

Многофункциональные наноструктурированные пленки

Е.А.Левашов, Д.В.Штанский

Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет)
119049 Москва, Ленинский просп., 4, факс (495) 236 – 5298

Рассмотрено современное состояние исследований в области многофункциональных (многокомпонентных) наноструктурированных пленок, используемых в машиностроении и медицине.

Библиография — 113 ссылок.

Оглавление

I. Введение	501
II. Многокомпонентные наноструктурированные пленки для машиностроения	502
III. Многофункциональные наноструктурированные пленки для медицины	506

I. Введение

Новые материалы являются основой технологий XXI века, а индустрия наноматериалов — одним из приоритетных направлений развития науки и техники. Важным бурно развивающимся направлением науки о наноматериалах и нанотехнологиях является инженерия поверхности, в частности создание многокомпонентных (многофункциональных) наноструктурированных пленок (МНП) с характерным размером кристаллитов от 1 до 100 нм (рис. 1).¹

Уникальность наноструктурированных пленок заключается в высокой объемной доле границ раздела фаз и их прочности, в отсутствии дислокаций внутри кристаллитов, в возможности изменения соотношения объемных долей кристаллической и аморфной фаз и взаимной растворимости металлических и неметаллических компонентов. Так, наличие большой площади раздела фаз (объемная доля которых может достигать 50%) в наноструктурированных пленках позволяет существенно изменять их свойства как путем модификации структуры и электронного строения,[†] так и путем легирования различными элементами. Прочность границ раздела способствует увеличению стойкости наноструктурированных пленок к деформации. Отсутствие дислокаций внутри кристаллитов увеличивает упругость таких пленок. Все эти факторы позволяют получать на основе этих пленок наноматериалы с улучшенными физико-химическими и

физико-механическими характеристиками, а именно, с высокими значениями твердости ($H > 30$ ГПа), упругого восстановления ($W_e > 70\%$), прочности, термической стабильности, жаро- и коррозионной стойкости.

Важной особенностью сверхтвердых наноматериалов на основе МНП является то, что материалы с одинаковой твердостью могут различаться значениями модуля упругости (E), а также стойкостью к упругой деформации разрушения (H/E) и сопротивлением пластической деформации (H^3/E^2) (см. работу ²).

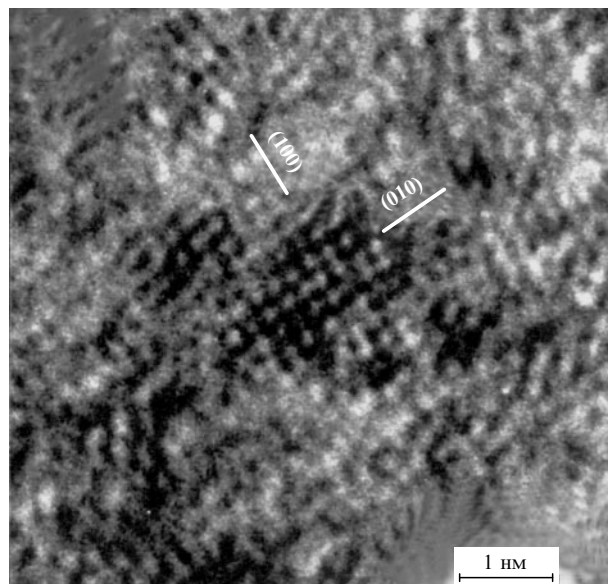


Рис. 1. Кристаллит размером 1.5 нм в пленке Ti–Al–B–N.¹

Е.А.Левашов. Доктор технических наук, профессор, проректор МИСиС, заведующий кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий, директор Научно-учебного центра самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (НУЦ СВС).
Телефон: (495)230 – 4500, (495)955 – 0059; e-mail: levashov@shs.misis.ru
Область научных интересов: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, материаловедение, металлургия наноструктурированных функционально-градиентных материалов, инженерия поверхности.

Д.В.Штанский. Доктор физико-математических наук, профессор той же кафедры, ведущий научный сотрудник НУЦ СВС.
Телефон: (495)230 – 4535; e-mail: shtansky@shs.misis.ru
Область научных интересов: материаловедение, инженерия поверхности, наноструктурированные материалы и покрытия.

Дата поступления 10 ноября 2006 г.

[†] Изменяя заряд поверхностей раздела фаз (путем наложения электрического поля), можно влиять на электронную структуру пленок, а следовательно, на их магнитные, оптические, электрические свойства, а также на взаимную растворимость отдельных компонентов и образование новых фаз.

