорость распыления при низких напряжениях (600–800 В) и при низких давлениях рабочего газа ($5 \cdot 10^{-1}$ –10) Па;
- 4) возможность получения равномерных по толщине пленок не большой площади подложек [65].

Данный метод позволяет наносить однородные покрытия, но существуют трудности при нанесении на подложки сложной формы. Покрытия, полученные данным методом, могут использоваться в условиях нагрузок, например, в качестве ортопедических и дентальных имплантатов [66]. Одной из разновидностей магнетронного метода является высокочастотное магнетронное распыление.

Мишень, выполненная из диэлектрика, при бомбардировке положительно заряженными ионами, быстро накапливает положительный заряд, что позволяет распылять различные мишени, состоящие только из электропроводящих или полупроводниковых материалов. Заряд данного типа создает электрическое поле, которое тормозит бомбардирующие мишень ионы. В этом случае распыление мишени быстро прекратится.

Для того, чтобы распылять мишени, выполненные из диэлектрических материалов, нужно между анодом и катодом подавать переменное напряжение. В таком случае мишень будет поочередно обрабатываться потоками положительно заряженных ионов и электронов и (рис. 2.4.1) [67].

Подавая отрицательный потенциал на мишень (рис.2.4.1, а), начинают протекать процессы ее распыления ионами рабочего газа и одновременно их адсорбция на поверхности. И в итоге между электродами создается тормозящее электрическое поле, которое приводит к снижению и даже

прекращению распыления. Заменяя знак потенциала, подаваемого на мишень, на положительный ее поверхность обрабатывается электронами, что приводит к тому, что нейтрализуется адсорбированный заряд (рис.2.4.1, б). Эффективность такого метода будет мала, но в принципе позволяет распылять мишени, выполненные из диэлектриков [68-70].

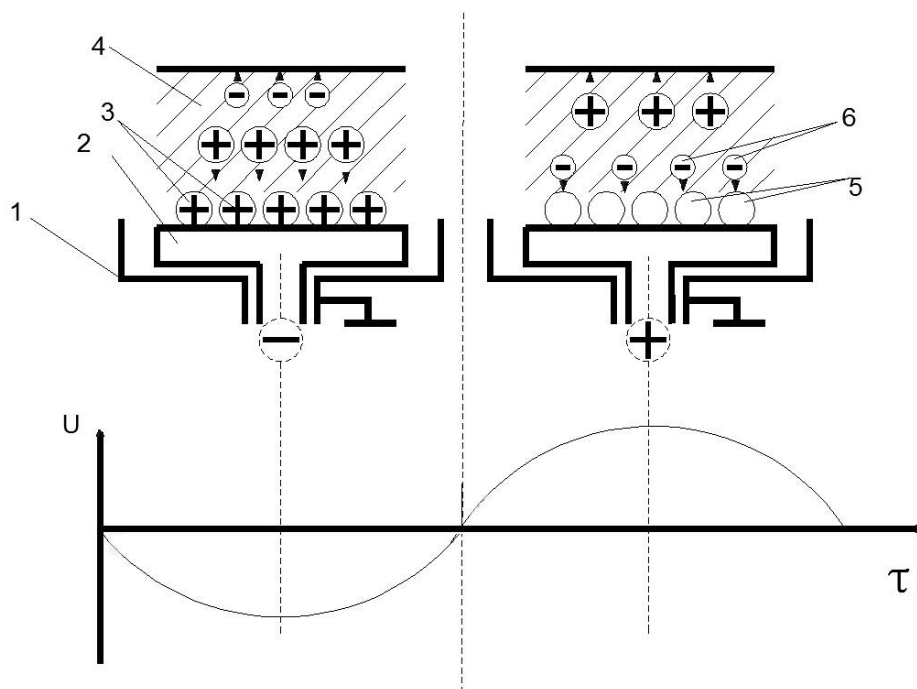


Рисунок 2.4.1. Схема высокочастотного магнетронного распыления при отрицательном (а) и положительном (б) полупериодах напряжения. 1–экран, 2–катод, 3–ионы, 4–плазма, 5–электроны, 6–молекулы [67]

2.5 Тепловое воздействие на структуру магниевого сплава

Авторы работ [73, 74] сообщают, что термическая обработка при температуре ближе к Сольвус, ведет к нарушению β -фазы в виде пластинчатой деформации и дисперсионного распределения β -фаз. Также в работе [127] сообщается, что отжиг при температуре 365 к 365415°C является причиной роспуска β -фазы и воспроизведения микроструктуры в магниевых сплавах (AZ91, AZ31), состоящей в основном из α -фазы. В данной работе термическая обработка является ключевым этапом обработки биокompозита, т.к. увеличивает адгезионные свойства и повышает кристалличность, что благоприятно влияет на клеточную адгезию [73].

2.6 Смачиваемость

Смачиваемость – это поверхностное явление, возникающее на границе раздела фаз, одна из которых твердое тело, а другие – жидкости или жидкость и газ. Смачиваемость проявляется в частичном или полном растекании жидкости по твердой поверхности, пропитывании пористых тел и порошков.

2.7 Краевой угол смачивания

Количественной мерой смачивания служит краевой угол θ между касательной АВ к искривлённой поверхности жидкости и смоченной площадью АА (рис.2.7.1). Граничный контур (периметр основания капли) называется линией трехфазного контакта (ЛТК). Этот термин подчеркивает, что в смачивании учувствуют три фазы: 1) твердое тело, 2) смачивающая жидкость, 3) фаза- «предшественник», которая находилась в контакте с твердой поверхностью до подвода жидкости.

Центральное положение теории Юнга-Лапласа: краевой угол определяется конкуренцией двух сил, действующих на ЛТК (рис.2.7.1). Одна сила – это притяжение молекул жидкости к ближайшим молекулам жидкости на поверхности капли. В расчете на единицу длины ЛТК это сила поверхностного натяжения жидкости $\gamma_{жг}$ (в мН/м) [76].

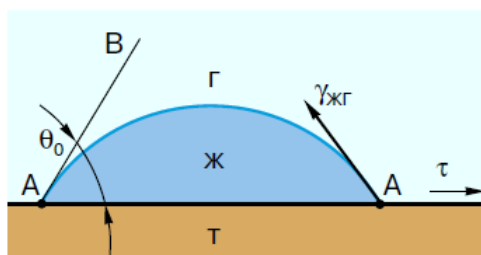


Рис. 2.7.1. Краевой угол θ_0 капли жидкости (ж) на твердой поверхности (т); третья фаза – газ (г)

Другая сила создается притяжением тех же молекул ЛТК к ближайшим молекулам на поверхности твердое тело-газ. Эта сила направлена вдоль

поверхности твердого тела во внешнюю сторону от ЛТК. Юнг назвал ее силой адгезии τ (adhesion – прилипания). Равновесный краевой угол θ_0 находят из условия механического равновесия на ЛТК [76].

Фундаментальный закон смачивания в формулировке Юнга имеет вид:

$$\cos\theta_0 = \frac{\tau}{\gamma_{жг}}. \quad (2.7.1)$$

В более общей форме равновесный краевой угол определяется термодинамически (Гиббс, 1878 год) из условия минимальности свободной поверхностной энергии F_n трехфазной системы твердое тело – жидкость – газ. В случае капли (рис. 2.7.1)

$$F_n = \sigma_{тг}\omega_{тг} + \sigma_{тж}\omega_{тж} + \sigma_{гж}\omega_{гж}, \quad (2.7.2)$$

где $\omega_{тг}$, $\omega_{тж}$, $\omega_{гж}$ (в m^2) – площади контакта фаз твердое тело – газ, твердое тело – жидкость, жидкость – газ, $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{гж}$ (в $mДж/m^2$) – удельные свободные энергии этих поверхностей. Для жидкостей численные значения поверхностного натяжения и поверхностного натяжения и поверхностной энергии совпадают, то $|\gamma_{жг}| = |\sigma_{гж}|$.

Из условия $F_n = \min$ следует:

$$\cos\theta_0 = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}} \quad (2.7.3)$$

Это уравнение представляет современную формулировку основного закона смачивания.

В зависимости от значений угла θ различают случаи несмачивания ($\theta > 90^\circ$ или $\cos \theta < 0$), ограниченного смачивания ($\theta < 90^\circ$ или $\cos \theta > 0$) и растекания (полного смачивания, когда равновесный краевой угол не устанавливается, и капля растекается в тонкую пленку), которым соответствуют определенные соотношения между удельными величинами поверхностных энергий [76].

2.8 Гистерезис

Перейдем к описанию гистерезисных эффектов, возникающих при смачивании. По закону Юнга, краевой угол θ_0 зависит только от термодинамических параметров $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{гг}$. Поэтому для каждой системы равновесный угол при заданных условиях (температура, давление) имеет единственное значение. Однако экспериментальные исследования показывают, что измеряемые краевые углы (для одной и той же системы) часто зависят от нескольких дополнительных факторов и принимают разные значения. Зависимость краевых углов от условий их формирования называется гистерезисом смачивания.

Обычно для измерения краевых углов на горизонтальную пластину наносят небольшую каплю. При такой процедуре жидкость натекает (наступает) на твердую поверхность, постепенно вытесняя с нее предшествующую фазу (газ). Поэтому угол, измеренный после прекращения растекания, называется углом натекания θ_n (или наступающим краевым углом) [76].

Возможен и другой порядок измерений. Сначала образец помещают в жидкость, то есть принудительно смачивают всю твердую поверхность, потом к пластине подводят пузырек газа [78]. Под его действием жидкость оттекает (отступает) с ранее смоченной поверхности. Поэтому угол, измеренный в момент начала течения жидкости, называется углом оттекания $\theta_{от}$ (или отступающим углом). Обычно $\theta_n > \theta_{от}$. Различие краевых углов при натекании и оттекании называется порядковым гистерезисом. Термин «порядковый» подчеркивает важность последовательности контакта поверхности твердого тела с двумя другими фазами, участвующими в смачивании [76].

Первые исследования порядкового гистерезиса выполнил в 30-х годах П.А. Ребиндер. Он предложил первое объяснение причин его возникновения. Суть идеи – на ЛТК помимо адгезионного притяжения и поверхностного

натяжения действует третья сила ψ (в мН/м), сходная с трением. Тем самым мениску в непосредственной близости от ЛТК приписываются механические свойства твердого тела [76, 77].

При натекании на сухую поверхность сопротивление может иметь одно значение ($\psi_{\text{и}}$), при оттекании с ранее смоченной площади – другое ($\psi_{\text{от}}$). Обычно $\psi_{\text{и}} > \psi_{\text{от}}$.

С учетом силы трения условие механического равновесия на ЛТК принимает вид:

$$\cos\theta_{\text{и}} = \cos\theta_0 - \frac{\psi_{\text{и}}}{\sigma_{\text{жг}}}, \quad (2.8.1)$$

$$\cos\theta_{\text{от}} = \cos\theta_0 - \frac{\psi_{\text{от}}}{\sigma_{\text{жг}}} \quad (2.8.2)$$

Опыты В.С. Веселовского и В.НН. Перцова (1936 год) установили, что сила ψ включает статическое трение (его надо преодолеть для начала движения ЛТК) и динамическое трение при скольжении ЛТК. Динамическое сопротивление на 20–30% меньше статического. Сила трения возникает при перемещении ЛТК перпендикулярно самой ЛТК и составляет несколько мН/м. При движении вдоль ЛТК $\psi = 0$ [76-78].

Экспериментальные данные гистерезиса смачиваемости дают понимание о шероховатости поверхности, химических примесях или неоднородности в структуре твердой поверхности, которые также могут играть существенную роль в смачиваемости, а также о растворенных в жидкости веществах (поверхностноактивные вещества, полимеры и т. п.) могут образовывать на поверхности подложки пленку, присутствие или отсутствие которой иногда приводит к явлению гистерезиса [80,81].

3 Экспериментальная часть

3.1 Изготовление мишени

Материалом мишени был выбран ГА. Механохимическим способом был подготовлен порошок, который в дальнейшем, используя керамическую технологию, был спрессован под давлением 5,95 атм. в мишень нужной

формы. В качестве связующей жидкости использовали 1% поливиниловый спирт. Далее порошок тщательно перетирали в ступке и перемешивали механической мешалкой в течение 60 мин. Прессование мишени происходило при давлении 90 МПа. Затем мишень была подвергнута отжигу при температуре 1100°C в течение 24 ч. Диаметр мишени – 20 см, толщина – 7 мм.

3.2 Магниево-цинковые сплавы AZ31 и AZ91. Подготовка поверхности для осаждения покрытия.

В качестве материала для исследования были выбраны магниевые подложки сплава AZ 31 (Mg 96%; Al 3%; Zn 1%) и AZ 91 (Mg 90%; Al 9%; Zn 1%), размерами 15×15×2 мм 20×20×2 мм, соответственно. Перед напылением образцы были отполированы на шлифовально-полировальном станке «САПФИР». Первым для первого этапа полировки был выбран полировальный диск с размером зерна 26 мкм, для того, чтобы избавиться от неровностей и примесей на поверхности образцов магниевых сплавов. Затем, для получения более гладкой поверхности использовались шлифовальные диски с размером зерна 15 мкм и 5 мкм. Последним этапом полировки, для получения зеркальной и гладкой поверхности применяли тканевый диск, на который наносилась алмазная суспензия для получения зеркальной поверхности, шероховатость которой составляла $S_a=60\div90\pm10$ нм. После полировки поверхности магниевых сплавов были подвергнуты обработке в ультразвуковой ванне, наполненной ацетоном. Завершающим этапом подготовки образцов была сушка при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Для формирования ГА покрытий была использована ионно-плазменная установка с ВЧ-магнетронным источником частотой 13,56 МГц. Методом ВЧ-магнетронного распыления были сформированы ГА покрытия в режиме работы установки 500 Вт, 0,4 Па, продолжительность напыления составила 600 минут, рабочий газ аргон (Ar). Расстояние мишени от магнетрона составляла 40 мм. После напыления была измерена толщина ГА

покрытий, с использованием эллипсометра ELLIPS-1891 SAG setup (Россия), и составила 1000 ± 100 нм.

Установка (рис. 3.2.1, 3.2.2) состоит из вакуумной камеры из нержавеющей стали с системой вращения и качания обрабатываемых деталей в плоскости параллельной плоскости мишени, что значительно увеличивает зону равномерного осаждения покрытий, вакуумной системы, системы водяного охлаждения, системы электропитания и управления. Внутри камеры расположен ввод ВЧ магнетрона, который служит для распыления мишени. В качестве ВЧ-генератора с автоматическим согласованием выбран генератор фирмы COMDEL (13,56 МГц). Над мишенью установлен держатель образцов.



Рисунок 3.2.1 – Автоматизированная вакуумная ионно-плазменная установка модифицирования поверхности материалов медицинского назначения

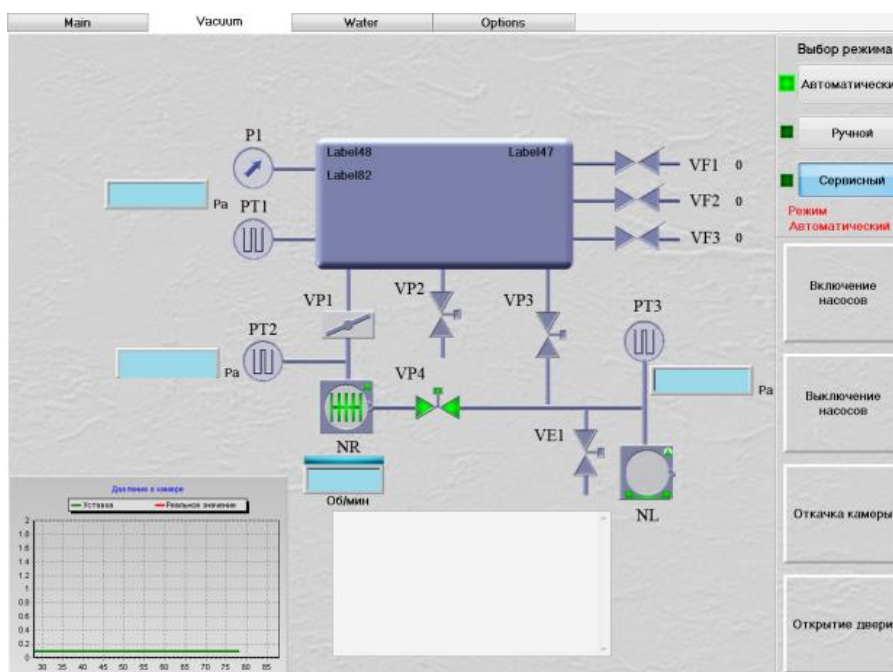


Рисунок 3.2.2 – Интерфейс управления вакуумной системой автоматизированной установки

Вакуумная ионно-плазменная установка модифицирования поверхности материалов предназначена для осаждения биосовместимых покрытий методом ВЧ-магнетронного распыления. Вакуумная откачка происходит с использованием форвакуумного и турбомолекулярного насосов. Вакуумная система установки обеспечивает создание в рабочей камере необходимого рабочего давления, которое лежит в диапазоне $(10^{-2}-5)$ Па. Система водяного охлаждения состоит из входного, выходного коллекторов и трубопроводов. Все водоохлаждаемые узлы установки питаются от магистрали по отдельным веткам охлаждения.

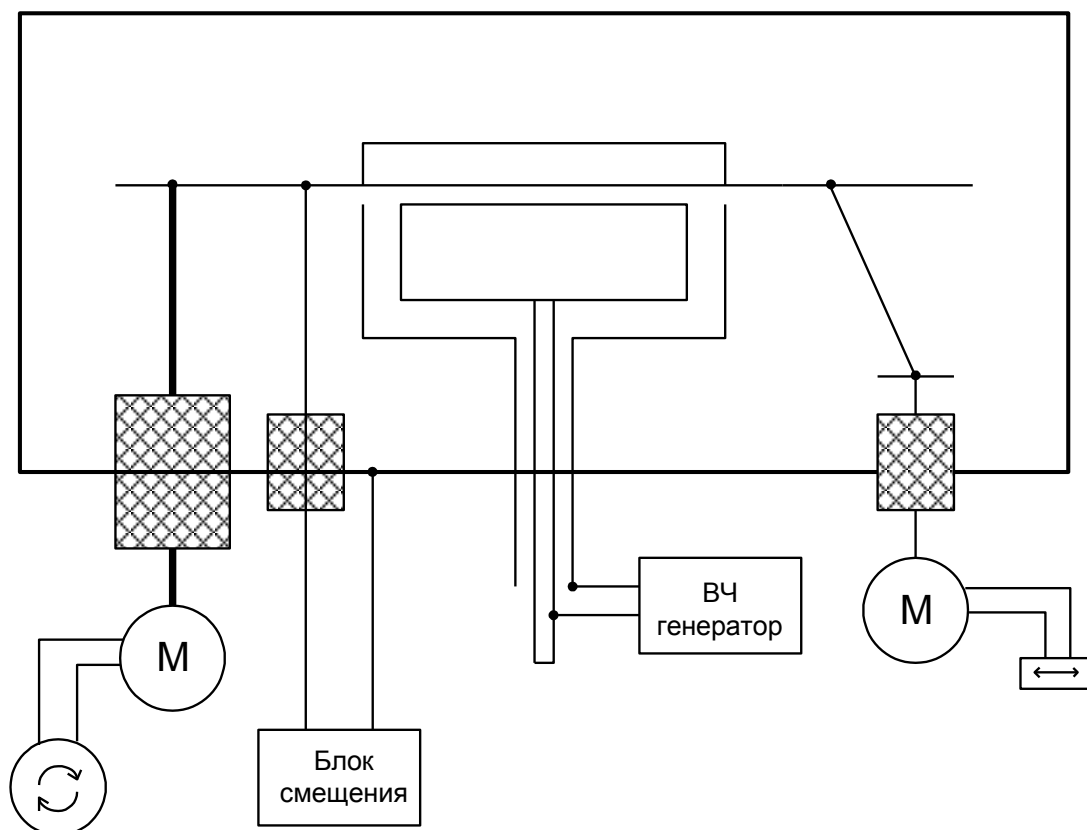


Рисунок 3.2.3 – Блок-схема установки

Управление системами установки осуществляется с помощью системы управления на базе персонального компьютера и промышленного контроллера. Связь осуществлена по стандарту RS-485. Установка полностью автоматизирована. Имеется: автоматическая вакуумная откачка, блокировки аварийных ситуаций, автоматическая корректировка рабочего давления и объемного соотношения газов, автоматическое проведение, технологического процесса. Программа управления способна самостоятельно провести технологический процесс по введенной оператором технологической карте, осуществляя сотни шагов в едином технологическом цикле.