Многофункциональные наноструктурированные пленки используются для защиты поверхностей изделий и инструмента, подвергающихся одновременному воздействию повышенных температур, агрессивных сред и различным видам износа. Это, прежде всего, режущий и штамповый инструмент, прокатные валки, детали авиационных двигателей, газовых турбин и компрессоров, подшипники скольжения, сопла для экструзии стекла и минерального волокна и др. Такие пленки незаменимы также при создании нового поколения биосовместимых материалов — ортопедических и дентальных имплантатов, имплантатов для черепно- и челюстно-лицевой хирургии, фиксации шейного и поясничного отделов позвоночника и др.

Различные способы получения наноструктурированных материалов и пленок, методы изучения их структуры, состава и свойств широко освещались в отечественной и зарубежной научной литературе (см., например,^{3–9}). Целью настоящего обзора является критическое рассмотрение перспективных направлений применения МНП (на основе тугоплавких соединений) в машиностроении и медицине, т.е. в тех областях, где многофункциональные свойства тонкопленочных материалов проявляются в полной мере. Следует отметить, что ряд МНП находит применение и в других отраслях техники, например в магнитооптике и электронике.

II. Многокомпонентные наноструктурированные пленки для машиностроения

В настоящее время в промышленности широко используются пленки на основе нитрида титана. Введение в состав таких пленок третьего компонента (например, Si или B) позволяет значительно улучшить их физико-механические свойства и тем самым расширить область применения. Большой интерес к пленкам Ti–Si–N связан в первую очередь с тем, что они характеризуются высокой твердостью,^{10–12} термической стабильностью,^{13–15} стойкостью к окислению при высоких температурах^{14,15} и значительным сопротивлением абразивному износу.¹⁶ Наноструктурированные пленки Ti–B–N обладают целым рядом важных эксплуатационных характеристик: высокой твердостью,^{17–19} термической стабильностью вплоть до 1000°C (в вакууме),^{20–22} жаро-,¹⁵ износо-^{23–26} и коррозионной стойкостью,²⁷ устойчивостью к ударным воздействиям,²⁸ высокими значениями электросопротивления.²⁹ Известно также положительное влияние

хрома на стойкость карбидов, боридов и нитридов титана к окислению³⁰ и на износостойкость изделий из них при повышенных температурах.³¹

Таким образом, введение легирующих элементов (Al, Si, B и Cr) в состав защитных TiN-пленок позволяет добиться сочетания высоких твердости и износостойкости с относительно низким коэффициентом трения ($K_{тр}$).^{32,33} По своим физико-механическим и трибологическим свойствам МНП значительно превосходят традиционные пленки из нитрида и карбонитрида титана. Так, пленки Ti–B–N и Ti–Cr–B–N, полученные в оптимальных режимах, имеют соответственно твердость 31–34 и 40–47 ГПа, средний модуль упругости 378 и 506 ГПа, коэффициент трения 0.49–0.60 и 0.45–0.52, скорость сухого износа $(3.4–4.6) \cdot 10^{-7}$ и $(6.0–6.8) \cdot 10^{-7}$ мм³·Н^{–1}·мин^{–1} и адгезию к подложке (максимальную критическую нагрузку) 50 и 42 Н.³²

Для синтеза наноструктурированных пленок используются как физические, так и химические методы, среди которых наибольшее распространение получили методы физического осаждения: реактивное и нереактивное магнетронное напыление, катодное распыление, лазерная абляция и др. Эффективным методом синтеза МНП является ионно-плазменное напыление. Применение многокомпонентных композиционных мишеней в технологиях магнетронного распыления (МР) и МР при ассистировании потоком высокоэнергетических ионов металла позволяет получать наноструктурированные пленки Ti–(Si, Cr, Al)–(B, N, C) контролируемого состава с высокими механическими и трибологическими характеристиками.^{33–36}

Покртия трибологического назначения должны обладать высокой твердостью, высокой усталостной прочностью, стойкостью к деформации и разрушению. Всем этим требованиям удовлетворяют трибологические сверхтвердые ($H_v \geq 40$ ГПа) наноструктурированные пленки, состоящие из несмешиваемых фаз (или фаз с ограниченной растворимостью) — нанокристаллической (*nc*) и аморфной (*a*). Получение таких пленок зависит от возможности одновременного осаждения нанокристаллических и аморфных фаз. В качестве нанокристаллических фаз используют нитриды (TiN, CrN, AlN, ZrN, TaN и др.), карбиды (TiC, VC, WC, ZrC и др.), бориды (TiB₂, CrB₂, WB, ZrB₂ и др.), оксиды (Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, MgO, Y₂O₃, ZrO₂ и др.) и силициды (TiSi₂, CrSi₂, ZrSi₂ и др.) переходных металлов, а в качестве аморфной матрицы могут выступать такие соединения, как Si₃N₄, BN, C и др. (табл. 1).

Таблица 1. Примеры трибологических сверхтвердых наноструктурированных пленок, состоящих из несмешивающихся фаз.

Покртые	Состав распыляемых мишеней	Фазовый состав пленки	Ссылки
Ti–B–C–N	TiB + Ti или TiB ₂ + TiC	<i>nc</i> -TiC + <i>nc</i> -TiB ₂ + <i>a</i> -BN	37
Ti–B–N	TiB ₂ + TiN или TiB ₂ + Ti	<i>nc</i> -TiN + <i>nc</i> -TiB ₂ (или <i>a</i> -TiB ₂) + <i>a</i> -BN	33, 36, 38
Ti–Si–N	Ti ₃ Si ₃ + Ti	<i>nc</i> -TiN + <i>nc</i> -TiSi ₂ + <i>a</i> -Si ₃ N ₄	39
	См. ^a	<i>nc</i> -TiN + <i>a</i> -Si ₃ N ₄	40
Ti–Cr–B–N	TiB + Ti ₃ Cr ₄ B + Cr ₂ Ti	<i>nc</i> -TiN + <i>nc</i> -CrB ₂ + <i>a</i> -BN + <i>a</i> -TiB ₂	33
Ti–C–B	TiC + TiB ₂	<i>nc</i> -TiB ₂ + <i>nc</i> -TiC + <i>a</i> -B ₄ C	41
Ti–Si–B–N	TiB ₂ + Ti ₃ Si ₃ + Si или TiB ₂ + Si	<i>nc</i> -TiB ₂ + <i>nc</i> -TiN + <i>nc</i> -TiSi ₂ + <i>a</i> -Si ₃ N ₄	35, 36
Ti–Si–C–N	TiC + Ti ₃ Si ₃ или TiC + Ti ₃ SiC ₂ + TiSi ₂ + SiC	<i>nc</i> -TiC + <i>nc</i> -Ti ₃ SiC ₂ + <i>nc</i> -TiSi ₂ + <i>nc</i> -SiC + <i>a</i> -Si ₃ N ₄	36, 42
Ti–Al–B–N	TiAlBN	<i>nc</i> -TiB ₂ + <i>nc</i> -(Ti _x Al _{1–x})N + <i>a</i> -BN + <i>a</i> -AlN	1
Ti–Al–C–N	TiAl + TiC	<i>nc</i> -TiC + <i>nc</i> -(Ti _x Al _{1–x})N + <i>a</i> -AlN	36
W–C	W + лазерная абляция C	<i>nc</i> -WC + <i>a</i> -C	43
W–Si–N	См. ^b	<i>nc</i> -W ₂ N + <i>a</i> -Si ₃ N ₄	44
Ti–C	TiC _{0.5}	<i>nc</i> -TiC + <i>a</i> -C	45
Ti–Al–Si–N	TiN + TiAl	<i>nc</i> -(Ti _x Al _{1–x})N + <i>a</i> -Si ₃ N ₄	46
Cr–Si–N	Cr + Si	<i>nc</i> -CrN + <i>a</i> -Si ₃ N ₄	47
Cr–B–N	CrB ₂	<i>nc</i> -CrB ₂ + <i>a</i> -BN	33

Примечание. В большинстве случаев пленки получали путем магнетронного распыления мишеней в атмосфере Ar или N₂/Ar. ^a Пленки получали химическим осаждением (CVD). ^b Пленки получали термическим отжигом аморфных пленок W–Si–N.