3.3 Измерение шероховатости поверхности после напыления

Для прямых измерений шероховатости поверхностей магниевых сплавов с ГА покрытием и без применяли бесконтактный профилометр «Micro Measure 3D Station». Технология которого заключается в вычитании двух разных отражений из оптически прозрачной пленки, либо

интерферометрический метод для очень тонких пленок. Для оптически непрозрачных пленок используется метод измерения высоты шага для расчёта толщины пленки в том случае, если часть поверхности не имеет покрытия. Благодаря небольшому размеру светового пятна, прибор с большой точностью определяет шероховатость поверхностей.

Функциональные возможности прибора могут быть применены для таких практических приложений, как анализ морфологии поверхности, определение структурных и фазовых составляющих сталей, чугунов, цветных металлов, диэлектрических включений в металлах, гранулометрический анализ порошков и пор, анализ толщины нанометровых слоев материалов, металлографический анализ методом сравнения с эталонами и ряд других. Производитель: STIL (Франция). Шероховатость поверхности магниевых сплавов AZ31 и AZ91 с ГА покрытием составила $S_a=72\pm3$ нм.

3.4 Термический отжиг

Согласно [128, 129], температура и продолжительность термообработки влияют на свойства ГА покрытий. Отжиг ГА покрытий увеличивает показатель адгезии подложки к покрытию при переходе от аморфного состояния к кристаллическому [130]. Авторы работ [73] сообщили о соотношении между отношением S_a / P и температуры кристаллизации. В работе [74], после термической обработки уменьшения соотношения S_a / P не было обнаружено, а, следовательно, отжиг является необходимым мероприятием в случае, когда нужно улучшить адгезионные свойства композита (ГА покрытие + магниевая подложка).

В связи с этим, часть образцов была подвергнута термическому отжигу при атмосферном давлении при температуре 450°C в течение 120 мин., скорость нагрева и остывания камеры составляла 1°K/мин. Данный режим был выбран, т.к. магниевые сплавы имеют низкую температуру плавления, но при 450°C ГА кристаллизуется [75]. Отжиг образцов с ГА покрытием обеспечивает умеренную гидрофильность, делая поверхность более

коррозионно-устойчивой (см. результаты смачиваемости). Поэтому данный режим термической обработки наиболее подходит в случае композита магний + ГА покрытие.

3.5 Рентгенофазовый анализ

Для исследования структурно-фазового состава образцов магниевого сплава использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Метод РФА позволяет анализировать качество кристалла, фазовый состав и параметры кристаллической решетки.

Метод РФА основан на законе Вульфа-Брэгга, согласно которому, излучение, отраженное от соседних атомных плоскостей будет усиливаться, когда разность хода равна целому числу n длин волн λ . Уравнение Вульфа-Брэгга является:

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (3.5.1)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – брэгговский угол, λ – длина волны рентгеновского излучения, n – порядок дифракционного максимума.

Дифракция происходит от кристаллитов, которые ориентированы случайным образом, чтобы удовлетворять условию Брэгга.

В данной работе использовался дифрактометр D8 Advance Bruker. Покрытия были исследованы с шагом сканирования $0,01^\circ$ при 40 кВ и 40 мА скользящим пучком ($2\theta=1^\circ$). Для описания и обработки рентгенограмм использовалась база данных International Center for Diffraction Data (ICDD). Номер каточки 09-4332.

3.6 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) имеет большие возможности, позволяющие на современном уровне изучать строение микрорельефа поверхности. Метод СЭМ применяется для определения структуры поверхностей материала. Взаимодействие электронов сфокусированного пучка с атомами образца может приводить не только к их

рассеянию, которое используется для получения изображения в просвечивающих электронных микроскопах, но и к появлению различных вторичных явлений, несущих информацию о свойствах поверхности материала [73].

Энергия и глубина выхода вторичных частиц определяются их природой, свойствами материала и энергией первичных электронов. Для создания изображения в СЭМ наиболее часто регистрируются упругорассеянные первичные электроны либо вторичные электроны. В СЭМ изображение поверхности во вторичных частицах создается благодаря развертке сфокусированного пучка электронов (зонда) по поверхности исследуемого образца. Пучок требуемого диаметра непрерывно обегает некоторый участок образца аналогично лучу, оббегающему экран телевизионной трубки. Электрический сигнал, возникающий при бомбардировке объекта электронами пучка, используется для формирования изображения на экране телевизионного кинескопа или электронно-лучевой трубки, развертка которой синхронизирована с системой отклонения электронного пучка. Поскольку контраст, возникающий при регистрации отраженных, т.е. упругорассеянных и вторичных электронов, в основном, связан с углом падения электронов на образец, то на изображении выявляется поверхностная структура.

Исследования морфологии поверхности ГА покрытий, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления на подложках магниевого сплава, осуществлялись на сканирующем электронном микроскопе «ESEM Quanta 400 FEG» со встроенным энергодисперсионным анализатором «EDX analysis system Genesis 400, SUTW-Si (Li) detector», работающим в условиях высокого вакуума (10^{-5} Па). Предварительно на образцы наносился проводящий слой платины и золота в течение 15 сек, энергия пучка составляла 15 кЭв.

3.7 Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является одним из методов зондовой микроскопии для исследования локальных свойств поверхности, в котором анализируют силу взаимодействия иглы кантилевера (зонда) с поверхностью исследуемого образца в процессе сканирования, используемый также в нанотехнологии для направленного модифицирования поверхности вещества (материала) на уровне отдельных атомов [91].

В отличие от сканирующей туннельной микроскопии, АСМ позволяет исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зависит от размера кантилевера и кривизны его острия. Разрешение достигает атомарного уровня по горизонтали и существенно превышает его по вертикали. Обычно под взаимодействием понимают притяжение или отталкивание зонда и поверхности под действием близкодействующих сил Ван-дер Ваальса, однако существует целый ряд модификаций метода для анализа иных взаимодействий, например, электростатических, магнитных, сил трения. Когда игла находится на достаточно большом расстоянии от образца, зонд слабо притягивается к образцу [90]. С уменьшением расстояния это притяжение усиливается до тех пор, пока электронные облака иглы и атомов поверхности не начнут испытывать электростатическое отталкивание. Суммарная сила обращается в ноль на расстоянии порядка длины химической связи (несколько десятых нм); при меньших расстояниях доминирует отталкивание [83]. В зависимости от расстояний от иглы до образца, используемых для получения АСМ-изображений, возможны следующие режимы (моды) работы АСМ:

- контактный режим (контактная мода (contact mode));
- бесконтактный режим (бесконтактная мода (non-contact mode));
- полуконтактный режим (полуконтактная мода (tapping mode)).

При контактном режиме расстояние от иглы до образца составляет порядка нескольких десятых нм. Таким образом, игла АСМ находится в мягком физическом контакте с образцом и подвержена действию сил отталкивания. В этом случае взаимодействие между иглой и образцом заставляет кантилевер изгибаться, повторяя топографию поверхности. Топографические изображения в АСМ обычно получают в одном из двух режимов:

- режим постоянной высоты;
- режим постоянной силы.

При бесконтактном режиме (режиме притяжения) кантилевер с помощью пьезокристалла колеблется над изучаемой поверхностью с амплитудой ~ 2 нм, превышающей расстояние между зондом и поверхностью [84]. По изменению амплитуды или сдвигу резонансной частоты колебаний в ходе сканирования поверхности определяется сила притяжения и формируется изображение поверхности. Полу контактный режим аналогичен бесконтактному режиму с тем отличием, что игла кантилевера в нижней точке своих колебаний слегка касается поверхности образца. При использовании АСМ в нано литографии работа ведется в контактном режиме с контролируемым перемещением острия зонда по заданной схеме. При использовании специальных кантилеверов можно изучать электрические и магнитные свойства поверхности [91, 92, 83, 84].

3.8 Измерение краевого угла смачиваемости, определение свободной поверхностной энергии и гистерезиса

Смачиваемость – это поверхностное явление, возникающее на границе раздела фаз, одна из которых твердое тело, а другие – жидкости или жидкость и газ. Смачиваемость проявляется в частичном или полном растекании жидкости по твердой поверхности, пропитывании пористых тел и порошков. Смачиваемость характеризуется углом смачивания θ .

Равновесный краевой угол θ определяется законом Юнга

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}} \quad (3.8.1)$$

где $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ТЖ}$ и $\sigma_{ЖГ}$ – удельные свободные поверхностные энергии на границах раздела твердое тело/газ, твердое тело/ жидкость и жидкость/газ.

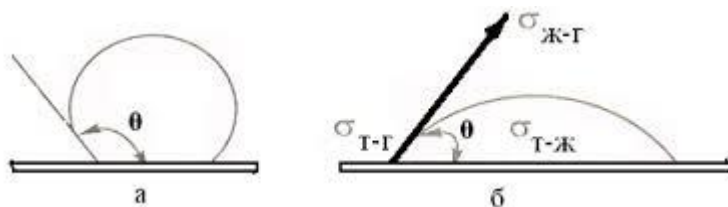


Рисунок 3.8.1 – Капля жидкости на твердом теле

Свободная поверхностная энергия твердых материалов не может быть измерена непосредственно, она рассчитывается на основе краевого угла смачивания поверхности различными жидкостями. Основная задача при анализе свободной энергии поверхности - правильно подобрать тестовые жидкости и метод расчета, чтобы получить максимально достоверные результаты.

Как правило, для неполярных поверхностей используют неполярные жидкости и теории, которые не придают особого значения межмолекулярным взаимодействиям. Для полярных поверхностей, наоборот, применяются полярные жидкости и теории, основанные на взаимодействии активных центров (молекул) поверхности с газовой или жидкой фазой.

3.9 Метод Зисмана

Зисман предполагал, что свободная энергия твердой поверхности пропорциональна поверхностному натяжению жидкости, полностью смачивающей эту поверхность (т.е. $\theta = 0^\circ$). По методу Зисмана строят график в координатах $\cos \theta$ (ось Y) - θ (ось X) для различных жидкости и далее экстраполируют усредненную кривую до $\cos \theta = 1$, полученное значение σ и является критическим напряжением сдвига [85].

$$W_{SL} = \sigma_L(\cos \theta + 1) \quad (3.9.1)$$

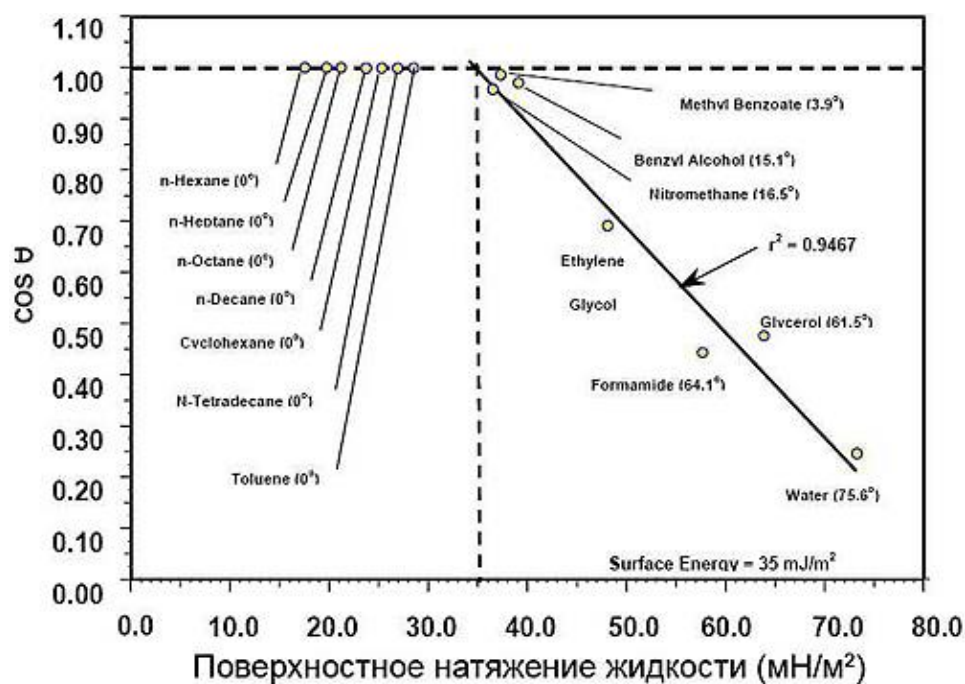


Рисунок 3.9.1 – График зависимости для полиметилметакрилата

В основном теория Зисмана великолепно работает на неполярных поверхностях (полиэтилен, полипропилен). Но для полярных поверхностей (стекло, керамика и металлы) теория Зисмана неадекватна, т.к. она основана на однопараметрической модели. Полимерные поверхности, которые подвергались термообработке или обработке плазмой, как правило, будут содержать полярные центры. Кроме того, существуют полярные полимеры (с гетероатомами), например, полиамиды, полиэфиры, полиакрилаты, поликарбонаты и др. В этом методе игнорируются межмолекулярные взаимодействия между жидкостью и твердым телом, а они очень сильны для полярных веществ.

3.10 Метод Фоукса

Двухкомпонентная модель Фоукса также рассматривает полярные и дисперсионные взаимодействия, но с точки зрения адгезии. С математической точки зрения, теория Фоукса равнозначна теории ОВРК, но данное уравнение решается в два этапа [86].

На первом этапе определяется дисперсная составляющая СЭП с помощью неполярной жидкости (как правило, дийодметана CH_2I_2): т.к. у такой

жидкости нет полярной составляющей, то уравнение упрощается и дает возможность рассчитать дисперсионную составляющую СЭП твердой поверхности.

$$\cos\theta = \sqrt{\sigma_S^D} \sqrt{\frac{1}{\sigma_L^D}} \text{ (для неполярной жидкости)} \quad (3.10.1)$$

На втором этапе уравнение решают относительно полярной жидкости (как правило, воды), для которой известны полярная и дисперсионная составляющие [86].

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \cdot \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D} \quad (3.10.2)$$

Двухкомпонентная модель Фоукса подходит для полярных поверхностей, но этот подход дает более высокие значения СЭП, чем по методу ОВРК. Построенная на основе изучения адгезии, модель Фоукса часто используется для изучения адгезионных свойств покрытий. Многие пользователи определяют СЭП по методу Фоукса, затем по методу Оунса-Уэндта, затем по разности этих значений находят энергию адгезии (энергию сцепления между поверхностью и покрытием). Наибольшая адгезия будет наблюдаться, когда поверхность с большим процентом полярной составляющей будет смачиваться столь же полярной жидкостью [86].

3.11 Метод Фоукса (расширенный)

В расширенном методе Фоукса, кроме полярной и дисперсной составляющих СЭП, рассматриваются водородные связи. В этом случае, решение уравнения проводится в три этапа: сначала с неполярной жидкостью, далее с полярной жидкостью, у которой отсутствуют водородные связи и завершается измерение на полярной жидкости с водородной составляющей [86].

$$\sigma_L(\cos\theta + 1) = 2 \left(\sqrt{\sigma_L^D \cdot \sigma_S^D} + \sqrt{\sigma_L^P \cdot \sigma_S^P} + \sqrt{\sigma_L^H \cdot \sigma_S^H} \right) \quad (3.11.1)$$

3.12 Метод Ву

При исследовании межфазного натяжения Ву также начал с полярной и дисперсной составляющих. Однако в отличие от других исследователей, которые использовали в своих расчетах геометрическую прогрессию, Ву взял за основу среднегармоническое значение. В результате он достиг более точных результатов, в частности для систем с большой свободной энергией поверхности.

$$\sigma_L(\cos\theta + 1) = 2 \left(\frac{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D}{\sigma_S^D + \sigma_L^D} + \frac{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P}{\sigma_S^P + \sigma_L^P} \right) \quad (3.12.1)$$

Для решения уравнения Ву необходимо как минимум 2 жидкости: полярную и неполярную. Для увеличения точности расчета можно увеличить количество жидкостей. В результате решения уравнения получаются две пары решений. Если одно из них имеет отрицательные значения, то выбор сделать не трудно, в противном случае необходимо свериться с результатами по другим методам расчета.

3.13 Метод Шельца

Данный метод используется только для поверхностей с высокой свободной энергией. Материалы с высокой энергией поверхности обычно хорошо смачиваются любыми жидкостями, поэтому их СЭП не может быть определена обычными методами. Для того чтобы исследовать такие системы, необходимо изменить обычную процедуру измерения: краевой угол ("капли") измеряют в среде другой жидкости ("среды") на или под поверхностью.

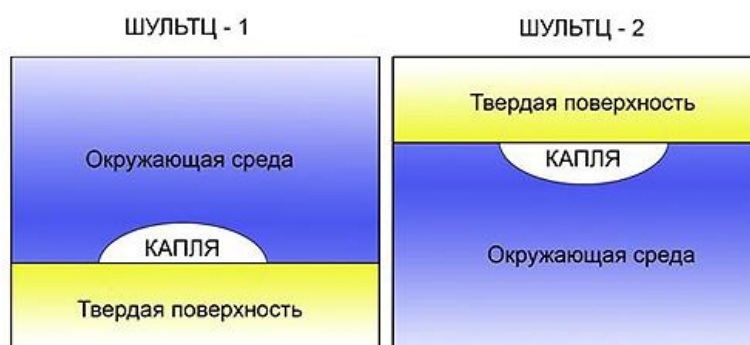


Рисунок 3.13.1 – Модель смачиваемости методом Шельца

В методе Шюльц-1 "капля" неизменна, а меняется окружающая фаза ("среды"). В качестве "капли" обычно используется вода, в качестве окружающей среды - более легкая жидкость, которая не смешивается с водой. В методе Шельтца-2 "капля" - более легкая жидкость, чем окружающая среда. Капля находится под поверхностью и напоминает больше не "лежашую", а "висящую" каплю. Во втором методе "среда" является постоянной жидкостью, а "капли" - различными. Преимуществом по отношению к методу Шюльц-1 является то, что измеряемый краевой угол больше, а, следовательно, выше точность [86].

$$\sigma_{LK} - \sigma_{LCP} \sigma_{LLK}^{\frac{CP}{CP}} \cdot \cos \theta = 2\sqrt{\sigma_S^D} \cdot \left(\sqrt{\sigma_{LK}^D} - \sqrt{\sigma_{LCP}^D} \right) + W_{SLK}^P - W_{SLCP}^P \quad (3.13.1)$$

Расчет СЭП производится аналогично расчету метода Фоукса. Сначала производится расчет по неполярной жидкости, обладающей только дисперсионной составляющей, что позволяет определить дисперсионную составляющую поверхности. Далее уравнение решается для полярной жидкости, чтобы определить полярную составляющую поверхности.