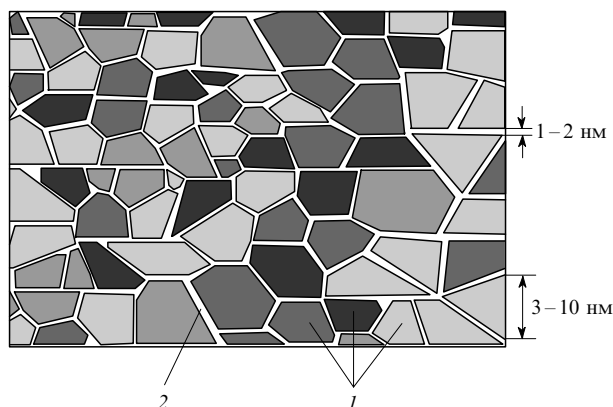


Рис. 2. Идеализированная модель сверхтвердой наноструктурированной пленки.

1 — нанокристаллические фазы, 2 — аморфная фаза.

Внепримечательно и сотр.¹⁴ была предложена теоретическая концепция создания сверхтвердых наноматериалов, согласно которой такие материалы должны состоять из свободных от дислокаций нанокристаллитов (твердых фаз) размером 3–10 нм, разделенных тонкой прослойкой аморфной фазы размером 1–2 нм. Идеализированная модель сверхтвердой наноструктурированной пленки показана на рис. 2. Следует отметить, что полная фазовая сегрегация, как правило, наблюдается при осаждении пленок при высоких температурах (500–600°C), а при осаждении пленок при более низких температурах границы раздела фаз могут иметь как упорядоченные, так и неупорядоченные участки, при этом аморфная фаза образуется преимущественно в виде локализованных участков, а не в виде тонких аморфных прослоек по границам кристаллитов.⁴²

Выше отмечалось, что твердость и упругость наноструктурированных материалов зависят от размера нанокристаллитов. Наличие характерного размера нанокристаллитов (d_c), при котором твердость наноструктурированных пленок максимальна, обусловлено тем, что вблизи значения d_c происходит непрерывный переход от макроскопических процессов зарождения и движения дислокаций (при $d > d_c$), описываемых известным законом Холла–Петча ($H \approx d^{-1/2}$) для обычных поликристаллических материалов, к межкуристаллитным процессам локального проскальзывания по границам зерен и фаз (при $d < d_c$).

Считается, что в нанокристаллитах размером менее 10 нм источники размножения дислокаций отсутствуют.⁴⁰ Следует отметить, что характерный размер нанокристаллитов применительно к нанокристаллическим металлическим материалам может колебаться в области 2–24 нм.⁴⁸ Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по этому вопросу являются довольно ограниченными и противоречивыми. Так, при изучении структуры пленок Ti–B–N методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения⁴⁹ отмечалось существование большого количества внутренних краевых дислокаций в кристаллитах размером 5–15 нм. На рис. 3 хорошо видна краевая дислокация с вектором Бюргерса [100] внутри кристаллита размером 5 нм. Следует также отметить, что в наноструктурированных пленках на границах раздела часто наблюдаются дислокации несоответствия (см. рис. 3), приводящие к появлению дальнедействующих полей упругих напряжений.

Появление в наноструктурированной пленке аморфной фазы, как правило, сопровождается изменением структуры пленки, а именно, переходом от столбчатой (колонной)

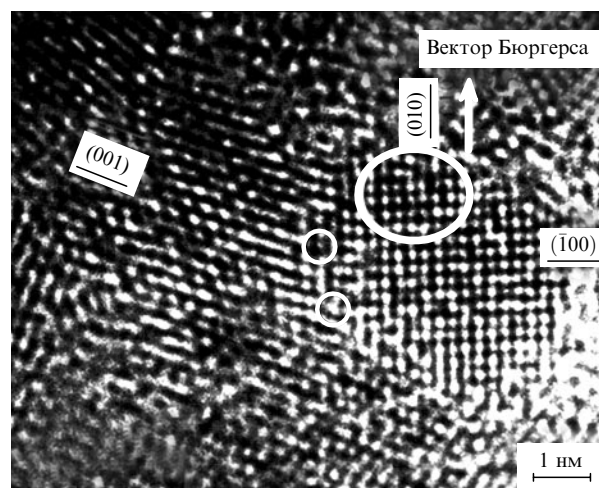


Рис. 3. Краевая дислокация внутри кристаллита (большой круг) и дислокации несоответствия на границе раздела кристаллитов (малые круги) в пленке Ti–Si–B–N.⁴⁹

структуры,[‡] представляющей собой совокупность взаимосвязанных колонн, к композитной структуре, в которой нанокристаллы одной или нескольких фаз разделены тонкими аморфными прослойками. Контролируемое введение «аморфизаторов», например бора или кремния, позволяет управлять структурой и свойствами наноструктурированных пленок. Так, максимальные значения твердости в пленках M–Si–N (M — переходный металл) были получены в композитных наноструктурированных пленках nc-MN + a-Si₃N₄ с характерным размером кристаллитов $d_c \approx 10$ нм при содержании кремния в интервале 7–10 ат.%.⁵⁰

Хотя причины сверхвысокой твердости отдельных композиций до конца не поняты, можно перечислить основные факторы, способствующие росту твердости. К ним относятся высокие сжимающие напряжения, возникающие вследствие разности коэффициентов термического расширения пленки и подложки; искажение решетки кристаллических фаз вследствие изменения взаимной растворимости элементов; высокие внутренние напряжения (или напряжения роста); а также химические связи между отдельными фазовыми составляющими.

Помимо высокой твердости трибологические наноструктурированные пленки должны характеризоваться низкими значениями модуля упругости и высокими значениями упругого восстановления (W_e), достигающими 90%. Численные значения этих характеристик могут быть измерены с помощью наноиндентора. Зная значения параметров E и W_e , можно рассчитать параметры H/E и H^3/E^2 . Зависимости $H = f(E^*)$ ($E^* = E(1 - \nu^2)$ — эффективный модуль упругости, где ν — коэффициент Пуассона), $H^3/E^2 = f(H)$ и $W_e = f(H)$ являются основными соотношениями, описывающими механические свойства пленок.⁵¹

Для целого ряда оксидных, карбидных, нитридных и композиционных наноструктурированных пленок, полученных магнетронным распылением, зависимость $H = f(E^*)$ может быть аппроксимирована прямой линией, а зависимость $H^3/E^2 = f(H)$ — параболой.^{44, 45}

$$H = 0.15 E^* - 12,$$

‡ Считается, что в пленках с колонной структурой возникают нежелательные напряжения, параллельные поверхности подложки.

$$\frac{H^3}{E^2} = 4.3 \cdot 10^{-4} H^2.$$

Данные уравнения полезны для предсказания механического поведения пленок.

Другой важной характеристикой наноструктурированных пленок является их пластическая деформация (W_p). Количественная связь (в виде аппроксимирующих уравнений) между величинами W_p , H и H^3/E^2 отсутствует,⁵² существует лишь качественная связь. Так, с ростом H и H^3/E^2 значение W_p уменьшается, причем пленки с $H > 25$ ГПа имеют сравнительно низкие значения пластической деформации ($\sim 30\%$).

В работах^{19,53} изучены механизмы локализованной деформации в наноструктурированных тонких пленках. Установлено существование двух механизмов локализованной деформации таких пленок: гомогенного (при наличии слабой химической связи между отдельными элементами структуры) и негомогенного (при наличии сильной связи между кристаллитами). Оба механизма деформации осуществляются путем скольжения элементов структуры — отдельных зерен (гомогенный механизм) или мультимерных доменов (столбчатых элементов) (негомогенный механизм) — параллельно приложенной нагрузке. В случае слабой химической связи между соседними зернами отдельные элементы структуры могут выталкиваться наружу в результате релаксации упругих напряжений при снятии нагрузки. В случае сильной химической связи между соседними зернами деформация осуществляется путем скольжения столбчатых элементов, что приводит к образованию ступенек сдвига.

Трибологические свойства пленок во многом зависят от фазового состава наноконкомпозита. Так, в пленках Ti–B–N и Ti–Cr–B–N с уменьшением содержания бора и увеличением содержания азота коэффициент трения уменьшается до значений 0.40. Такое низкое значение $K_{тр}$ обусловлено присутствием гексагональной фазы α -BN.³³ Позитивное влияние на трибологические свойства наноструктурированных пленок оказывает также присутствие кремния. Например, коэффициент трения пленок Ti–Si–B–C–N в паре трения с твердосплавным шариком WC–Co снижается до 0.15 при увеличении концентрации кремния до 12 ат.%. Кремний способствует формированию промежуточных твердосмазочных слоев, образующихся в результате трибохимических реакций в процессе трения. Известно, что соединения кремния, такие как $TiSi_2$, SiC, SiB_4 , в составе пленки взаимодействуют с водой и кислородом с образованием самосмазывающихся трибослоев типа SiO_2 или $Si(OH)_4$.