3.14 Метод Оусса и Гуда

Оусс и Гуд также выделяли дисперсионную и полярную составляющие свободной энергии поверхности, но полярный компонент описывали с помощью льюисовых кислот и оснований. Таким образом, у них получалась трехкомпонентная модель: дисперсионная, кислотная и щелочная составляющие. Кислотная составляющая характеризует склонность поверхности при участии во взаимодействиях выступать в качестве донора электронов, а щелочная составляющая - в качестве акцептора электронов.

Для того чтобы решить уравнение Оусса и Гуда (определить σ_S) необходимы данные, как минимум, по трем жидкостям: σ_S^+ , σ_S^- и краевой угол θ . Как минимум две жидкости должны иметь кислотную и основную составляющие отличные от нуля. Кроме того, хотя бы одна жидкость должна

иметь равные основную и дисперсную составляющие ($\sigma_S^D = \sigma_S^-$), обычно для этих целей используют воду, т.к. она нейтральна по шкале Льюиса.

$$(1 - \cos\theta) \cdot \sigma_L = \sigma_S + \sigma_L - 2 \cdot \left(\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^+ \cdot \sigma_L^-} + \sqrt{\sigma_S^- \cdot \sigma_L^+} \right) \quad (3.14.1)$$

3.15 Метод ОВРК (метод Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле)

Оунс, Вендт, Рабель и Кьельбле рассматривали поверхностное натяжение с точки зрения полярной и дисперсной составляющих. Они представили, что энергия поверхности твердого тела включает две составляющие: дисперсионную и полярную. Дисперсионная составляющая включает силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия, полярная составляющая - сильные взаимодействия и водородные связи. На основе этих представлений было выведено уравнение.

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \cdot \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D} \quad (3.15.1)$$

Для расчета по модели ОВРК кроме поверхностного натяжения жидкости и краевого угла, необходимо знать дисперсионную и полярную составляющие. Для определения полярной и дисперсионной составляющих жидкости используют поверхность с известными данными, например, тефлон (PTFE). Предполагается, что СЭП чистого тефлона 18,0 мДж/м², и у него нет полярной составляющей. Значения полярной и дисперсионной составляющей для некоторых жидкостей имеются в литературе, а также в базе данных программ KRUSS. Зная составляющие жидкости, можно определить составляющие исследуемой твердой поверхности [87].

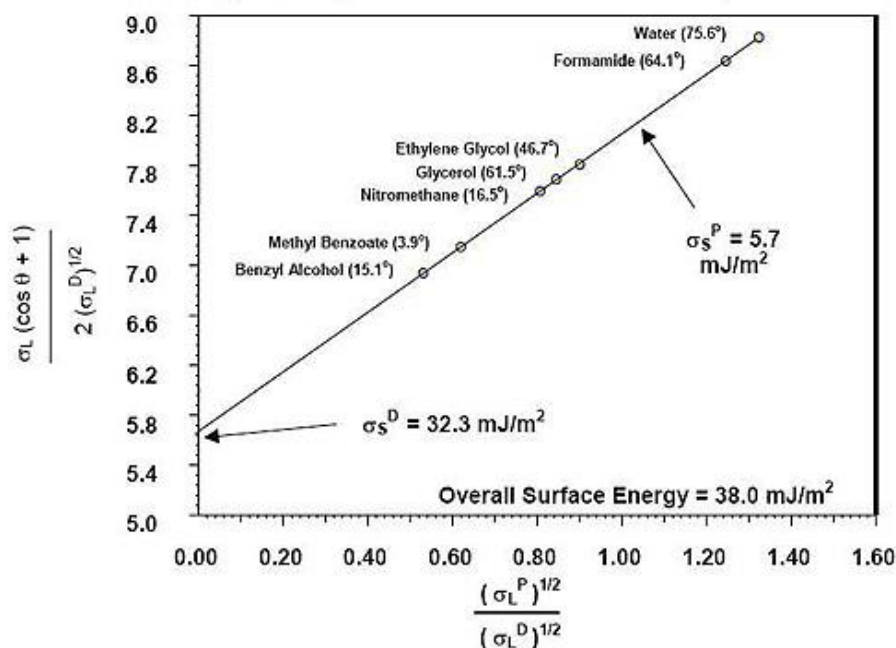


Рисунок 3.15.1 – График Оунса-Уэндта для метилметакрилата

Измерение краевого угла смачивания θ образцов и расчет свободной поверхностной энергии, производились с использованием установки «Contact Angle Measuring System», используя метод сидячей капли. В работе были использованы 3 жидкости: вода, дийодметан и этиленгликоль, с известными величинами поверхностного натяжения, а также компонентами дисперсного и полярного взаимодействия. Эксперимент проводился при комнатной температуре. Поверхностная энергия и ее полярные и дисперсионные компоненты были определены методом ОБПК (WORK, Owens – Wendt – Rabel – Kaelble) [87].

3.16 Наноиндентирование

Наноиндентирование – это испытание различных материалов методом индентирования, т.е. вдавливания в поверхность образца индентора, применяемое к нанобъемам материала (в нашем случае ГА покрытия, имеющие наноструктуры).

Типичная для этого метода экспериментальная кривая в виде графика зависимости нагрузки (P) от глубины вдавливания (h), а также

отсканированное изображение отпечатка представлены на рисунке. Кривая состоит из двух частей, соответствующих процессу нагрузки и разгрузки.

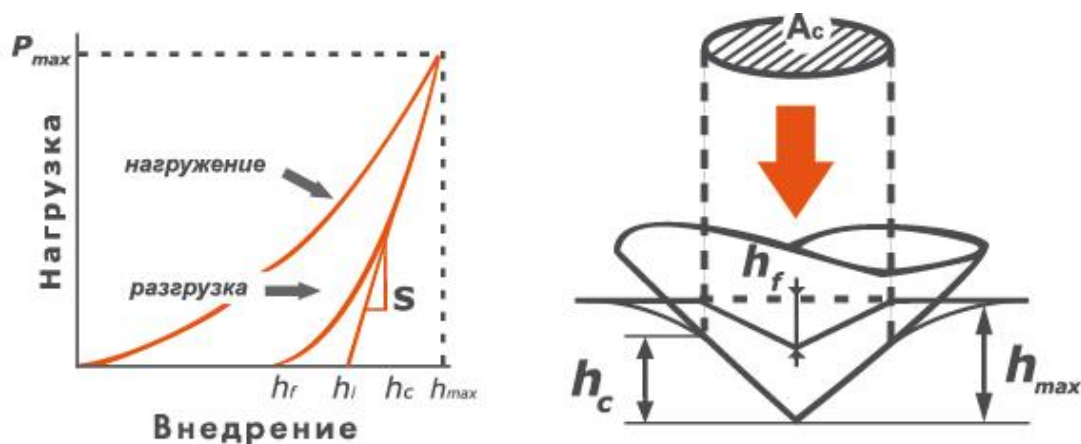


Рисунок 3.16.1 – Общий вид кривой нагружения и схема контакта с обозначениями величин, используемых в методике расчета модуля упругости и твердости

В рамках данного метода твердость H образца определяется уравнением:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (3.16.1)$$

Здесь A_c – это площадь проекции отпечатка при максимальном значении приложенной нагрузки P_{max} . Значение приведенного модуля упругости рассчитывается следующим образом:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (3.16.2)$$

Здесь константа β зависит от формы индентора, а жесткость контакта S определяется по углу наклона касательной к кривой разгрузки в точке P_{max} .

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{P=P_{max}} \quad (3.16.3)$$

Площадь контакта при максимальной нагрузке A_c определяется геометрией индентора и глубиной контакта h_c и описывается так называемой функцией формы иглы. $A_c = f(h_c)$.

Исследование нанотвердости покрытий проводилось с помощью нанотвердомера DUN-W211S Shimadzu (Япония, 2008) в Нано-Центре НИ

ТПУ. Значения нанотвердости и модуля Юнга определялись с помощью методик Оливероа и Фарра [88].

В качестве прибора для исследований был выбран Нанотрибоиндентометр TI-950 Triboindenter (Hysitron, USA), который может определять локальные физико-механические свойства материала (твердость – Н и модуль Юнга – Е) в диапазоне от нескольких десятков нм – до нескольких мкм. Определение твердости и модуля Юнга основано на методике Оливера и Фарра, которая заключается в непрерывном измерении величины приложенной силы – Р и глубине отпечатка – h и построении характерных Р(h) диаграмм, и учета реальной геометрии используемого индентора. При индентировании был использован индентор Берковича.

Твёрдость определялась как отношение максимальной приложенной нагрузки к площади проекции пластического отпечатка и рассчитывалась 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 $A_c = C_0 h_c^2 + \sum_{i=1}^n C_i h_c^{1/m}$, где $m = 1, 2, 4, 8, 16, 32$; h_c - глубина пластического отпечатка. Коэффициенты 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 $\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$, где E и E_i - модули Юнга, ν и ν_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 исследуемый материал – 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.

3.17 Потенциодинамические испытания

Метод потенциодинамических кривых применяется при исследовании нестационарных процессов, например, образования или восстановления оксидных или солевых пленок на поверхности электрода. На поляризационных кривых, снятых при непрерывном изменении потенциала с заданной скоростью (v_p), выявляются различные пики, характеризующие процессы окисления или восстановления, протекающие на электроде. Значения потенциалов, при которых образуются пики, характеризуют природу процессов, а площадь, занятая пиками, характеризует их количественно. Плотность тока пика i_p является характеристической величиной и связана с коэффициентом диффузии D и концентрацией участвующего в реакции вещества в объеме раствора уравнением (25°C) [121, 122]:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot v_p^{1/2} \cdot c_{ox}^0, \quad (3.17.1)$$

Данное уравнение справедливо для процессов, контролируемых скоростью линейной диффузии.

В случае, когда процесс контролируется скоростью переноса заряда, уравнение для плотности тока пика будет иметь вид (при 25°C)

$$i_p = 3.00 \cdot 10^5 \cdot n(\alpha n_\alpha)^{1/2} \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot v_p^{1/2} \cdot c_{ox}^0, \quad (3.17.2)$$

Ток пика, как видно из уравнений, приведенных выше, пропорционален квадратному корню из скорости развертки потенциала (рис. 3.17.1, обл. 1 и 2). Эта зависимость перестает быть линейной, когда электродный процесс контролируется одновременно скоростью переноса заряда и скоростью массопереноса- диффузии (рис. 3.17.1, обл. 3).

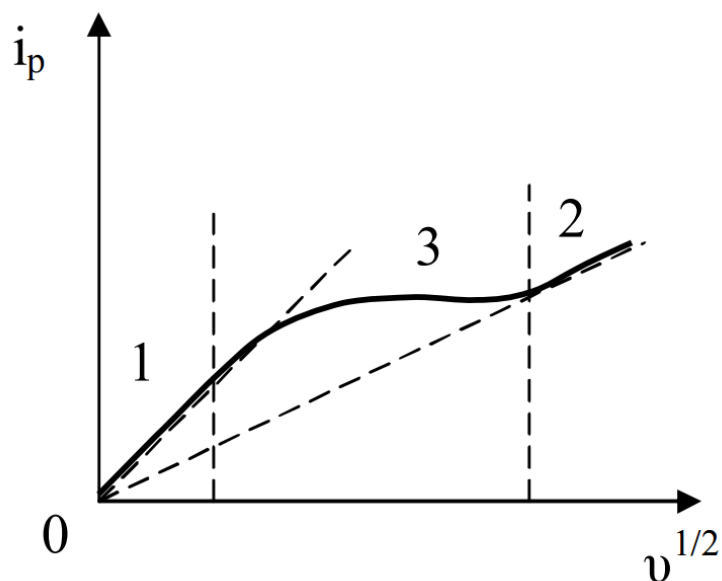


Рисунок 3.17.1 – Зависимость тока пика от квадратного корня из скорости развертки потенциала v_p

1 – область обратимости процесса (процесс контролируется диффузией). 2 – область необратимости (процесс контролируется переносом заряда). 3 – область квазиобратимого протекания процесса, когда скорость одновременно контролируется кинетикой переноса электронов и скоростью диффузии реагирующих частиц. Наклон прямой в области диффузионного контроля (обл. 1, рис. 3.16.1) обычно значительно больше, чем в области необратимости, когда процесс контролируется стадией переноса заряда (обл. 2, рис. 12), а скорость массопереноса очень велика. Для необратимого электродного процесса потенциал E_p в пике тока:

$$E_p = E_0 - \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} (0.78 - \ln k_s + \ln \sqrt{D_{ox} B}), \quad (3.17.3)$$

где E_0 – величина стандартного потенциала, k_s – стандартная константа скорости электродного процесса, $B = \alpha n_{\alpha} F V_p / RT$ линейно зависит от $\lg v_p$, что позволяет по величине наклона прямой определять коэффициент переноса. Для определения коэффициента переноса αn_{α} можно воспользоваться уравнением [123]:

$$E_p - E_{\frac{p}{2}} = 1.857 - \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F}, \quad (3.17.4)$$

а пользуясь соотношением:

$$(E_{p/2} - E_0) \alpha n_{\alpha} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{\pi D_{ox} B}}{k_s} = 42,36 \text{ мВ}. \quad (3.17.5)$$

Итак, при потенциостатической поляризации поддерживают и постоянным (или изменяют по заданной программе) потенциал электрода, определяя плотность тока и (скорость реакции) как функцию потенциала и других переменных, а затем путем графического анализа находят кинетические параметры процесса.

4 Результаты и их обсуждение

Работа по формированию ГА покрытий осуществлялась на промышленной ионно-плазменной установке модифицирования поверхностей материалов медицинского назначения (рис. 3.2.1). ГА покрытия были сформированы на пластины магниевых сплавов (AZ31 и AZ91) размером 20×20×1 мм. Толщина покрытия составляла 1000±100 нм. Время осаждения покрытия 8 часов. Нанесение покрытия осуществлялось методом ВЧ-магнетронного распыления (13,56 МГц). Мощность, подаваемая на магнетрон, составляла 500 Вт, давление в рабочей камере – 0,5 Па в атмосфере аргона. Выбранный режим позволяет получать равномерные ГА покрытия, обладающие гидрофильными характеристиками, высокой коррозионной стойкостью и механическими свойствами (модуль Юнга, нанотвердость).

4.1 Исследование элементного состава и морфологических особенностей поверхности

По результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа было выявлено присутствие таких элементов, как Ca, P, Mg, Mn, Al, Zn, C и O в биокompозите. Соотношение Ca / P в случае подложки с покрытием составило 1,64 ± 0,03. Соотношение Ca / P в мишени и ГА покрытиях, полученных

методом ВЧ-магнетронного распыления, было рассмотрено в работах [89, 90, 91]. Отношение Ca/P в ГА-мишени составляло $1,67 \pm 0,02$ [92].

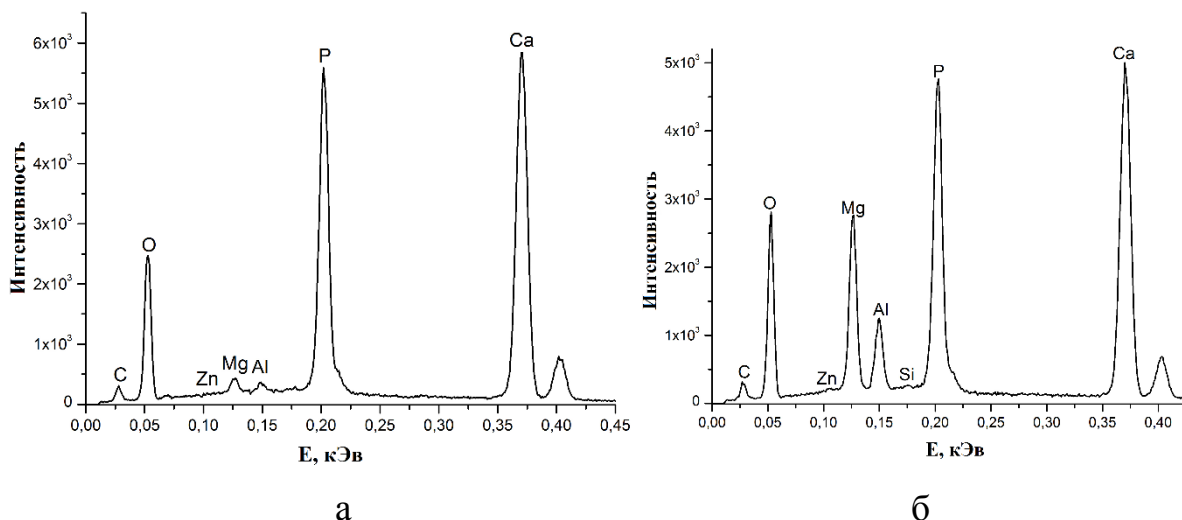


Рисунок 4.1.1 Типичные ЭДРА спектры для подложек магниевого сплава AZ31(а) и AZ91(б) с ГА покрытием

Морфология и структура пленки, формирующиеся в процессе образования системы, в значительной мере определяют многие эксплуатационные свойства и представляют повышенный интерес для физики твердого тела и материаловедения. В связи с этим, в данном разделе представлены исследования морфологии, структуры и фазового состава подложек магниевого сплава до и после осаждения покрытия на основе ГА.

Известно, что наиболее важными параметрами, которые могут повлиять на свойства ГА покрытия являются температура и продолжительность термической обработки [127-130]. Поэтому, еще одной задачей являлось оценить влияние термического отжига на структурные и морфологические особенности магниевого сплава с нанесенным ГА покрытием. Как отмечалось ранее термических отжиг проводился на воздухе до температуры 450°C.

Изучение влияния осаждения на морфологию покрытий и последующего отжига проводилось с использованием подложек магниевых сплавов AZ31 и AZ91. На рис. 4.1.2 и 4.1.3 представлена типичная морфология поверхности магниевого сплава до и после формирования покрытия.

Как известно, механическая обработка позволяет изменять шероховатость поверхности и устранять любое видимое загрязнение. Согласно микроскопическим исследованиям, механическая обработка поверхности магниевового сплава AZ91 приводит к формированию на поверхности основы микрорельефа, обусловленного относительным движением абразива. Формируемая морфология микронеровностей имеет волнистое строение. В таблице 4.1.1 представлены значения параметра шероховатости после механической полировки. Стоит отметить, что поверхность сплава AZ31 имеет значение S_a выше, чем поверхность сплава AZ91. Магниево-алюминиевые сплавы в зависимости от состава могут иметь различные прочностные характеристики, тем самым оказывая влияние на сформированную топографию в процессе полировки.

Микрофотографии поверхностей покрытий показывают, что покрытие плотное, однородное, не содержит видимых дефектов, микротрещин и пор по всей площади [93]. Если покрытие на поверхности имеет дефект микронного размера, контактирующий с хлоридсодержащим раствором, то происходит разрушение металла. При этом, коррозионный процесс протекает на границе раздела покрытие – подложка. Плотная структура покрытия, не имеющая на поверхности дефектов, позволит в максимальной степени изолировать поверхность металла от контакта с электролитом.

В случае использования метода ВЧ-магнетронного распыления известно, что условия напыления определяют форму и размер зерен, а также структуру поверхности [94]. Однако, необходимо отметить, что топография поверхности подложки также оказывают влияние на морфологические особенности сформированного покрытия.

У покрытия, сформированного на поверхности AZ31, отсутствует равномерное распределение куполообразных зерен. Однако, следует отметить, что зерна можно наблюдать на поверхности, но их расположение носит не равномерный характер. В основном происходит скапливание четко

ограниченных зерен в углублениях. Некоторые зерна, расположенные на выпуклостях поверхности, отделены не четкой границей.