О повышенной износостойкости материала можно также судить по высоким значениям параметра H/E . Эта закономерность была подтверждена теоретически и экспериментально на примере многих материалов.⁵⁴

В работах^{43,55,56} впервые был описан синтез наноструктурированных пленок типа «хамелеон». Такие трибологические наноконкомпозитные пленки с низким значением $K_{тр}$ представляют собой смесь твердой и мягкой самосмазывающейся фаз. Твердые фазы (нитриды, карбиды или бориды) обеспечивают высокую износостойкость при повышенных нагрузках, а мягкие фазы (α -C, α -WS₂, α -Si₃N₄, α -BN) значительно снижают значение $K_{тр}$ контактной пары трения.

Перспективным направлением создания трибологических пленок с предельно низкими значениями $K_{тр}$ (< 0.05) является напыление многослойных или функционально-градиентных наноструктурированных пленок с чередующимися слоями из сверхтвердого и самосмазывающегося материалов. В качестве примера можно привести двухслойные пленки WSe_x/TiC , $WSe_x/TiCN$ и $WSe_x/TiSiN$, в которых слой WSe_x состоит из нанокристаллических фаз WSe_2 и W_3O ,

включенных в аморфную матрицу α -WSe_x.⁵⁷ Такие двухслойные композиции характеризовались низким коэффициентом трения как на воздухе ($K_{тр} = 0.015–0.05$), так и в воде ($K_{тр} = 0.06–0.07$) на всем цикле трибологических исследований. Отличительной особенностью данных пленок является отсутствие стартового (притирочного) коэффициента трения в начале испытаний, который обычно имеет максимальное значение.

Важным фактором увеличения долговечности работы изделий при высоких температурах является обеспечение их термической стабильности и стойкости к высокотемпературному окислению (жаростойкости). Данные характеристики определяются элементарным и фазовым составом пленок, а также термической стабильностью индивидуальных фаз, составляющих их основу. Термическая стабильность наноструктурированных пленок подробно рассмотрена в обзоре Андриевского.⁵⁸

В качестве примера на рис. 4 показана зависимость среднего размера кристаллитов в наноструктурированных пленках Ti–B–N и Ti–Cr–B–N от температуры отжига. Видно, что средний размер кристаллитов не превышает 5 нм даже после отжига пленок в вакууме при 1000°C в течение 1 ч. На том же рисунке показана зависимость твердости пленок от температуры отжига. Для обеих пленок наблюдался рост твердости с увеличением температуры отжига до 800°C, причем для пленок Ti–Cr–B–N такое высокое значение твердости сохранялось вплоть до 1000°C, а твердость пленок Ti–B–N при 1000°C была несколько ниже, чем при 800°C, но тем не менее она оставалась достаточно высокой.³³ Такой экстремальный характер изменения твердости с увеличением температуры хорошо согласуется с полученными ранее результатами, свидетельствующими о наличии пика твердости в пленках Ti–Al–Si–N⁵⁹ и W–Si–N⁶⁰ при 800 и 900–950°C соответственно.

Известно, что микрокристаллические пленки TiN, TiC, TiCN и TiAlN, полученные методами физического осаждения, демонстрируют монотонное снижение твердости с ростом температуры.^{61,62} Увеличение твердости наноструктурированных пленок с увеличением температуры может быть обусловлено изменением толщины межзеренных аморфных прослоек и концентрационным расслоением метастабильных фаз.⁷ Кроме того, на величину твердости может оказывать влияние стехиометрия кристаллической фазы. Так, максимальная твердость пленок Ti–Si–B–N была

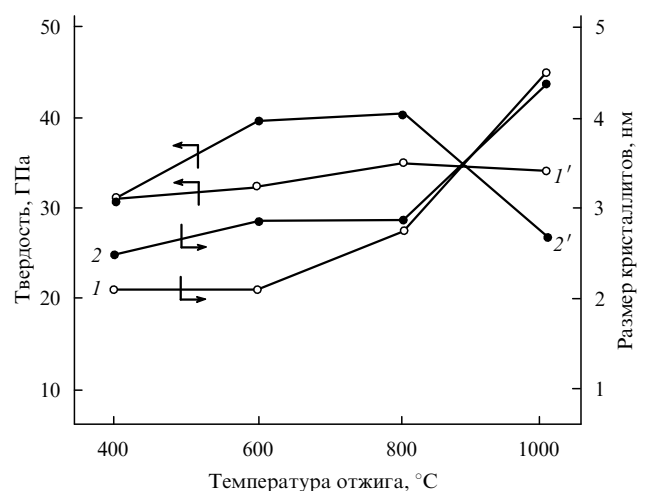


Рис. 4. Зависимость среднего размера кристаллитов (кривые 1, 2) и твердости (кривые 1', 2') пленок Ti–Cr–B–N (1, 1') и Ti–B–N (2, 2') от температуры отжига.

Таблица 2. Жаростойкость некоторых наноструктурированных пленок.

Пленка	Жаростойкость, °C	Ссылки
TiC	400	64
TiN	650	30
TiAlN	850	30
(Ti,Al,Y)N	950	65
MSiN ^a	950	66
(M = Ti, Zr, Cr, W, Ta, Mo, Nb)		

^a Содержание кремния не превышает 10 ат. %.

достигнута при строго стехиометрическом составе фазы Ti(B,N)₂.⁶³

В ряде работ (см., например, работу¹²) было высказано предположение, что высокая твердость наноструктурированных пленок, полученных магнетронным распылением при низких температурах, связана с наличием в них высоких сжимающих напряжений. При увеличении температуры (до 450°C) происходит релаксация упругих напряжений и, как следствие, твердость пленок уменьшается до значений, характерных для поликристаллических материалов. Однако с этим предположением не согласуются данные, полученные для наноструктурированных пленок Ti–B–N и Ti–Cr–B–N; эти пленки сохраняют высокую твердость вплоть до 1000°C.

Жаростойкость пленок характеризуется некоторой критической температурой, выше которой происходит полное окисление и разрушение пленки. Жаростойкость изменяется в широких пределах — от 400 до 950°C (табл. 2). Общей особенностью наноструктурированных пленок является их поликристаллическая структура, которая обеспечивает прямой доступ кислорода к подложке по границам раздела зерен (по механизму поверхностной реакционной диффузии). Это является основной причиной сравнительно низкой жаростойкости поликристаллических пленок.

Эффективный путь увеличения жаростойкости твердых пленок — подавление рекристаллизации нанокристаллов путем создания плотной композиционной структуры, в которой кристаллиты находятся в аморфной матрице, содержащей элементы (Si, Al, Cr, B) с высоким химическим сродством к кислороду. Так, в работах^{67–70} показано, что композиции *nc*-MN_x + *a*-Si₃N₄ (M = Ta, Zr, Mo) с высоким (> 50 ат. %) содержанием аморфной фазы удовлетворяют этим требованиям. Такие пленки имеют высокую жаростойкость (~1000°C), сохраняя при этом высокую твердость в интервале 20–40 ГПа.

Позитивное влияние аморфизирующих элементов (Si, Al и B) на жаростойкость наноструктурированных пленок Ti–B–N, Ti–Si–B–N, Ti–Si–C–N, Ti–Al–C–N, Ti–C–B проявляется в увеличении содержания аморфных фаз (*a*-Si₃N₄, *a*-AlN, *a*-BN, *a*-B₄C); в росте термической стабильности нанокристаллического состояния; в образовании на поверхности пленки защитного оксидного слоя, препятствующего проникновению кислорода к подложке.^{36, 41, 71–74} Например, в наноструктурированных пленках (Ti,Al)_{1–x}(C,N)_x при температуре 800°C происходит растворение кислорода в ГЦК-решетке,⁸ а при 1000°C алюминий диффундирует к поверхности пленки и образует защитный слой Al₂O₃, препятствующий дальнейшему окислению.

§ На поверхности стандартной пленки из нитрида титана при тех же условиях образуется слой оксида титана толщиной 800 нм.

Результаты измерения глубины окисления наноструктурированных пленок Ti–B–N и Ti–Si–B–N при различных температурах приведены на рис. 5. Видно, что стойкость к окислению пленок Ti–B–N и Ti–Si–B–N выше, чем пленок TiN, которые при 550°C окисляются на глубину 800 нм. Пленки Ti–Cr–B–N и Ti–Al–Si–B–N обладают еще большей стойкостью к высокотемпературному окислению: глубина проникновения кислорода в эти пленки не превышала 800 нм даже после отжига при 800°C. Высокая жаростойкость пленок Ti–Cr–B–N и Ti–Al–Si–B–N обусловлена формированием на их поверхности защитных слоев на основе оксидов (Ti,Cr)BO₃ и Ti_xAl_ySiO_z. По стойкости к высокотемпературному окислению эти пленки можно расположить в ряд TiN > Ti–B–N > Ti–Si–B–N > Ti–Cr–B–N > Ti–Al–Si–B–N (данные авторов).