Поверхность покрытия, полученного на магниевом сплаве AZ91, имеет складчатый характер, без ярко выраженной границы зерен. После отжига, как поверхность магниевого сплава, так и поверхность покрытия на основе ГА претерпевают изменения. В обоих случаях наблюдается развитая зеренная морфология. В случае покрытия прослеживается равномерно распределённая зеренная структура по всей поверхности. Термический отжиг осажденного покрытия приводит к увеличению параметра шероховатости S_a . Поверхность покрытия на основе ГА после отжига, сформированного на поверхности магниевого сплава AZ91, обладает развитым рельефом с параметром шероховатости $S_a = 79 \pm 4$ нм.

Таблица 4.1.1 – Параметры шероховатости магниевых сплавов

Сплав	Параметр шероховатости S_a
AZ31 подложка	80 ± 6
AZ31 с ГА покрытием	90 ± 8
AZ 31 с ГА покрытием после отжига	–
AZ91 подложка	62 ± 3
AZ 91 с ГА покрытием	72 ± 3
AZ 91 с ГА покрытием после отжига	79 ± 4

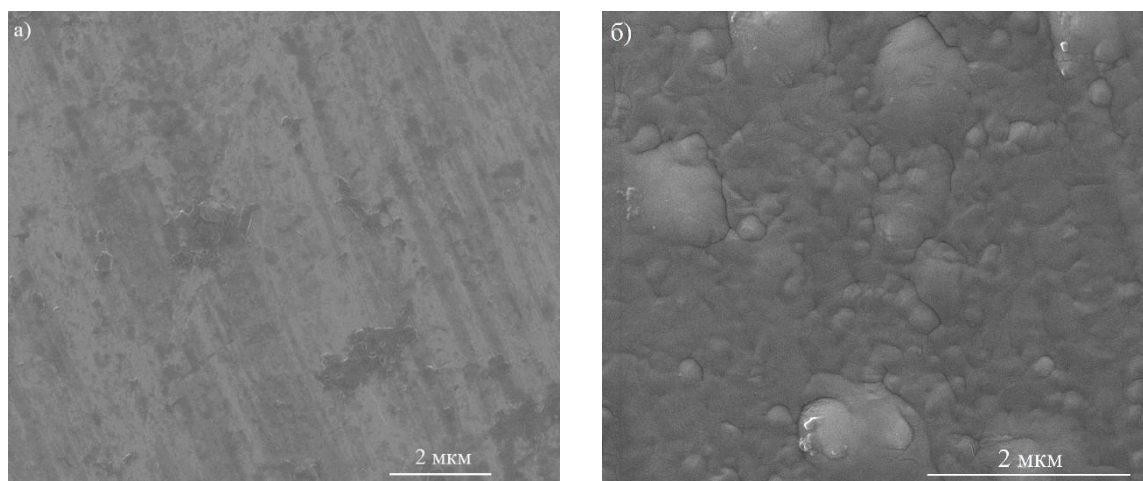


Рисунок 4.1.2 – СЭМ-изображение поверхности подложки магниевых сплавов (а) и ГА покрытия (б)

Анализируя данные СЭМ, можно сделать вывод о формировании мультимодальной морфологии, являющейся результатом нанесения на рельеф подложки магниевого сплава покрытия на основе ГА, поверхность которого состоит из наноразмерных зёрен. Возможность контроля толщины пленок в нано-диапазоне позволяет получать ГА покрытия на подложках, которые имеют специфические поверхностные особенности без существенного изменения рельефа на микроуровне [95-98]. Топография и химический состав поверхности играют важную роль в остеоинтеграции имплантатов [95, 96]. Рельеф поверхности (т.е. размер зёрен и форма покрытий и материалов) следует принимать во внимание при разработке костной ткани [97]. Влияние шероховатости на клеточную адгезию было продемонстрировано в работах [99, 100, 101, 102, 103, 104]. Было установлено, что шероховатость поверхности должна быть в пределах размера клеток. Также было отмечено, что увеличение шероховатости поверхности, как на микро-, так и на нано уровне, не влияет на химию поверхности, и может способствовать образованию костной ткани [105].

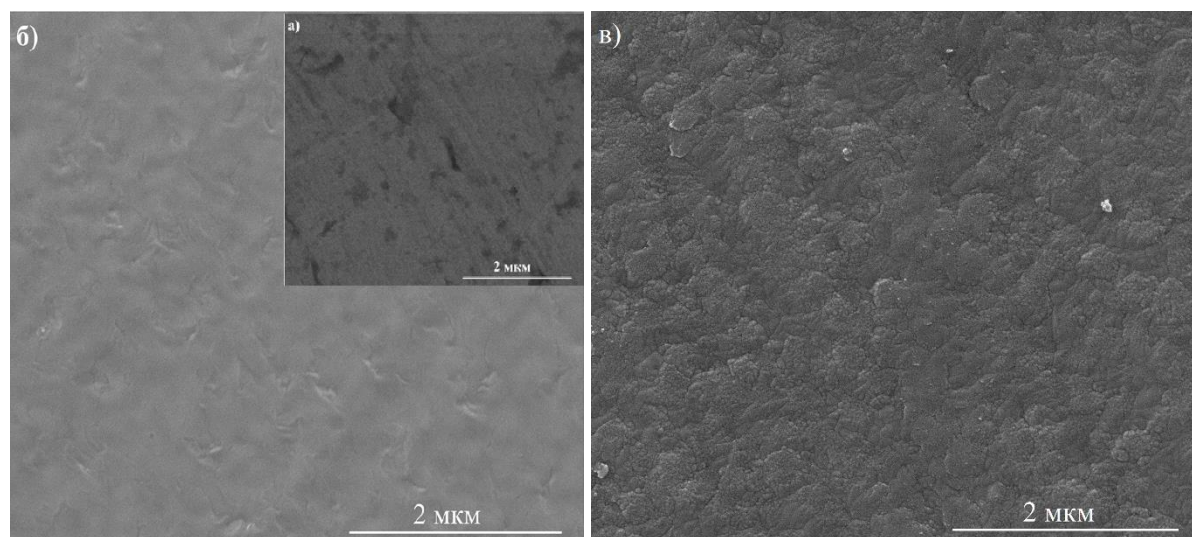


Рисунок 4.1.3 – Изображения СЭМ для магниевого сплава AZ91 без покрытия (а), с ГА покрытием (б) и с ГА покрытием после отжига (в)

Влияние термической обработки на ГА покрытия, сформированные методом ВЧ-магнетронного распыления на подложках магниевого сплава AZ91 было исследовано методом АСМ (рис. 4.1.4). На рис. 4.1.4 представлены

АСМ-сканы ГА покрытия до и после отжига при 450°C в атмосфере отжига. Область сканирования составляла 5×5 мкм².

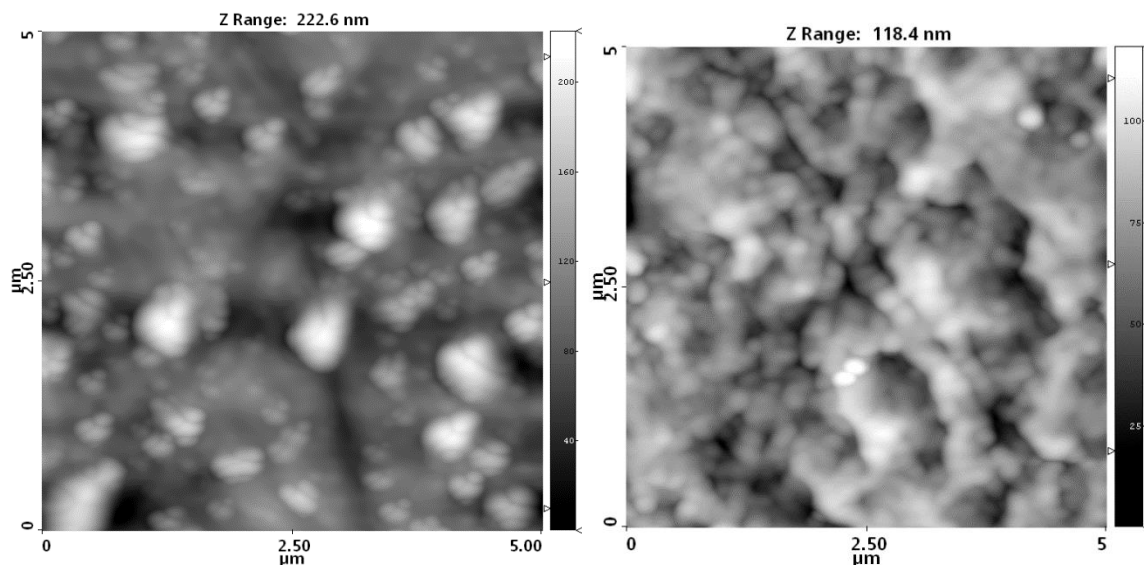


Рисунок 4.1.4 – АСМ-изображения поверхности (а), с ГА покрытием, и (б) ГА покрытие после отжига. ГА покрытие, сформированное на магниевом сплаве AZ91 было подвергнуто отжигу при температуре 450°C на воздухе.

Изображения, полученные на АСМ отображают аналогичную морфологию, что и в случае метода СЭМ. Как показано на рис. 4.1.4 а, зерна по поверхности покрытия на основе ГА распределены неравномерно. В соответствии с приведенными выше снимками АСМ, среднеквадратичное значение шероховатости составило 15,3 нм для образцов с покрытием и 30,7 нм для образцов с покрытием после отжига при 450°C. Для образцов после отжига при 450°C в атмосфере воздуха, поверхность становится значительно однородней в сравнении с ГА покрытием до отжига. Результаты АСМ для образцов после отжига воспроизводит поверхность с равномерно распределенными зернами по всей площади образца с ГА покрытием.

Размер зерна для ГА покрытий незначительно возрастает после термической обработки. Средний размер зерна для ГА покрытий составляет 50–70 нм. После термической обработки (450°C) средний размер зерна составляет 115 нм. Таким образом, результаты АСМ и СЭМ свидетельствуют

о том, что термообработка оказывает значительное влияние на морфологию ГА покрытий.

4.2 Исследование структурных особенностей поверхности

Структура и фазовый состав являются важными характеристиками, поскольку оказывают определяющее влияние на функциональные свойства покрытий, в частности, скорость резорбции покрытия.

На рентгенограммах покрытий, сформированных при распылении ГА мишени, кроме рефлексов материала подложки присутствуют рефлексы, соответствующие гексагональному ГА (Рисунок 4.2.1). На спектрах присутствуют следующие рефлексы ГА: $25,8^\circ$ (002), $31,7^\circ$ (211), $32,2^\circ$ (112), $32,9^\circ$ (300). Других фаз, таких как CaO и $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ не выявлено. 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 $P6_3/m$.

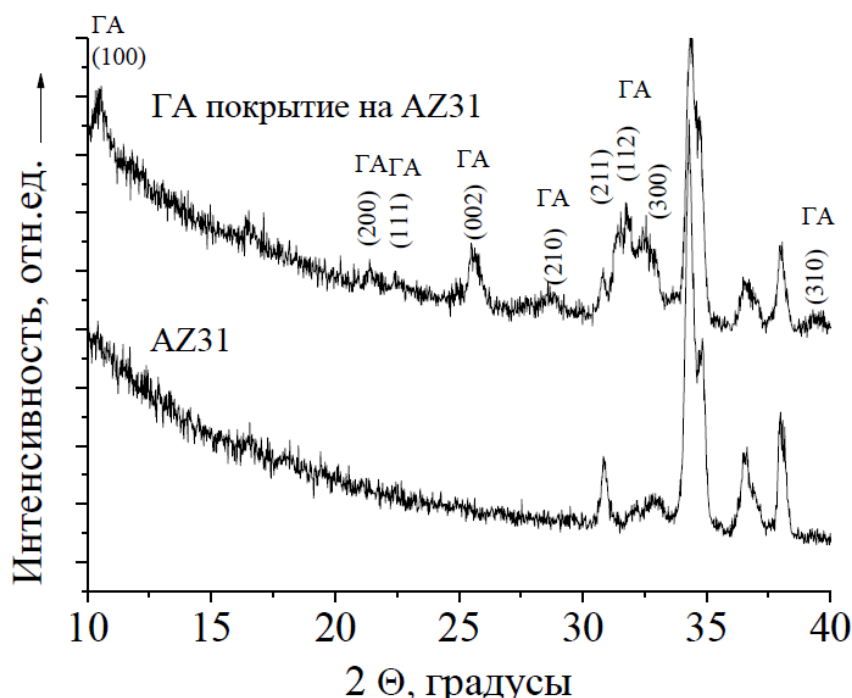


Рисунок 4.2.1 – Типичные дифрактограммы ГА покрытий и исходной подложки магниевого сплава AZ31

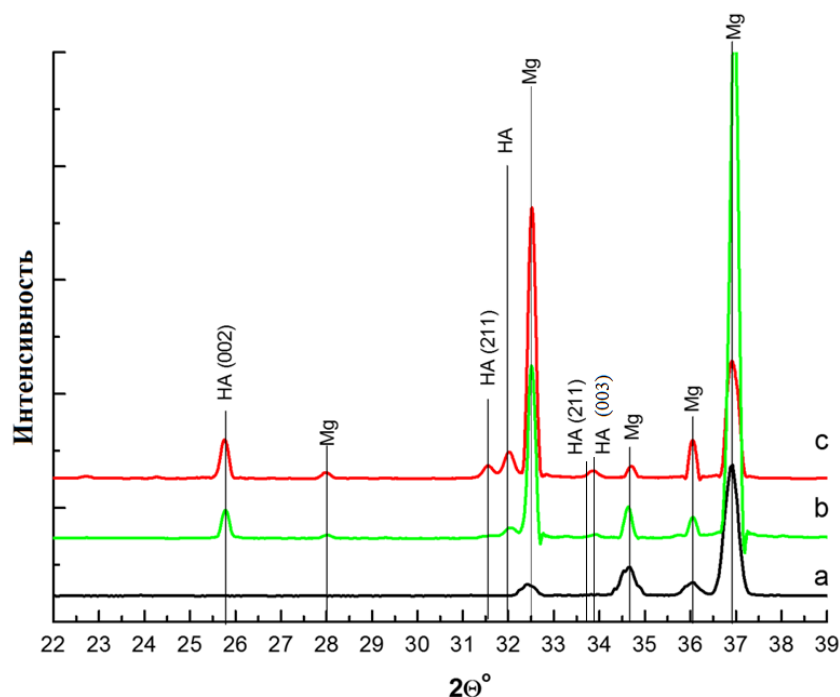


Рисунок 4.2.2 – Рентгенограммы магниевого сплава AZ91 до и после осаждения ГА покрытия в режиме: 500Вт, 0,4 Па в течении 8 часов. а) AZ91 магниевого сплава до отжига без покрытия, б) AZ91 магниевого сплава до отжига с ГА покрытием, с) AZ91 магниевого сплава после отжига с ГА покрытием

Проследим изменение структуры, выращенной ГА пленки в зависимости от толщины методом РФА (рис. 4.2.2). Как и в случае покрытия, осажденного на подложку магниевого сплава AZ31 до термической обработки на воздухе, присутствуют рефлексы при $25,8^\circ$ (002), $53,1^\circ$ (004), $31,8^\circ$ (211), $32,2^\circ$ (112), и $32,9^\circ$ (300), которые относятся к кристаллическому ГА. После отжига наблюдается тенденция увеличения интенсивности линий ГА (рис. 4.2.2). Согласно [106, 107], температура и продолжительность термообработки влияют на свойства ГА покрытий. В работах [108, 109] сообщается, что процесс отжига до 450°C повышает степень кристалличности ГА. Таким образом, полученные результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что термообработка оказывает значительное влияние на структуру ГА покрытий.

4.3 Исследование смачиваемости и поверхностной энергии

Известно, что такие факторы, как химический состав материала, гетерогенность химического состава поверхности, а также морфология поверхности, а именно размер зерна, шероховатость поверхности оказывают существенное влияние на смачиваемость поверхности твердых тел.

Рассмотрим, как изменяется каждый фактор в случае нанесения покрытия и последующего отжига. Изменение топографии поверхности магниевых сплавов, модифицированных ВЧ-магнетронным осаждением покрытий на основе ГА, оказывает влияние на смачиваемость поверхности. Результаты СЭМ и АСМ показали, что после осаждения покрытия на основе ГА характер топографии поверхности магниевых сплавов заметно меняется. При этом, параметр шероховатости S_a увеличивается. Величина краевого угла для смачивания воды на поверхности сплава AZ31 перед напылением составляла $87 \pm 7^\circ$. Для ГА покрытия значение краевого угла составляло $61 \pm 4^\circ$.

Бойнович Л.Б. и Емельяненко А.М. сообщают, что на шероховатых поверхностях реализуется один из двух типов смачивания: гомогенное, при котором жидкость контактирует со всей поверхностью твердого тела, полностью заполняя на ней впадины, и гетерогенное, при котором воздух захватывается внутрь впадин [110].

При гомогенном типе смачивания краевой угол смачивания рассчитывается на основе соотношения Вензеля:

$$\cos \theta = r \cos \theta, \quad (4.3.1)$$

где r – фактор шероховатости, который определяется как отношение фактической площади поверхности к проецируемой поверхности материала [110]. Как следует из данного соотношения, на шероховатой поверхности в гомогенном режиме, при увеличении шероховатости контактный угол увеличивается в случае гидрофобных поверхностей ($>90^\circ$). Когда поверхность гидрофильная, то есть угол $<90^\circ$, наблюдается уменьшение краевого угла смачивания с увеличением шероховатости. При втором режиме (угол

смачивания $>90^\circ$). смачивания эффективный краевой угол определяется соотношением Касси-Бакстера [110].

В случае подложки AZ31 угол смачивания ниже 90° . Результаты исследований для подложки AZ91 показали величину краевого угла смачивания для воды перед напылением $101 \pm 6^\circ$. Для поверхности AZ91 после осаждения покрытия на основе ГА покрытия значение краевого угла составляло $51 \pm 3^\circ$. Таким образом, формирование покрытия, не смотря на увеличение шероховатости, приводит к снижению краевого угла смачивания.

Следовательно, в изменение краевого угла смачивания, кроме шероховатости вносят вклад механизмы взаимодействия молекул воды с атомами сформированного покрытия. Отметим, что согласно энергодисперсионному рентгеновскому анализу в химический состав покрытия входят кислород, водород.

Как описано в главе «Материалы и методы», свободную поверхностную энергию любого тела можно представить в виде трех составляющих: неполярной – Лившица-Ван-дер-Ваальсовой и двух полярных – кислотной и основной. Соотношения между этими компонентами в определяющей степени влияют на поверхностные явления: смачивание, адсорбцию и адгезию жидкости.

В таблицах 4.3.1 и 4.3.2 представлены результаты расчета свободной поверхностной энергии и ее составляющих для исследуемых образцов. Свободная поверхностная энергия значительно увеличивается на образцах с покрытием (табл. 4.3.1, 4.3.2). Нанесение ГА покрытия на магниевую подложку AZ31 приводит росту свободной поверхностной энергии до значения 30 ± 3 мН/м, ее полярной составляющей – 15 ± 2 мН/м.

При этом среднее значение дисперсионной компоненты увеличивается от 7 до 14 мН/м, поскольку увеличение площади поверхности в результате осаждения покрытий на основе ГА приводит к действию неполярных вандерваальсовых сил. Однако, увеличение поверхностной энергии при

осаждении покрытия связано не только с изменением рельефа поверхности, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, поскольку изменяется состав поверхности образца. Наличие в ГА покрытии полярных химических связей, таких как ОН-группы и фосфаты, обуславливает увеличение полярной составляющей поверхности и гидрофильность.

В случае нанесенного ГА покрытия на магниевый сплав AZ91 наблюдается более значительное увеличение полярной составляющей до значения $31,8 \pm 4,2$ мН/м, однако, после отжига данное значение несколько снижается ($22,1 \pm 2,1$).

Увеличение параметра шероховатости поверхности покрытия после отжига может привести к увеличению полярной составляющей, связанное с увеличением на поверхности концентрации полярных групп. При этом, увеличение площади поверхности приводит к увлечению дисперсионной составляющей. Однако, мы наблюдаем другую картину в случае полярной составляющей поверхностной энергии, значение которой снижается после отжига.

Ранее было показано, что после термического отжига происходит формирование мультимодальной шероховатости, когда на микрорельефе подложки присутствуют нанозерна покрытия. Таким образом, между выступами на наноуровне при взаимодействии капли с поверхностью может концентрироваться воздух, препятствуя проникновению капли в межзеренное пространство. В данном случае наблюдается гетерогенный тип смачивания поверхности. Значения краевых углов для ГА покрытия до и после отжига составляли $51 \pm 3^\circ$ и $74 \pm 4^\circ$, соответственно.

Таблица 4.3.1 – Параметры смачиваемости магниевого сплава AZ31 до и после нанесения ГА покрытия

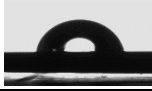
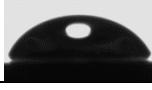
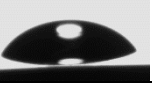
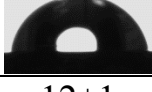
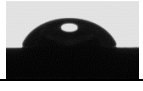
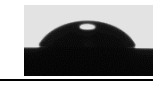
Параметры		AZ31 подложка	AZ31 с ГА покрытием
Параметры шероховатости S_a , нм		80±6	90±8
Контактный угол, °	Вода	87±7 	61±4 
	Дийодметан	69±5 	55±6 
	Этиленгликоль	94±9 	79±8 
Полярная составляющая, мН/м		12±1	15±2
Дисперсионная компонента, мН/м		7±1	14±2
Свободная поверхностная энергия, мН/м		19±2	30±3

Таблица 4.3.2 – Параметры шероховатости и смачиваемости для магниевого сплава AZ91 без покрытия, с покрытием и с покрытием после отжига

Параметры		AZ91 подложка	AZ 91 с ГА покрытием	AZ 91 с ГА покрытием после отжига
Параметр шероховатости S_a , нм		62±3	72±3	79±4
Контактный угол, °	Вода	101±6 	51±3 	74±4 
	Дийодметан	67±4 	60±4 	56±3 
	Этиленгликоль	81±9 	43±5 	55±3 
Поверхностная энергия, мН/м		22,4 ±1,2	45,9±2,3	38,2±2,1
Полярная составляющая, мН/м		1,2±0,1	31,8±4,2	22,1±2,1
Поверхностная энергия, мН/м		22,4 ±1,2	45,9±2,3	38,2±2,1
Полярная составляющая, мН/м		1,2±0,1	31,8±4,2	22,1±2,1

Таким образом, формированием ГА покрытия на поверхность магниевого сплава с разной морфологией и структурой можно управлять смачиваемостью его поверхности и свободной поверхностной энергией.

Отметим, что смачивание является одним из основных и очень важных поверхностных свойств имплантатов, которые влияют на клеточное взаимодействие [111]. Гидрофильная поверхность оказывает положительное влияние для клеточной адгезии, в сравнении с гидрофобной [114, 115]. Этот эффект приводит к значительному увеличению жизнеспособности и пролиферации клеток на поверхности ГА покрытия.

Авторами работ [116, 117] было выявлено, что контактный угол в пределах 50–75° является оптимальным. Данный диапазон значений краевого угла характерен для поверхности с умеренной гидрофильностью, которая является оптимальной для адгезии, миграции и дифференцировки клеток на биоматериале.

Поверхностная свободная энергия также оказывает существенное влияние на адгезию и распространение остеобластов в человеческом организме. При этом, увеличение полярной составляющей свободной поверхностной энергии для биоматериалов улучшает клеточную адгезию [118]. Таким образом, ГА покрытие увеличивает поверхностную энергию, и, следовательно, является благоприятной средой для клеточной адгезии [111-113, 99].

4.4 Механические свойства

Для исследования механических характеристик и влияния отжига на данные свойства были выбраны образцы резорбируемого магниевого сплава AZ31 с напыленным наноструктурным ГА покрытием. Исследование физико-механических свойств, полученных биокompозитов проведено методом наноиндентирования.

Для оценки стойкости материала к упругой деформации разрушения используют величину отношение твердости к модулю Юнга H/E , называемую

также индексом пластичности материала [120, 125]. Кроме того, для оценки механических свойств материалов используют параметр H^3/E^2 , описывающий сопротивление пластической деформации [120].

Исследование твердости и модуля Юнга системы покрытие на основе ГА – подложка магниевого сплава является сложной задачей для наноиндентирования, так как твердое и жесткое покрытие сформировано на мягкой и эластичной основе. Необходимо отметить, что при формировании тонких покрытий часто изменяются механические свойства, как самого покрытия, так и подложки. У покрытия это происходит, как правило, из-за размерных эффектов и изменения химического состава покрытия, а у подложки — за счет химической реакции при осаждении покрытия на нее. При этом, отжиг оказывает также влияние на структуру покрытия, а именно на степень кристалличности, но и также оказывает влияние на структуру самой подложки.

Исследование влияния масштабного фактора (зависимости твердости и модуля Юнга от глубины индентирования) показывает, что для покрытия на основе величины твердости и модуля Юнга увеличиваются, а затем уменьшаются с увеличением размера отпечатка. Вследствие высокой шероховатости исследуемых образцов наблюдается наличие большого разброса экспериментальных значений по наноиндентированию на наноуровне, что связано с геометрическими параметрами места нанесения отпечатка индентора.

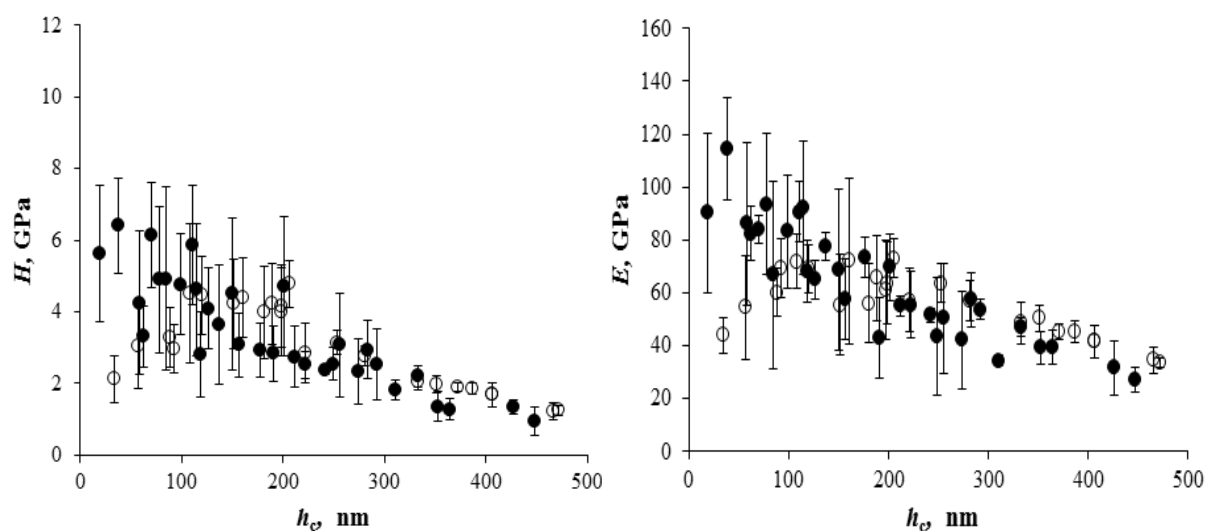


Рисунок 4.4.1 – Зависимость твердости H и модуля Юнга E от глубины пластического отпечатка – h_c при индентировании образца AZ31 с ГА покрытием до отжига (светлые кружки) и после отжига (темные кружки)

Анализ экспериментальных данных, полученных методом наноиндентирования, представленных в таблице 4.4.1, показывает, что наибольшие значения нанотвердости и модуля Юнга имеют образцы сплава AZ31 с покрытием на основе ГА после отжига, а наименьшую – исходные образцы. Анализ значений H/E и H^3/E^2 для глубин индентирования 50 нм и 100 нм для всех исследуемых образцов приведены в таблице 4.4.1. Полученное покрытие на основе ГА после отжига имело значения параметров H/E и H^3/E^2 для глубины отпечатка 100 нм равные 0,057 и 0,0157 ГПа, соответственно. Данные значения до отжига и после отжига выше, чем значения, полученные для материала подложки. Для глубины 100 нм, где влияние шероховатости уже не столь значительно, отношение H/E имеет более высокие значения для покрытия после отжига. Необходимо отметить, что авторы работы [126] наблюдали рост отношения H/E при увеличении степени кристалличности ГА покрытия. Высокие значения параметра H/E являются показателем высокой износостойкости, следовательно, покрытия на основе ГА после отжига, сформированные на сплав магния AZ31 методом ВЧ-магнетронного

распыления, проявляют высокие эксплуатационные свойства абразивного и эрозионного износа.

Таблица 4.4.1 – Физико-механические характеристики исследованных поверхностей.

Тип образца	h	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа
Исходная поверхность сплава AZ31	100	$1,19 \pm 0,32$	$44,24 \pm 3,40$	0,027	0,0009
	50	$0,90 \pm 0,19$	$37,01 \pm 12,30$	0,024	0,0005
ГА покрытие на поверхности магниевого сплава AZ31 до отжига	100	$3,29 \pm 0,42$	$69,59 \pm 11,17$	0,047	0,0073
	50	$3,65 \pm 0,65$	$54,58 \pm 11,67$	0,067	0,0163
ГА покрытие на поверхности магниевого сплава AZ31 после отжига	100	$4,77 \pm 0,75$	$83,18 \pm 10,15$	0,057	0,0157
	50	$4,92 \pm 0,56$	$86,24 \pm 17,85$	0,057	0,0158

4.5 Коррозионные испытания

В данной части работы рассмотрено влияние осаждения покрытия на основе ГА и отжига на коррозионные свойства образцов магниевого сплава AZ91 в среде 3,5% NaCl. Для оценки защитного действия покрытия использовался метод снятия анодных поляризационных кривых.

Установлено, что модифицирование магниевого сплава посредством осаждения наноструктурированного ГА покрытия и последующего отжига способствует значительному повышению их коррозионной стойкости.

Поляризационные кривые снимались в электролите на основе 3,5% NaCl при температуре 37°C. Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме при линейной развертке потенциала 1 мВ/с в трехэлектродной стеклянной ячейке с разделенным анодным и катодным пространствами. Электродом сравнения служил водный насыщенный каломельный электрод в насыщенном растворе хлорида калия. Вспомогательным электродом служила листовая платина.

Строились кривые зависимости логарифма плотности тока от потенциала. После чего, к анодному и катодному участкам кривой строились касательные и по пересечению касательных определялась плотность токов коррозии для образцов.

Экспериментальные данные были получены при скорости сканирования 1 мВ/с, от начального потенциала -2,5 В до 2 В. Данные были получены через 1 час после погружения образца в электролит.

На рисунке 4.5.1 представлены поляризационные кривые для подложки магниевого сплава AZ91 до и после осаждения покрытия на основе ГА с последующим отжигом. Осаждение покрытия и термическая обработка незначительно сказывают на графической зависимости логарифма плотности тока от потенциала. Осаждение покрытия на магниевый сплав AZ91 отражается на значениях потенциалов коррозии и тока коррозии.

Так, потенциал коррозии для магниевого сплава AZ91 без покрытия был равен -1,37 В, а для подложки с ГА покрытием равен -1,13 В. Плотность тока коррозии магниевого сплава, покрытого ГА, равна $2,1 \times 10^{-6}$ А/см², что на два порядка меньше, чем для образца без покрытия $1,4 \times 10^{-4}$ А/см².

Значения плотностей токов коррозии, рассчитанные по пересечению касательных к анодным и катодным ветвям поляризационных кривых, составляют $2,1 \times 10^{-6}$ А/см² для покрытия на основе ГА, не подверженного отжигу, и $6,3 \times 10^{-7}$ А/см² для образцов после отжига. Потенциалы коррозии для образцов с покрытием на основе ГА до и после отжига составляют -1,13 и -1,09 В, соответственно. Данные результаты свидетельствуют о том, что отжиг образцов позволяет повысить коррозионно-защитные свойства рассматриваемых покрытий на основе ГА и, следовательно, композита системы ГА покрытие – магниевый сплав AZ91.

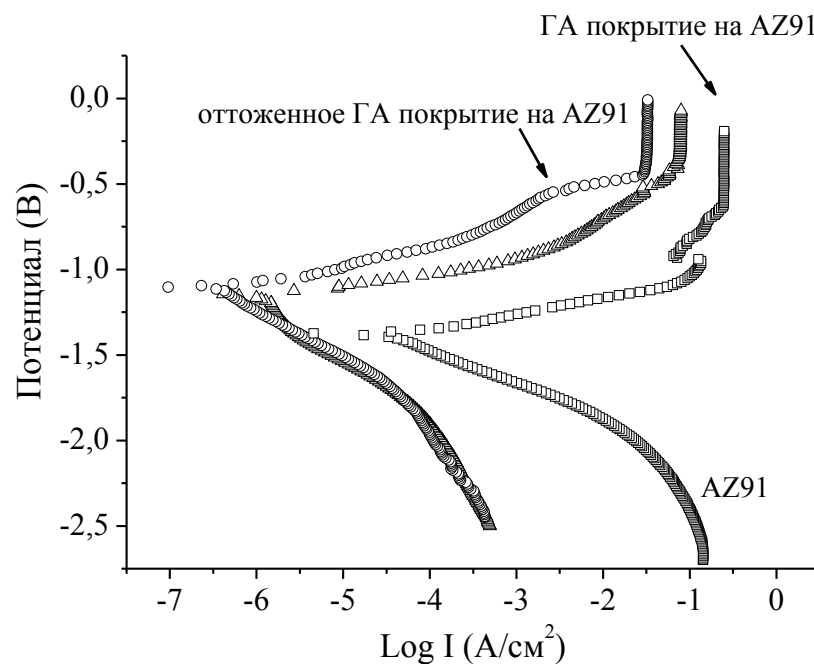


Рисунок 4.5.1 – Потенциодинамические поляризационные кривые для образцов магниевого сплава AZ91 без и с покрытием на основе ГА с последующим отжигом, полученные после их выдержки 1 часа в растворе NaCl

Таблица 4.5.1 – Результаты потенциодинамических испытаний образцов магниевого сплава без и с покрытием на основе ГА с последующим отжигом

Образец	$E_{\text{согг}}$ (В)	$I_{\text{согг}}$ (А/см ²)
AZ91 магниевый сплав	-1,37	$1,4 \times 10^{-4}$
AZ91 магниевый сплав с ГА покрытием	-1,13	$2,1 \times 10^{-6}$
AZ91 магниевый сплав с ГА покрытием после отжига	-1,09	$6,3 \times 10^{-7}$

Природа торможения деградации покрытия обусловлена изменением структуры покрытия в результате термической обработки образцов с ГА покрытием. Выше отмечено, что термический отжиг приводит к увеличению степени кристалличности ГА покрытия.

Заключение

1. Методом ВЧ-магнетронного распыления сформированы ГА покрытия на магниевых подложках AZ31 и AZ91. Толщина покрытий составила 1000 ± 100 нм. Исследованы морфология, фазовый и элементный состав покрытий и подложек (до и после термического воздействия), смачиваемость, механические свойства и коррозионная стойкость. Элементный анализ покрытий, сформированных на подложках магниевых сплавов AZ31 и AZ91 показал наличие Ca, P, C и O.
2. Установлена зависимость между морфологией поверхности и её гидрофильными свойствами. Нанесение ГА покрытий приводит к снижению контактного угла (ГА покрытие $51 \pm 3^\circ$, для подложки $101 \pm 6^\circ$ для сплава AZ91) и росту поверхностной энергии ($45,9 \pm 2,3$ мН/м для сплава AZ91) в сравнении с образцами без покрытия (аналогичная тенденция снижения контактного угла и увеличения свободной поверхностной энергии наблюдается для магниевого сплава AZ31).
3. Отжиг образцов магниевых сплавов привел к увеличению степени кристалличности покрытия и росту зерен на поверхности ГА покрытий, что является благоприятной средой для клеточной адгезии.
4. Анализ экспериментальных данных, полученных методом наноиндентирования, показывает, что наибольшие значения нанотвердости и модуля Юнга имеют образцы сплава AZ31 с покрытием на основе ГА после отжига ($H=4,92 \pm 0,56$ ГПа, $E=86,24 \pm 17,85$ ГПа), а наименьшую – исходные образцы ($H=0,90 \pm 0,19$ ГПа, $E=37,07 \pm 12,30$ ГПа). Были получены высокие значения параметра $H/E=0,57$, что является показателем высокой износостойкости, следовательно, покрытия на основе ГА после отжига, сформированные методом ВЧ-магнетронного распыления на подложки магниевых сплавов, проявляют высокие эксплуатационные свойства абразивного и эрозионного износа относительно образцов не подверженных термической обработке.

5. Результаты потенциодинамических испытаний показали снижение потенциала коррозии (для подложки -1,37 В, с ГА покрытием -1,13 В, с ГА покрытием после отжига -1,09 В) сплава AZ91, что свидетельствует о том, что отжиг образцов позволяет повысить коррозионные свойства ГА покрытий на подложках магниевых сплавов, и как следствие системы "подложка+ГА" покрытие. Природа торможения деградации покрытия обусловлена изменением структуры покрытия в результате термической обработки, которая приводит к повышению степени кристалличности.
6. Таким образом, композиты на основе магниевых сплавов AZ31 и AZ91 с ГА покрытием, сформированным методом ВЧ-магнетронного распыления, являются перспективным биорезорбируемым материалом для использования в биомедицинских целях.

Список публикаций

1. Ткачев М. С., Мельников Е. С., Шаронова А. А. Адгезионные свойства серебросодержащих гидроксиапатитовых покрытий // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 26-29 Апреля 2016. - Томск: ТПУ, 2016 - Т. 1. Физика - С. 274-276 .
2. Е.С. Мельников, М.А. Сурменева. Исследование смачиваемости ГА покрытий, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления на биodeградируемом магниевом сплаве, 15 декабря, Саратов.
3. Melnikov E. S., Ivanova A. A., Surmeneva (Ryabtseva) M. A. Properties of RF-magnetron sputter deposited silver-doped hydroxyapatite-based coatings // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Апреля 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - С. 730-732.
4. Evgenii Melnikov, Maria Surmeneva, Matthias Epple, Kateryna Loza, Mathias Ulbricht, Roman Surmenev and Mikhail Tkachev, Investigation of the morphology and wettability of hydroxyapatite coating deposited on the surface of AZ31 magnesium alloy // IFOST, 1-3 June, Novosibirsk.
5. Mikhail Tkachev, Evgenii Melnikov, Maria Surmeneva, Anna Sharonova, Ivan Shulepov, Matthias Epple, Kateryna Loza and Roman Surmenev, Adhesion properties of a three-layer system based on RF-magnetron sputter deposited calcium-phosphate coating and silver nanoparticles // IFOST, 1-3 June, Novosibirsk
6. Мельников Е. С., Сурменева М.А., Ткачев М. С. Исследование смачиваемости гидроксиапатитовых покрытий на биodeградируемом магниевом сплаве AZ31 // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 26-29 Апреля 2016. - Томск: ТПУ, 2016 - Т. 1. Физика - С. 172-174.

Благодарности

Автор выражает благодарность М. Сурменевой, А. Виттмар, К. Лозе, А. Тюрину, М. Ульбрихту, О. Примаку и М. Эппле за активное участие в обсуждении полученных экспериментальных результатов (стипендия Леонарда Эйлера, DAAD) и предоставленную помощь в проведении экспериментов. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (номер проекта 14-13-00274).

Список литературы

1. А.В. Пузь, многофункциональные покрытия для сплавов медицинского назначения, Владивосток, с.4-6, 2014 г.
2. Hench L.L. Bioceramics // Journal of the American Ceramic Society. 1998. V. 81. P. 1705–28.
3. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys a review, Acta biomaterialia, 2012, Vol. 8, P – 2442-2455.
4. Witte F., Kaese V., Haferkamp H., Switzer E., Meyer-Lindenberg A., Wirth C.J., Windhagen H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, Biomaterials, 2005, Vol. 26, P – 3557-3563.
5. Kannan M.B., Raman R.K. In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid, Biomaterials, 2008, Vol. 29, P – 2306-2314.
6. Технология тонких пленок. Справочник. Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Том 1. М.: Советское радио. 1977.
7. Сурменев Р.А. Формирование биосовместимых кальций-фосфатных покрытий методом высокочастотного магнетронного распыления: дис. ... канд. физ.-мат. наук. - Томск, 2008. - 164 с.
8. М.А. Сурменева, Р.А. Сурменев, И.А. Хлусов, В.Ф. Пичугин, М.Е. Конищев, М. Эппле. Калицийфосфатные покрытия, созданные методом ВЧ-магнетронного распыления гидроксиапатита: отсеогенный потенциал in vitro и in vivo // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 2. – С. 101-106.
9. Carboneras M., Garcia-Alonso M.C., Escudero M.L. Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium // Corros. Sci. 2011. Vol. 53. P. 1433–1439.
10. Zeng R.C., Dietzel W., Witte F. et al. Progress and Challenge for Magnesium Alloys as Biomaterials // Adv. Eng. Mater. 2008. Vol. 10, N 8. P. B3–B14.

11. Hiromoto S., Shishido T., Yamamoto A. et al. Precipitation control of calcium phosphate on pure magnesium by anodization // Corros. Sci. 2008. Vol. 50. P. 2906–2913.
12. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
13. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция // Рос. Хим. Ж. – 2004. – XLIII. – № 4. – С.52-64.
14. Vallet-Regi M., Gonzalez-Calbet J.M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues // Progress in Solid State Chemistry. – 2004. – V. 32. – N. 1-2. – P. 1–31.
15. Chiang Y.-M., Birnie D.P., Kingery W.D. Physical ceramics. Principal for ceramic science and engineering. – New York: John Wiley&Sons. – 1997. – P. 522.
16. Баринов С. М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины //Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – №. 1. – С. 15-32.
17. Albee F. H. Studies in bone growth: triple calcium phosphate as a stimulus to osteogenesis //Annals of surgery. – 1920. – Т. 71. – №. 1. – С. 32.
18. X.B. Chen, N. Birbilis, T.B. Abbott, A simple route towards a hydroxyapatite–Mg(OH)₂ conversion coating for magnesium, , June 2011, P. 2263–2268
19. Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphates //Journal of materials science. – 2007. – Т. 42. – №. 4. – С. 1061-1095.
20. Florence Barrere, Margot M.E. Snel, Clemens A. van Blitterswijk, Klaas de Groot, Pierre Layrolle, Nano-scale study of the nucleation and growth of calcium phosphate coating on titanium implants, Biomaterials, Volume 25, Issue 14, June 2004, P. 2901–2910.

21. Белоусов Н. Н. Плавка и разливка сплавов цветных металлов. - Л.: Машиностроение, 1981. – 80с.
22. Воздвиженский В. М. Литейные сплавы и технология их выплавки в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1984. – 432с.
23. Липницкий А. М., Морозов И. В. Технология цветного литья. - Л.: Машгиз, 1986. – 224с.
24. Ivanova T.I., Frank-Kamenetskaya O.V., Kol'tsov A.B., Ugolkov V.L. Crystal structure of calcium-deficient carbonated hydroxyapatite. Thermal decomposition //Journal of Solid State Chemistry. – 2001. – Т. 160. – №. 2. – С. 340-349.
25. Сажин В. Б. Основы материаловедения. М.: ТЕИС, 2005. – 156 с.
26. Уткин Н. И. Металлургия цветных металлов. – М.: Metallurgia, 1985. – 440 с.
27. Волкова Е. Ф. Современные деформируемые сплавы и композиционные материалы на основе магния //Металловедение и термическая обработка металлов. – 2006. – №. 11. – С. 5-9.
28. Pamela Habibovic, Florence Barrère, Clemens A. Van Blitterswijk, Klaas de Groot, Pierre Layrolle, Biomimetic Hydroxyapatite Coating on Metal Implants, J. of the American Ceramic Society, Volume 85, Issue 3, March 2002 , P. 517–522.Geesink R. G. T., de Groot K., KLEIN C. P. A. T.
29. Hong-Wu Ma and An-Ping Zeng, The connectivity structure, giant strong component and centrality of metabolic networks, Bioinformatics (2003) 19 (11):1423-1430.
30. Florence Barrere, Margot M.E. Snel, Clemens A. van Blitterswijk, Klaas de Groot, Pierre Layrolle, Nano-scale study of the nucleation and growth of calcium phosphate coating on titanium implants, Biomaterials, Volume 25, Issue 14, June 2004, P. 2901–2910.
31. Henning Müller, Nicolas Michoux, David Bandon, Antoine Geissbuhler, International Journal of Medical Informatics, Volume 73, Issue 1, February 2004, P. 1–23

32. H.X. Wang, S.K. Guan, X. Wang, C.X. Ren, L.G. Wang, In vitro degradation and mechanical integrity of Mg–Zn–Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process, *Acta Biomaterialia*, Volume 6, Issue 5, May 2010, P. 1743–1748
33. Ren-Guo Guan, Ian Johnson, Tong Cui, Tong Zhao, Zhan-Yong Zhao, Xue Li and, Huinan Liu, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on Mg-4.0Zn-1.0Ca-0.6Zr alloy and in vitro evaluation of degradation, hemolysis, and cytotoxicity, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Volume 100A, Issue 4, P. 999–1015, April 2012.
34. Yang Song, Shaoxiang Zhang, Jianan Li, Changli Zhao, Xiaonong Zhang, Electrodeposition of Ca–P coatings on biodegradable Mg alloy: In vitro biomineralization behavior, *Acta Biomaterialia*, Volume 6, Issue 5, May 2010, P. 1736–1742
35. E.C. Meng, S.K. Guan, , H.X. Wang, L.G. Wang, S.J. Zhu, J.H. Hu, C.X. Ren, J.H. Gao, Y.S. Feng, Effect of electrodeposition modes on surface characteristics and corrosion properties of fluorine-doped hydroxyapatite coatings on Mg–Zn–Ca alloy, *Applied Surface Science*, Volume 257, Issue 11, 15 March 2011, P. 4811–4816.
36. Y.W. Song, D.Y. Shan, E.H. Han, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application, *Mater Lett*, 62 (17–18) (2008), P. 3276–3279
37. H.F. Guo, M.Z. An, Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate–fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance, *Applied Surface Science*, Volume 246, Issues 1–3, 15 June 2005, P. 229–238.
38. Choi J. M., Kim H. E., Lee I. S. Ion-beam-assisted deposition (IBAD) of hydroxyapatite coating layer on Ti-based metal substrate // *Biomaterials*. – 2000. – T. 21. – №. 5. – C. 469-473.

39. А. А. Ситников, В. И. Яковлев, М. Н. Сейдуров, А. А. Попова. Исследование тонкой структуры детонационных биосовместимых покрытий из гидроксиапатита кальция. Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, г. Барнаул, Россия
40. Cui F. Z., Luo Z. S. Biomaterials modification by ion-beam processing //Surface and Coatings Technology. – 1999. – Т. 112. – №. 1. – С. 278-285.
41. R. Granato, Marin, C., Suzuki, M., Gil, J.N., Janal, M.N., Coelho, P.G. Biomechanical and histomorphometric evaluation of a thin ion beam bioceramic deposition on plateau root form implants: an experimental study in dogs //Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2009. – Т. 90. – №. 1. – С. 396-403.
42. H.J. Yoon, Song J.E., Um Y.J., Chae G.J., Chung S.M., Lee I.S., Jung U.W., Kim C.S., Choi S.H. Effects of calcium phosphate coating to SLA surface implants by the ion-beam-assisted deposition method on self-contained coronal defect healing in dogs //Biomedical Materials. – 2009. – Т. 4. – №. 4. – С. 044107.
43. Coelho P.G., Cardaropoli G., Suzuki M., Lemons J.E. Early healing of nanothickness bioceramic coatings on dental implants. An experimental study in dogs //Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2009. – Т. 88. – №. 2. – С. 387-393.
44. E.S. Thiana, , J. Huanga, S.M. Besta, Z.H. Barberb, W. Bonfielda, Magnetron co-sputtered silicon-containing hydroxyapatite thin films—an in vitro study, Volume 26, Issue 16, June 2005, P. 2947–295.
45. J.G.C. Wolke, *, †, J.P.C.M. van der Waerden*, K. de Groot†, J.A. Jansen*, Stability of radiofrequency magnetron sputtered calcium phosphate coatings under cyclically loaded conditions. Volume 18, Issue 6, March 1997, P. 483–488
46. K de Groot, J G C Wolke, J A Jansen, Calcium phosphate coatings for medical implants,
47. J.L. Ong *, a, L.C. Lucas a, G.N. Raikar b, J.J. Weimer b, J.C. Gregory b , Surface characterization of ion-beam sputter-deposited Ca-P coatings after in

- vitro immersion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 87, Issue 2, 29 July 1994, P. 151-162.
48. Jansen J. A. et al. Application of magnetron sputtering for producing ceramic coatings on implant materials // *Clinical oral implants research*. – 1993. – T. 4. – №. 1. – C. 28-34.
 49. C.C. Mardarea, A.I. Mardarea, J.R.F. Fernandes, b, E. Joannia, b, S.C.A. Pinac, M.H.V. Fernandesc, R.N. Correiac, Deposition of bioactive glass-ceramic thin-films by RF magnetron sputtering, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 23, Issue 7, June 2003, P. 1027–1030.
 50. J.G.C Wolke, J.P.C.M van der Waerden, H.G Schaeken, J.A Jansen, In vivo dissolution behavior of various RF magnetron-sputtered Ca-P coatings on roughened titanium implants, *Biomaterials*, Volume 24, Issue 15, July 2003, P. 2623–262
 51. M. Jamesh, Satendra Kumar, T. S. N. Sankara Narayanan, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on magnesium for biomedical applications, *Journal of Coatings Technology and Research* July 2012, Volume 9, Issue 4, pp 495-502
 52. Pamela Habibovic, Florence Barrère, Clemens A. Van Blitterswijk, Klaas de Groot, Pierre Layrolle, Biomimetic Hydroxyapatite Coating on Metal Implants, *J. of the American Ceramic Society*, Volume 85, Issue 3, March 2002 , P. 517–522. Geesink R. G. T., de Groot K., KLEIN C. P. A. T.
 53. Hong-Wu Ma and An-Ping Zeng, The connectivity structure, giant strong component and centrality of metabolic networks, *Bioinformatics* (2003) 19 (11):1423-1430.
 54. Florence Barrere, Margot M.E. Snel, Clemens A. van Blitterswijk, Klaas de Groot, Pierre Layrolle, Nano-scale study of the nucleation and growth of calcium phosphate coating on titanium implants, *Biomaterials*, Volume 25, Issue 14, June 2004, P. 2901–2910.

55. Henning Müller, Nicolas Michoux, David Bandon, Antoine Geissbuhler, International Journal of Medical Informatics, Volume 73, Issue 1, February 2004, P. 1–23
56. Wei Shanga, b, , Baizhen Chena, Xichang Shia, Ya Chena, Xiang Xiaoa, Electrochemical corrosion behavior of composite MAO/sol–gel coatings on magnesium alloy AZ91D using combined micro-arc oxidation and sol–gel technique, Journal of Alloys and Compounds, Volume 474, Issues 1–2, 17 April 2009, P. 541–545
57. Hongfei Guo, , Maozhong An, Shen Xu, Huibin Huo, Formation of oxygen bubbles and its influence on current efficiency in micro-arc oxidation process of AZ91D magnesium alloy, Thin Solid Films, Volume 485, Issues 1–2, 1 August 2005, P. 53–58.
58. M. Laleh, A. Sabour Rouhaghdam, , T. Shahrabi, A. Shanghi, Effect of alumina sol addition to micro-arc oxidation electrolyte on the properties of MAO coatings formed on magnesium alloy AZ91D, Journal of Alloys and Compounds, Volume 496, Issues 1–2, 30 April 2010, P. 548–552.
59. Fanya Jina, b, Paul K. Chub, Guidong Xua, Jun Zhaoa, b, Deli Tanga, b, Honghui Tonga, Structure and mechanical properties of magnesium alloy treated by micro-arc discharge oxidation using direct current and high-frequency bipolar pulsing modes, Materials Science and Engineering: A, Volumes 435–436, 5 November 2006, P. 123–126.
60. С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, О.А. Хрисоанфова. Кальций-фосфатные покрытия на резорбируемых магниевых имплантах. Вестник ДВО РАН. 2011 №5, с 88-94.
61. Shrinivasan P.B., Liang J., Blawert C. et al. Characterization of calcium containing plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy // Appl. Surf. Sci. 2010. Vol. 256. P. 4017–4022.
62. Пичугин В.Ф., Твердохлебов С. И., Сурменев Р.А., Шестериков Е.В», Ещенко Е.В., Хлусов И.А., Сохорева В.В. Биосовместимые кальций-

- фосфатные тонкие покрытия, сформированные магнетронным напылением //Известия вузов. - Физика, - 2006. - т.49, - № 8. - С. 387-389.
63. Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления. -М.: Металлургия, 1992.
64. Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. Москва: Машиностроение, 1991.
65. Технология тонких пленок. Справочник. Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Том 1. М.: Советское радио. 1977.
66. Сурменев Р.А. Формирование биосовместимых кальций-фосфатных покрытий методом высокочастотного магнетронного распыления: дис. ... канд. физ.-мат. наук. - Томск, 2008. - 164 с.
67. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы / - М.: Химия, - 1977. - С. - 216.
68. . И. Смирнов. Физико-химические основы технологии электронных средств. Учебное пособие. Ульяновск 2005. - С.-112.
69. Суценцов Н.И. Основы технологии микроэлектроники* Лабораторный практикум. Йошкар-Ола. 2005.
70. Смирнов СВ. Методы и оборудование контроля параметров технологических процессов производства наногетероструктур и наногетероструктурх монолитных интегральных схем. Томск. 2010.С. - 40.
71. M. Jamesh, Satendra Kumar, T. S. N. Sankara Narayanan, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on magnesium for biomedical applications, Journal of Coatings Technology and Research July 2012, Volume 9, Issue 4, pp 495-502
72. B. Harati, M.K. Sinha, D. Basu Hydroxyapatite coating by biomimetic method on titanium alloy using concentrated SBF// Bio-ceramics and Coating Division, Central Glass and Ceramic Research Institute, Kolkata, India 2005

73. Huang J. et al. Precipitation behaviors of spray formed AZ91 magnesium alloy during heat treatment and their strengthening effect // *Materials & design*. – 2009. – Т. 30. – №. 3. – С. 440-444.
74. Wang Y., Liu G., Fan Z. Microstructural evolution of rheo-diecast AZ91D magnesium alloy during heat treatment // *Acta Materialia*. – 2006. – Т. 54. – №. 3. – С. 689-699.
75. Ooi C., Ramesh S. Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone, *Ceramics International*, 2007, Vol. 33, P – 1171-1177.
76. Элвелл В. Т., Вуд Д. Ф. Анализ новых металлов. Пер. с англ. – М.: Химия, 1970. - 220 с.
77. Де Жен П.Ж. // *Успехи физ. Наук*. 1987. Т. 51, № 4. С. 619.
78. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсионных системах: Коллоидная химия. М.: Наука, 1978. С. 300–332.
79. Wang J., Zhang D., Li Y., Xiao Z., Fouse J., Yang X. Effect of initial orientation on the microstructure and mechanical properties of textured AZ31 Mg alloy during torsion and annealing, *Materials & Design*, 2015, Vol. 86, P – 526-535.
80. Zhou J., Zhang X., Chen J. High Temperature Characteristics of Synthetic Hydroxyapatite, *Materials in Medicine*, 1993, Vol. 4, P – 83-85.
81. Chiang Y.-M., Birnie D.P., Kingery W.D. *Physical ceramics. Principal for ceramic science and engineering*. – New York: John Wiley&Sons. – 1997. – P. 522.
82. Берченко Г. Н. Синтетические кальций-фосфатные материалы в травматологии и ортопедии // *Применение искусственных кальциево-фосфатных биоматериалов в травматологии и ортопедии: Сб. работ Всерос. науч.-практ. конф.* М. – 2010. – С. 3-5.
83. Binnig G., Quate and Gerber Ch. Atomic Force Microscope // *Phys. Rev. Lett.* 56, 1986 - P. 930–933

84. Введение в физику поверхности: Пер. с англ./ Оура Кендзиро, Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. - М. Наука, 2006. - 490 с.
85. Онегин В.И. Формирование лакокрасочных покрытий древесины. – Л.: ЛГУ, 1983. -148 с.
86. Ю. Г.Фролов. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. - М.: Химия, 1989 г., 462 С.
87. Roberson S.V., Fahey A.J., Sehgal A., Karim A. Multifunctional ToF-SIMS combinatorial mapping of gradient energy substrates // J. Appl. Surf. Sci. – 2002. – V. 200. – P. 150 – 164.
88. 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. – I. 6. – P. 1564 – 1583.
89. Родинов И.В. Физико-химические характеристики пареооксидных биосовместимых покрытий титановых имплантатов // Материаловедение. – 2009. – Т. 10. – С. 25-34.
90. Boyd A.R., O'Kane C., Meenan B.J. Control of calcium phosphate thin film stoichiometry using multi-target sputter deposition, Surface and Coatings Technology, 2013, Vol. 233, P – 131-139.
91. M.A. Surmeneva, R.A. Surmenev, A.I. Tyurin, T.M. Mukhametkaliyev, A.D.Teresov, N.N. Koval, T.S. Pirozhkova, I.A. Shuvarin, C. Oehr, Thin Solid Films 571 (2014) 218–224.
92. M.A. Surmeneva, R.A. Surmenev, Y.A. Nikonova, I.I. Selezneva, A.A. Ivanova, V.I. Putlyaev, O. Prymak, M. Epple, Appl. Surf. Sci. 317 (2014) 172–180.
93. Берченко Г. Н. Синтетические кальций-фосфатные материалы в травматологии и ортопедии // Применение искусственных кальциево-фосфатных биоматериалов в травматологии и ортопедии: Сб. работ Всерос. науч.-практ. конф. М. – 2010. – С. 3-5.

94. Y.W. Song, D.Y. Shan, E.H. Han, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application, *Mater Lett*, 62 (17–18) (2008), P. 3276–3279
95. Орловский В.П., Суханова Г.Е., Ежова Ж.А., Родичева Г.В. Гидроксилapatитная биокерамика // *Ж. неорганической химии*, 1991. - т.36 - №6 - С. 683-689.
96. Rahmany MB, Van Dyke M. Biomimetic approaches to modulate cellular adhesion in biomaterials: a review. *Acta Biomater* 2013;9:5431–7.
97. Ripamonti U, Roden LC, Renton LF. Osteoinductive hydroxyapatite-coated titanium implants. *Biomaterials* 2012;33:3813–23.
98. E. García-Gareta, J. Hua, J.C. Knowles, G.W. Blunn, Comparison of mesenchymal stem cell proliferation and differentiation between biomimetic and electrochemical coatings on different topographic surfaces, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 24 (2013) 199.
99. Eliaz N., Shmueli S., Shur I., Benayahu D., Aronov D., Rosenman G. The effect of surface treatment on the surface texture and contact angle of electrochemically deposited hydroxyapatite coating and on its interaction with bone-forming cells, *Acta biomaterialia*, 2009, Vol. 5, P – 3178-3191.
100. Anselme K. Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials* 2000;21:667–81.
101. Anselme K, Bigerelle M, Noel B, Dufresne E, Judas D, Iost A, et al. Qualitative and quantitative study of human osteoblast adhesion on materials with various surface roughnesses. *J Biomed Mater Res* 2000;49:155–66.
102. Narayanan R, Kim SY, Kwon TY, Kim KH. Nanocrystalline hydroxyapatite coatings from ultrasonated electrolyte: preparation, characterization, and osteoblast responses. *J Biomed Mater Res A* 2008;87:1053–60.
103. Boyan BD, Lohmann CH, Dean DD, Sylvia VL, Cochran DL, Schwartz Z. Mechanisms involved in osteoblast response to implant surface morphology. *Ann Rev Mater Res* 2001;31:357–71.

104. Curtis A, Wilkinson C. Topographical control of cells. *Biomaterials* 1997;18:1573–83.
105. Webster TJ, Ergun C, Doremus RH, Lanford WA. Increased osteoblast adhesion on titanium-coated hydroxylapatite that forms CaTiO_3 . *J Biomed Mater Res A* 2003;67:975–80.
106. В. И. Смирнов. Физико-химические основы технологии электронных средств. Учебное пособие. Ульяновск 2005. - С.-112.
107. 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. – I. 6. – P. 1564 – 1583.
108. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys a review, *Acta biomaterialia*, 2012, Vol. 8, P – 2442-2455.
109. Witte F., Kaese V., Haferkamp H., Switzer E., Meyer-Lindenberg A., Wirth C.J., Windhagen H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, *Biomaterials*, 2005, Vol. 26, P – 3557-3563.
110. Бойнович, Л. Б., & Емельяненко, А. М. (2008). Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. *Успехи химии*, 77(7), 619-638.
111. 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 $\text{Ti}-(\text{Ca}, \text{Zr})-(\text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{P})$ для ортопедических и зубных имплантатов. *Ж. Физика твердого тела*, 2006. 48(7): P. 1231-1238.
112. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 2-е, исправленное и до-полненное. Москва: Наука-Физматлит, 2007. 416 с.
113. E.S. Thian a,b,*, Z. Ahmad c, J. Huang c, M.J. Edirisinghe c, S.N. Jayasinghe c, D.C. Ireland d, R.A. Brooks d, N. Rushton d, W. Bonfield b, S.M. Best, The role of surface wettability and surface charge of electrosprayed nanoapatites on the behaviour of osteoblasts, *Acta Biomaterialia* 6 (2010), P. 750–755.

114. Redey SA, Nardin M, Bernache-Assolant D, Rey C, Delannoy P, Sedel L, et al. Behavior of human osteoblastic cells on stoichiometric hydroxyapatite and type A carbonate apatite: role of surface energy. *J Biomed Mater Res* 2000;50:353–64.
115. Witte F, Fischer J, Crostack H A, et al. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys. *Biomaterials*, 2006, 27: 1013–1018.
116. M.S. Kim, Y.N. Shin, M.H. Cho, S.H. Kim, S.K. Kim, Y.H. Cho, G. Khang, I.W. Lee and H.B. Lee, *Tissue Eng.*, 2007, 13, 2095–2103.
117. F. Grinnell, *Int. Rev. Cytol.*, 1978, 53, 65–144.
118. Rahmany MB, Van Dyke M. Biomimetic approaches to modulate cellular adhesion in biomaterials: a review. *Acta Biomater* 2013;9:5431–7.
119. Webster TJ, Ergun C, Doremus RH, Lanford WA. Increased osteoblast adhesion on titanium-coated hydroxylapatite that forms CaTiO_3 . *J Biomed Mater Res A* 2003;67:975–80.
120. 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 $\text{Ti}-(\text{Ca}, \text{Zr})-(\text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{P})$ для ортопедических и зубных имплантатов. *Ж. Физика твердого тела*, 2006. 48(7): Р. 1231-1238.
121. Данильченко С.Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения // *Вісн. СумДУ, Сер.: Фізика, математика, механіка*. – 2007. – №2. – С. 33-58.
122. Галюс З. Теоретические основы электрохимических методов анализа / З. Галюс – М.: Мир, 1975. - 396с.
123. Попова С.С. Методы исследования кинетики электрохимических процессов/ С.С. Попова - Саратов: СПИ, 1991.- 100с.
124. Макарова Н.А. Металлопокрытия в автомобилестроении. / Н.А. Макарова. – М.: Машиностроение, 1977.- 280с.

125. 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. 246(1): P. 1-11.
126. Иевлев, В.М., Костюченко А.В. Даринский Б.М., Баринов С.М., Твердость и микропластичность нанокристаллических и аморфных покрытий фасфот-кальциевых покрытий. Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 2, 2014. 56: P. 318-325.
127. 59. Zhao M. C. et al. Influence of the β -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91 //Corrosion Science. – 2008. – Т. 50. – №. 7. – С. 1939-1953.
128. 60. Ji H., Marquis P. M. Effect of heat treatment on the microstructure of plasma-sprayed hydroxyapatite coating //Biomaterials. – 1993. – Т. 14. – №. 1. – P. 64-6
129. 61. Zyman Z. et al. Phase and structural changes in hydroxyapatite coatings under heat treatment //Biomaterials. – 1994. – Т. 15. – №. 2. – P. 151-155.
130. 62. Van Dijk K. et al. Influence of annealing temperature on RF magnetron sputtered calcium phosphate coatings //Biomaterials. – 1996. – Т. 17. – №. 4. – С. 405-410.
131. ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2004.
132. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к ПЭВМ и организации работы». – Москва: Минздрав России, 2003.

Приложение A. Investigation of the wettability parameters of hydroxyapatite coating fabricated by RF magnetron sputtering on biodegradable magnesium alloys

Introduction

In recent years, there has been increasing interest on magnesium (Mg) alloys used as degradable metal implants in orthopedic surgery [1, 2], because of its similar mechanical properties with natural bone, biocompatibility and biodegradability. Comparing to the commonly used metallic biomaterials such as stainless steels, titanium and cobalt–chromium-based alloys, Mg alloys have many outstanding advantages including being essential to human metabolism [3, 4], biocompatibility [5-7] and biodegradability [8, 9]. More importantly, their mechanical properties are similar to natural bone. However, the high degradation rate of magnesium limits its use as bioimplant materials [10, 11]. Over the past time, various methods have been tested to improve the degradation performance of magnesium. In this study were selected method radio frequency (RF) magnetron sputtering, is a physical deposition method that allows fabrication of thin, dense and well-adherent coatings with desired chemistry, crystallinity and increase corrosive resistant of the material [55]. All these properties can improve biological therapies. A great deal of research study was focused on hydroxyapatite (HA) coating Mg substrates by bioactive materials to improve their wettability properties, corrosion resistance, and bioactivity. HA, $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ is widely used in bone tissue engineering due to its biocompatibility, bioactivity and osteoconductivity [31].

The objective of this work was deposited a HA coating on AZ91 magnesium alloy in order to control the Mg wettability and biodegradability for improving the healthiness of the severely hurt tissues.

Materials and methods

AZ91 magnesium alloy (Mg 90%, Al 9%, Zn 1%) samples (15×15 mm) with a thickness of 1 mm were used as substrates. AZ91 substrates used in this study were Mg alloy of AZ91 which had better physical and mechanical properties than other Mg alloys [56]. The samples were polished by using polishing machine on "Sapphire". Then, all samples were ultrasonically cleaned in acetone for 20 min, in deionized water for 20 min and then dried at room temperature. The surface roughness of the modified Mg substrates was 72 ± 3 nm respectively according to the R_a parameter.

A powder of HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) was prepared by mehanochemical activation and then used as a precursor-powder to prepare a target for sputtering [12, 13]. A commercially available apparatus with an RF (13.56 MHz, COMDEL) magnetron source was used to deposit the HA coatings. The target-to-substrate distance was 40 mm. The coating was fabricated at an RF power of 500 W in an argon atmosphere (0.4 Pa) for 10 h onto a substrate mounted on a grounded substrate holder, which resulted in the coating thickness 980 ± 10 nm. Morphology of the surface was studied using SEM with an ESEM Quanta 400 FEG instrument combined with an energy-dispersive X-ray analysis (EDX analysis system Genesis 4000, SUTW-Si (Li) detector) operated in high vacuum. The samples were coated with Au-Pd for 15 s before the SEM investigation. Contact angle, surface free energy and hysteresis was evolved with wettability measurements carried out by using the Contact angle system OCA15 (Dataphysics) using sessile liquid droplets method. The total surface energy, polar and dispersion components were calculated by the Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) method (Owens & Wendt 1969) [14]. Some rolled specimens were subsequently annealed at 450°C to promote full or partial recrystallization of HA coating. The surface roughness of the modified Mg substrates was 79 ± 4 nm after annealing according to the R_a parameter. Statistical analysis was performed using the OriginPro 9.1. Data are presented as mean "±" standard deviation.

Results and discussion

Morphology and elemental composition

The surface factors, such as chemistry, roughness and crystallinity, that influence the cellular response to a biomaterial have recently attracted much attention [15, 16]. It has been reported that surface chemistry and nanotopography both play a major role in the osteointegration of implants [17, 18]. The surface topography (i.e., the crystal size and shape of the coatings and materials) should be taken into account when developing bone tissue-engineered constructs for clinical purposes [19].

Fig. 1 shows the SEM images of a magnesium alloy AZ91 (uncoated) before (a) and after (b) annealing. Fig. 2 shows surface morphology of HA coated magnesium alloys before (a) and after (b) annealing. Homogeneous distribution microscale of the relics was observed over the entire surface. The surface of the HA coating before annealing displayed an island-like morphology, however after annealing grain-like morphology.

Typical EDX-spectra revealed the presence of elements such as Ca, P, Mg, Mn, Al, Zn, C and O in the biocomposites. The calculated value of Ca / P ratio in the case of the coated substrate was 1.64 ± 0.03 . The relationship between Ca/ P ratio of the target and HA coatings produced for defined conditions of deposition elsewhere [20, 21]. HA-target has a composition composition with a Ca / P ratio of 1.67 ± 0.02 [22].

Although the results of SEM found a significant change of the samples after annealing. From the SEM images (Fig.1, 2) it is seen that for initial substrate and HA-coated AZ91 alloy surface the grain size increases.

As expected, the overall structure of the sample grains coarsen after annealing (Fig. 1). The most important parameters that can affect the properties of HA-coated are the temperature and duration of heat treatment [23]. An obvious increase in the grain size was observed for the coating on the Mg surface after annealing.

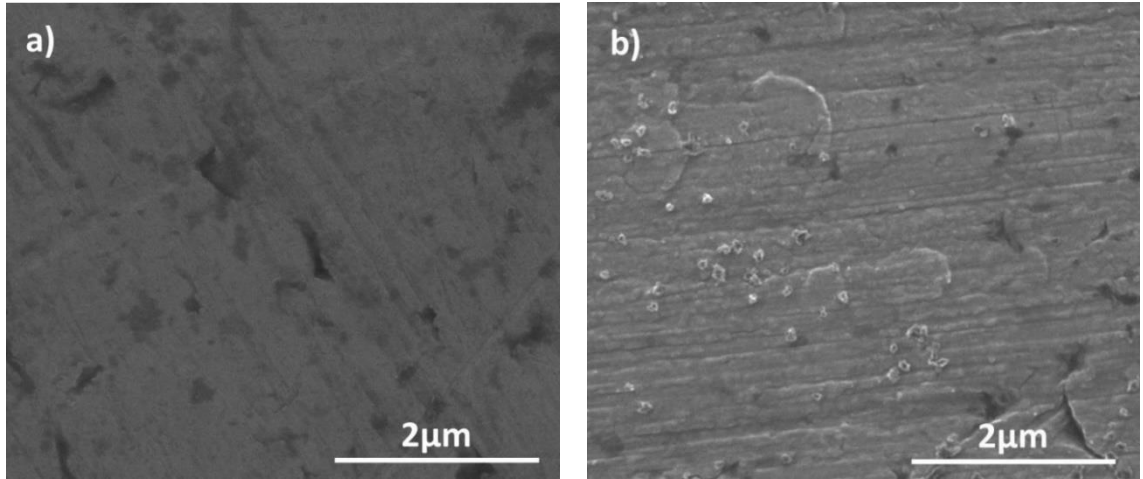


Fig.1. Typical SEM images of AZ91D magnesium alloy before (a) and after annealing (b)

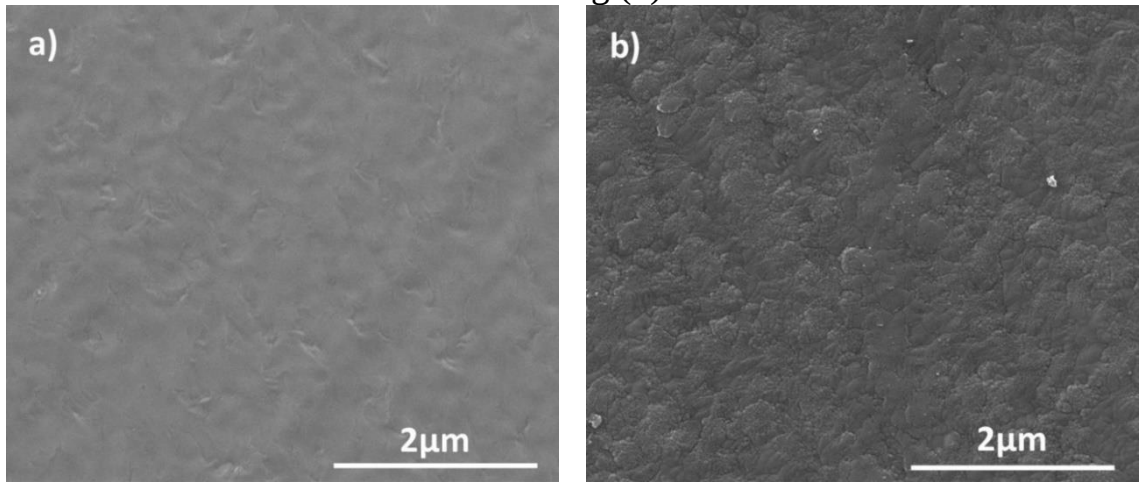


Fig.2. Typical SEM images of HA coating on AZ91D magnesium alloy before (a) and after (b) annealing

Atomic force microscopy (AFM)

Typical AFM images and their respective profiles of HA coatings deposited RF- magnetron sputtering onto Mg substrates are shown in Fig. 3 respectively, over the scan areas of $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$.

The annealing influence on the HA coatings was confirmed by AFM micrographs presented in Fig. 3. Fig. 3 shows the AFM images of HA coatings deposited onto the magnesium alloy AZ91 and annealed at 450°C in air. The scan area is $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. The AFM images present similar morphology to that in SEM measurement.

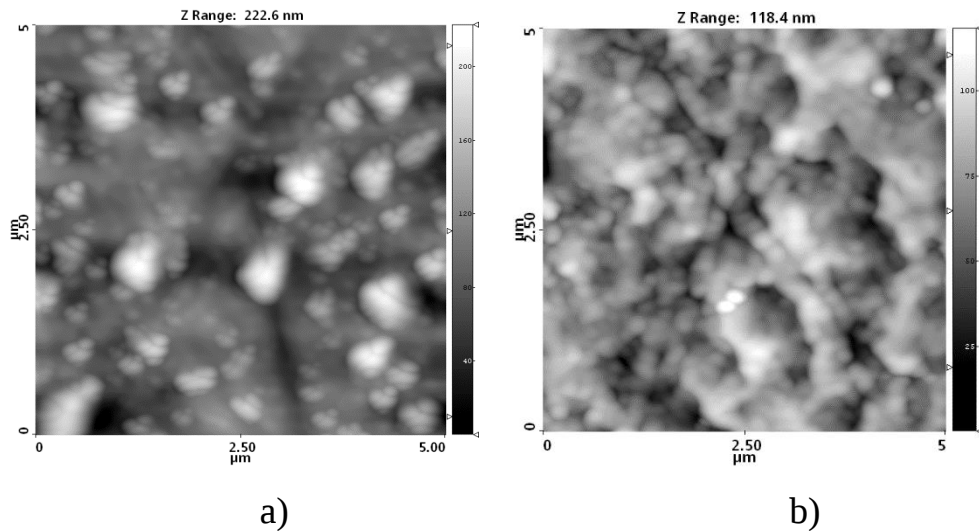


Fig. 3. AFM images of the surfaces of (a) as-deposited, and (b) annealed HA films. The HA film is deposited onto the magnesium alloy AZ91 and annealed at 450 °C in air.

Corresponding to the above as-deposited and annealed at 450°C in air, the root mean square (RMS) surface roughness of HA thin films are about 15.3 nm, and 30.7 nm, respectively. It can be clearly seen that the heat treatment has an obvious effect on the surface morphology.

As shown in Fig. 3 a, the grain formation is incomplete for HA coating deposited onto the magnesium alloy AZ91. It was observed that the aggregations of such grains locally covered some areas of as-deposited HA coating. It should be mentioned, that the surfaces of HA coatings annealed at 450°C in air become much more uniform than as-grown HA coatings. The AFM studies showed that the annealed HA films exhibit the uniformly distributed grains. Moreover, the grains well covered on the whole surface of HA coatings annealed at 450 °C.

As expected, the grain size of the HA coatings slightly increases due to heat treatment. The typical grain size of as-deposited HA coatings is around 50 – 70 nm. After annealing at 450°C, larger grains (>110 nm). The RMS roughness of the HA coatings is found to decrease with the post annealing. The surface roughness can decrease as a result of the grains growth. Therefore, the AFM and XRD results suggest that the heat treatment have a great influence on the structure and surface morphologies of HA coatings.

X-Ray analysis

The typical XRD patterns of the initial AZ91 substrate before and after deposition of HA coating after annealing are shown in Fig.3. Based on the XRD results it is found that main diffraction peaks at 25.8° (002), 53.1° (004), 31.8° (211), 32.2° (112), and 32.9° (300) belong to crystalline HA with parameters of hexagonal lattice $a=9.46$, $b=9.46$, $c=6.88$ (ICDD card number 09-432).

The authors of the study [24, 25] reported, that the temperature and duration of the heat treatment affects the properties of HA coatings. Fig.3 showed that the annealing process increases the degree of crystallinity HA phase upon annealing to 450°C [26, 27] High temperature extrusion (at 350°C) exhibits more dynamic recrystallized grains adjacent to the grain boundaries.

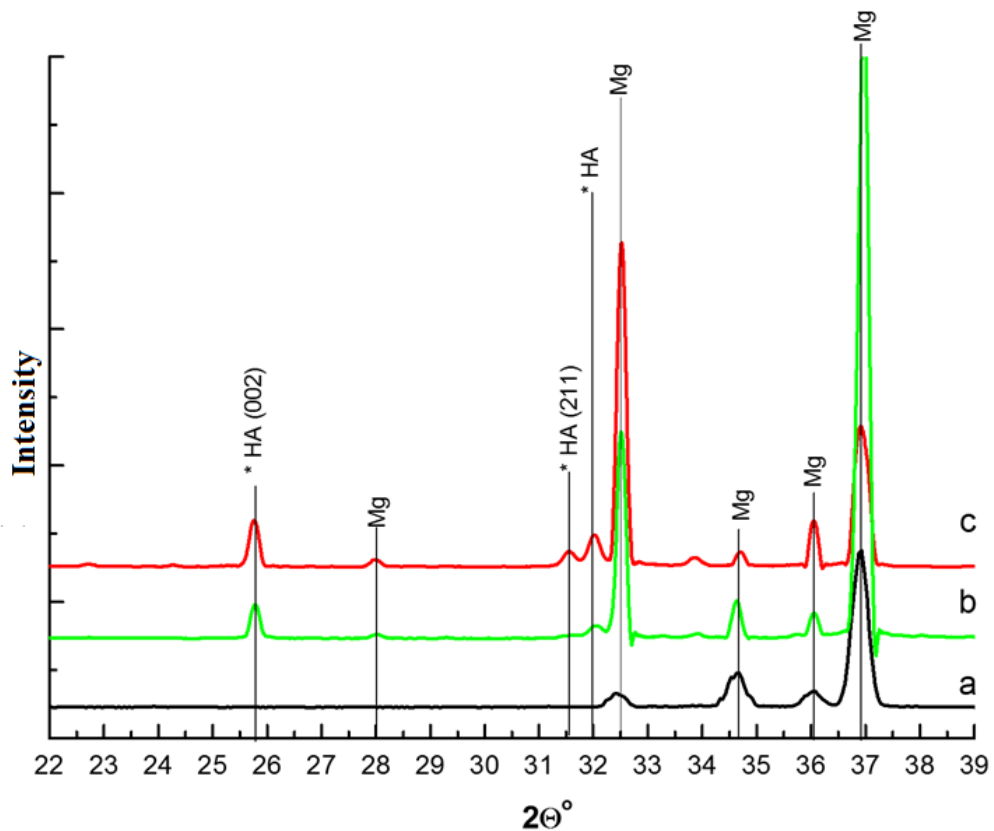


Fig. 3. Representative XRD patterns of the HA coating deposited at 500W, 0.4 Pa for 8 h on AZ91 magnesium alloy: b), AZ91 magnesium alloy after annealing; c) bare substrate, a) HA coating. “*” denotes the peaks attributed to hydroxyapatite. Vertical lines show the peaks of hydroxyapatite (ICDD card number 09-432).

Wettability

Wettability is a basic and very important property of implant surfaces that affect cell-material interactions [28]. Similar results were obtained by other studies, indicating the positive influence of hydrophilicity towards cell adhesion [29, 30]. This effect led to a significant increase in cell viability and proliferation on HA.

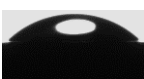
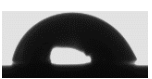
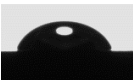
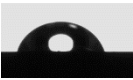
The results of wettability of surface of magnesium alloy AZ91 coated and uncoated with HA is presented in Table 1. It is found that HA coating is hydrophilic, having low contact angle of $51 \pm 3^\circ$ for water, which is closer to the reported values in the literature [33, 34]. Thus, the contact angle with water was measured at room temperature. Such a surface is called a moderate hydrophilic.

Some sources reported that the surface contact angle equal to $50-75^\circ$ is the most corrosive resistant [35, 36]. It has been demonstrated that the cells adhered and grew more on the hydrophilic surface than the hydrophobic surface. The average contact angle with water of $101 \pm 6^\circ$ (substrate) and $51 \pm 3^\circ$ (HA coating) is calculated from nine measurements, clearly demonstrating that the sample was coated with hydrophilic material.

Surface free energy increases for coated samples and slightly decreased for the samples coated after annealing (Table 1). It is also reported that the free surface energy affects cell attachment and spreading [37]. Cell adhesion, e.d. in the case of osteoblasts, is often better on hydrophilic surface [38] and [39]. Spreading of osteoblasts, for example, has been reported to be faster on more crystalline surfaces, mainly due to the development of a more organized cytoskeleton [40].

It has been reported that calcium ions in HA, which form sites of positive charge, aid the adhesion of these two proteins, thus promoting the attachment of osteoblasts [41] and [42]. Other researchers have also reported the positive effect of calcium ions on cell growth [43] and [48], in contrast to the inhibitory effect of phosphate ions on cell activity [49].

Table 1 – Wettability properties for uncoated and HA-coated AZ91 magnesium alloy and roughness parameters

Parameters		AZ91 substrate	AZ 91 HA-coated	AZ 91 HA-coated after annealing
Roughness parameters S_a , nm		62±3	72±3	79±4
Contact angle, °	Water	101±6 	51±3 	74±4 
	Diiodomethane	67±4 	60±4 	56±3 
	Ethylene glycol	81±9 	43±5 	55±3 
Free surface energy, mN/m		22 ±2	46±3	39±2
Polar, mN/m		1.2±0.1	32±4	22±2
Dispersive, mN/M		21.6±2.2	14±2	16±2
Hysteresis		12±1	24±2	21±2

The effect of roughness on cell attachment has been demonstrated [47, 48, 49, 50, 51, 52]. It was shown that the surface roughness must be within the scale of the cell to be perceived by the cell, and within this limit, rougher surfaces support the expression of a more differentiated osteoblastic phenotype based on increased alkaline phosphatase activity and osteocalcin production [50]. It was also reported that increased surface roughness, both at the micrometer and at the nanometer levels, without changes in surface chemistry, could promote functions of osteoblasts, leading to new bone synthesis [53].

The adhesion and proliferation of osteoblasts have been correlated with substratum wettability, the cells exhibiting a strong preference for hydrophilic substrata [54].

The surface free energy increased for the coated samples and slightly decreased for the coated samples after annealing (Table 1). The surface free energy of the biomaterial has a significant influence on the initial attachment and spreading of human osteoblastic cells on the surface and affects collagenous matrix deposition. Thus, the increase in the polar component of the surface free energy of dense biomaterials can improve osteoblastic cell attachment and, thereby, osteoconduction [17].

The contact angle hysteresis observed with these probe fluids deserves analysis. Wetting hysteresis is most often ascribed to surface roughness, chemical heterogeneity or specific interaction between the probe fluid and the surface [46]

Influence of the heat treatment to magnesium alloy AZ91

The authors [57, 58] reports that a heat treatment at the temperature close to the solvus, has broken the network of lamellar shaped β -phase precipitation and has obtained dispersive distributed β -phase. Annealing at the temperature close to 365-415°C is cause of dissolution of the β -phase and production of a microstructure consisting largely of the α -phase is super-saturated with Al [59].

Annealing of HA increases adhesion of coating to substrate and transform coating from amorphous to crystalline form [60, 61]. In the study [62], after heat treatment decreasing of ratio Ca/P was found. Another authors reported about relation between ratio Ca/P and crystallization temperature.

Combination of AZ91 substrate + HA-coating can be annealed to improve their properties with temperature about 300-450°C in case of certain ratio of Ca/P.

References

1. Witte F, Crostack H A, Nellesen J, et al. Characterization of degradable magnesium alloys as orthopedic implant material by synchrotron-radiation-based microtomography. 2001, P. 133-145.
2. StaigerMP, Pietak A M, Huadmai J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*, 2006, 27: 1728–1734.
3. Vormann J. Magnesium: nutrition and metabolism. *Molecular Aspects of Medicine*, 2003, 24, P. 27–37.
4. Saris N L, Mervaala E, Karppanen H, et al. Magnesium-An update on physiological, clinical and analytical aspects. *Clinica Chimica Acta*, 2000, 294: 1–26.
5. Serre C M, Papillard M, Chavassieux P, et al. Influence of magnesium substitution on a collagen-apatite biomaterial on the production of a calcifying matrix by human osteoblasts. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1998, 42: 626–633.
6. Li L C, Gao J C, Wang Y. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 185(1): 92–98.
7. Zreiqat H, Howlett C R, Zannettino A, et al. Mechanisms of magnesium-stimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopaedic implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, 62: 175–184.
8. Kuwahara H, Al-Abdullat Y, Mazaki N, et al. Precipitation of magnesium apatite on pure magnesium surface during immersing in Hank's solution. *Materials Transactions*, 2001, 42: 1317–1321.
9. Wittea F, Fischer J, Crostack H A, et al. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys. *Biomaterials*, 2006, 27: 1013–1018.
10. YF Zheng, XN Gu, F. Witte *Mater Sci Eng Rep*, 77 (2014), P. 1–34.
11. F Witte, N Hort, C Vogt, S Cohen, KU Kainer, R Willumeit, et al. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 12 (2008), P. 63–72

12. M.A. Surmeneva, R.A. Surmenev, M.V. Chaikina, A.A. Kachaev, V.F. Pichugin, M. Epple, *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 4 (2013), P. 227–235.
13. R.A. Surmenev, M.A. Surmeneva, K.E. Evdokimov, V.F. Pichugin, T. Peitsch, M. Epple *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2011), P. 3600–3606.
14. Roberson S.V., Fahey A.J., Sehgal A., Karim A. Multifunctional ToF-SIMS combinatorial mapping of gradient energy substrates // *J. Appl. Surf. Sci.* – 2002. – V. 200. – P. 150 – 164.
15. Moura CCG, Souza MA, Dechichi P, Zanetta-Barbosa D, Teixeira CC, Coelho PG. The effect of a nanothickness coating on rough titanium substrate in the osteogenic properties of human bone cell. *J Biomed Mater Res A* 2010;Vol. 94, P. 103.
16. Rautray TR, Narayanan R, Kwon TY, Kim KH. Surface modification of titanium and titanium alloys by ion implantation. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2010;93:581–91.
17. Rahmany MB, Van Dyke M. Biomimetic approaches to modulate cellular adhesion in biomaterials: a review. *Acta Biomater* 2013;9:5431–7.
18. Ripamonti U, Roden LC, Renton LF. Osteoinductive hydroxyapatite-coated titanium implants. *Biomaterials* 2012;33:3813–23.
19. E. García-Gareta, J. Hua, J.C. Knowles, G.W. Blunn, Comparison of mesenchymal stem cell proliferation and differentiation between biomimetic and electrochemical coatings on different topographic surfaces, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 24 (2013) 199.
20. M.A. Surmeneva, R.A. Surmenev, A.I. Tyurin, T.M. Mukhametkaliyev, A.D. Teresov, N.N. Koval, T.S. Pirozhkova, I.A. Shuvarin, C. Oehr, *Thin Solid Films* 571 (2014) 218–224.
21. M.A. Surmeneva, R.A. Surmenev, Y.A. Nikonova, I.I. Selezneva, A.A. Ivanova, V.I. Putlyaev, O. Prymak, M. Epple, *Appl. Surf. Sci.* 317 (2014) 172–180.

22. M.A. Surmeneva, R.A. Surmenev, Y.A. Nikonova, I.I. Selezneva, A.A. Ivanova, V.I. Putlyaev, O. Prymak, M. Epple, *Appl. Surf. Sci.* 317 (2014) 172–180.
23. S. Joschek, B. Nies, R. Krotz, A. Gofpferich //Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone, *Biomaterials*, 21 (2000), P. 1645–1658
24. Zhou J., Zhang X., Chen J. High Temperature Characteristics of Synthetic Hydroxyapatite, *Materials in Medicine*, 1993, Vol. 4, P – 83-85.
25. K. van Dijk, H.G. Schaeken, J.G.C. Wolke, J.A. Jansen, Influence of annealing temperature on RF magnetron sputtered calcium phosphate coatings, *Biomaterials*, Volume 17, Issue 4, February 1996, P. 405–410.
26. C.Y. Ooia, M. Hamdia, S. Rameshb, Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone, Volume 33, Issue 7, September 2007, P. 1171–1177
27. S. Joschek, B. Nies, R. Krotz, A. Gofpferich //Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone, *Biomaterials*, 21 (2000), P. 1645–1658
28. E.S. Thian a,b,*, Z. Ahmad c, J. Huang c, M.J. Edirisinghe c, S.N. Jayasinghe c, D.C. Ireland d, R.A. Brooks d, N. Rushton d, W. Bonfield b, S.M. Best, The role of surface wettability and surface charge of electrosprayed nanoapatites on the behaviour of osteoblasts, *Acta Biomaterialia* 6 (2010), P. 750–755.
29. Redey SA, Nardin M, Bernache-Assolant D, Rey C, Delannoy P, Sedel L, et al. Behavior of human osteoblastic cells on stoichiometric hydroxyapatite and type A carbonate apatite: role of surface energy. *J Biomed Mater Res* 2000;50:353–64.
30. Spriano S, Bosetti M, Bronzoni M, Verne E, Maina G, Bergo V, et al. Surface properties and cell response of low metal ion release Ti–6Al–7Nb alloy after multi-step chemical and thermal treatments. *Biomaterials* 2005;26:1219–29.
31. Le Geros RZ, Le Geros JP. Dense hydroxyapatite. In: Hench LL, Wilson J, editors. *An introduction to bioceramics*. Singapore: World Scientific Publishing; 1999. P. 139–80.

32. M. Thirumurugan, S. Kumaran, Extrusion and precipitation hardening behavior of AZ91 magnesium alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23(2013) 1595_1601.
33. M.S. Kim, Y.N. Shin, M.H. Cho, S.H. Kim, S.K. Kim, Y.H. Cho, G. Khang, I.W. Lee, H.B. Lee, "Chemical modification of bioinspired superhydrophobic polystyrene surfaces to control cell attachment/proliferation," *Tissue Eng.*, vol. 13, P. 2095–2103, August 2007.
34. F.Grinnell, "Use of Electric Fields to Monitor the Dynamical Aspect of Cell Behavior in Tissue Culture," *Int. Rev. Cytol.*, vol. 53, P. 65–144, June 1978.
35. M.S. Kim, Y.N. Shin, M.H. Cho, S.H. Kim, S.K. Kim, Y.H. Cho, G. Khang, I.W. Lee and H.B. Lee, *Tissue Eng.*, 2007, 13, 2095–2103.
36. F.Grinnell, *Int. Rev. Cytol.*, 1978, 53, 65–144.
37. N. Eliaz, S. Shmueli, I. Shur, D. Benayahu, D. Aronov, G. Rosenman, "The effect of surface treatment on the surface texture and contact angle of electrochemically deposited hydroxyapatite coating and on its interaction with bone-forming cells," *ActaBiomater.*, vol. 5, P. 3178–3191, October 2009.
38. J.Y. Lim, X.M. Liu, E.A. Vogler, H.J. Donahue, Systematic variation in osteoblast adhesion and phenotype with substratum surface characteristics, *J Biomed Mater Res A*, 68 (2004), P. 504–512
39. K. Anselme, Osteoblast adhesion on biomaterials *Biomaterials*, 21 (2000), P. 667–681
40. M.D. Ball, S. Downes, C.A. Scotchford, E.N. Antonov, V.N. Bagratashvili, V.K. Popov, et al., Osteoblast growth on titanium foils coated with hydroxyapatite by pulsed laser ablation, *Biomaterials*, 22 (2001), P. 337–347
41. B. Feng, J. Weng, B.C. Yang, S.X. Qu, X.D. Zhang, Characterization of titanium surfaces with calcium and phosphate and osteoblast adhesion, *Biomaterials*, 25 (2004), P. 3421–3428

42. X. Zhu, D.W. Son, J.L. Ong, K.H. Kim, Characterization of hydrothermally treated anodic oxides containing Ca and P on titanium, *J Mater Sci Mater Med*, 14 (2003), P. 629–634
43. H.S. Cheung, M.T. Story, D.J. McCarty, Mitogenic effects of HA and calcium pyrophosphate dihydrate crystals on cultured mammalian cells, *Arthritis Rheum*, 27 (1984), P. 665–674
44. H.S. Cheung, D.J. McCarty, Mitogenesis induced by calcium containing crystal: role of intracellular dissolution, *Exp Cell Res*, 157 (1985), P. 63–70
45. C. Knabe, R. Gildenhaar, G. Berger, W. Ostapowicz, R. Fitzer, R.J. Radlanski, et al., Morphological evaluation of osteoblasts cultured on different calcium phosphate ceramics, *Biomaterials*, 18 (1997), P. 1339–1347
46. Alexander Y. Fadeev¹ and Thomas J. McCarthy*, Trialkylsilane Monolayers Covalently Attached to Silicon Surfaces: Wettability Studies Indicating that Molecular Topography Contributes to Contact Angle Hysteresis
47. Anselme K. Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials* 2000;21:667–81.
48. Anselme K, Bigerelle M, Noel B, Dufresne E, Judas D, Iost A, et al. Qualitative and quantitative study of human osteoblast adhesion on materials with various surface roughnesses. *J Biomed Mater Res* 2000;49:155–66.
49. Narayanan R, Kim SY, Kwon TY, Kim KH. Nanocrystalline hydroxyapatite coatings from ultrasonated electrolyte: preparation, characterization, and osteoblast responses. *J Biomed Mater Res A* 2008;87:1053–60.
50. Boyan BD, Lohmann CH, Dean DD, Sylvia VL, Cochran DL, Schwartz Z. Mechanisms involved in osteoblast response to implant surface morphology. *Ann Rev Mater Res* 2001;31:357–71.
51. Curtis A, Wilkinson C. Topographical control of cells. *Biomaterials* 1997;18:1573–83.
52. Webster TJ, Ergun C, Doremus RH, Lanford WA. Increased osteoblast adhesion on titanium-coated hydroxylapatite that forms CaTiO_3 . *J Biomed Mater Res A* 2003;67:975–80.

53. Webster TJ, Ergun C, Doremus RH, Lanford WA. Increased osteoblast adhesion on titanium-coated hydroxylapatite that forms CaTiO_3 . *J Biomed Mater Res A* 2003;67:975–80.
54. Lim JY, Liu XM, Vogler EA, Donahue HJ. Systematic variation in osteoblast adhesion and phenotype with substratum surface characteristics. *J Biomed Mater Res A* 2004;68:504–12.
55. M.A. Surmenevaa, , , R.A. Surmeneva, b, Microstructure characterization and corrosion behaviour of a nano-hydroxyapatite coating deposited on AZ31 magnesium alloy using radio frequency magnetron sputtering, *Vacuum*, Volume 117, July 2015, P. 60–62.
56. J. Dutta Majumdar *, U. Bhattacharyya, A. Biswas, I. Manna, Studies on thermal oxidation of Mg-alloy (AZ91) for improving corrosion and wear resistance, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3638–3642.
57. Huang J. et al. Precipitation behaviors of spray formed AZ91 magnesium alloy during heat treatment and their strengthening effect // *Materials & design*. – 2009. – T. 30. – №. 3. – C. 440-444.
58. Wang Y., Liu G., Fan Z. Microstructural evolution of rheo-diecast AZ91D magnesium alloy during heat treatment // *Acta Materialia*. – 2006. – T. 54. – №. 3. – C. 689-699.
59. Zhao M. C. et al. Influence of the β -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91 // *Corrosion Science*. – 2008. – T. 50. – №. 7. – C. 1939-1953.
60. Ji H., Marquis P. M. Effect of heat treatment on the microstructure of plasma-sprayed hydroxyapatite coating // *Biomaterials*. – 1993. – T. 14. – №. 1. – C. 64-6
61. Zyman Z. et al. Phase and structural changes in hydroxyapatite coatings under heat treatment // *Biomaterials*. – 1994. – T. 15. – №. 2. – C. 151-155.
62. Van Dijk K. et al. Influence of annealing temperature on RF magnetron sputtered calcium phosphate coatings // *Biomaterials*. – 1996. – T. 17. – №. 4. – C. 405-410.