Для ряда практических приложений, например для высокоскоростной резки или для механической обработки в жидкой смазке, важно, чтобы пленки сочетали высокую жаростойкость с коррозионной стойкостью. Электрохимические испытания пленок Ti–B–N, проведенные в 1N H₂SO₄ при комнатной температуре, показали преимущества пленок, легированных хромом, по сравнению с нелегированными пленками и пленками, легированными кремнием и алюминием.³⁶ Пленки Ti–Cr–B–N характеризуются более высокими положительными значениями потенциала свободной коррозии и в четыре раза меньшей плотностью тока (скоростью коррозии при потенциале пассивации) по сравнению с пленками Ti–B–N, в то время как пленки Ti–Si–B–N и Ti–Al–Si–B–N обладают низкой коррозионной и пассивационной стойкостью. Скорости коррозии пленок Ti–Si–B–N и Ti–Al–Si–B–N в условиях пассивации были соответственно в 6.6 и 14 раз выше, а потенциалы свободной коррозии более отрицательны, чем у пленки Ti–B–N. Данный эксперимент показывает, что введение хрома в пленки Ti–B–N приводит к стабилизации защитного оксидного слоя на поверхности пленки в условиях анодной поляризации.

Из представленных выше данных следует, что прогресс в области создания твердых износостойких наноструктурированных пленок связан с приданием им качественно новых характеристик и многофункциональности. Такие пленки помимо высокой твердости и износостойкости характери-

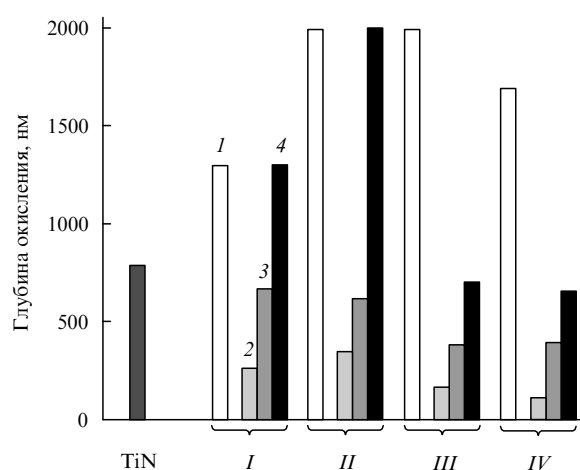


Рис. 5. Зависимость толщины окисленного слоя в пленках Ti–B–N (I), Ti–Si–B–N (II), Ti–Cr–B–N (III) и Ti–Al–Si–B–N (IV) от температуры отжига. Для сравнения приведена глубина окисления покрытия TiN после отжига при 550°C.

1 — толщина пленки, 2 — толщина окисленного слоя после отжига пленки при температуре 600°C, 3 — то же при 700°C, 4 — при 800°C.

зуются низким коэффициентом трения, термической стабильностью, жаро- и коррозионной стойкостью.

III. Многофункциональные наноструктурированные пленки для медицины

Одной из актуальных научных и технологических задач современной биологии и материаловедения является разработка новых биоматериалов, способных существенно ускорить адаптацию искусственных имплантатов к живым тканям и значительно увеличить время их службы. Сложность проблемы состоит в том, что ни один из современных материалов, используемых для изготовления имплантатов, не обладает всеми свойствами костной ткани. Новые биоматериалы для имплантатов должны объединять в себе преимущества материалов с различными свойствами, включая биосовместимость, биоактивность, коррозионную стойкость в физиологических средах, высокую усталостную прочность и прочность на разрыв, низкие модуль упругости и коэффициент трения, высокую износостойкость.

Наиболее часто для изготовления имплантатов используют металлы и сплавы. Так, титан, нержавеющей сталь марки 316-L и сплав Cr–Co–Mo (виталий) стали применять в медицинской практике для изготовления имплантатов еще в 1937 г. Однако чистый титан обладает относительно низкой износостойкостью, поэтому в медицине его заменили сплавами Ti–Al–V, которые помимо биосовместимости характеризуются высокими механической прочностью, коррозионной стойкостью, усталостной прочностью и износостойкостью. Однако токсичность ванадия и побочные эффекты, связанные с присутствием ионов алюминия (высокая вероятность образования тромбов и опасность неврологических расстройств), ограничивают использование сплавов Ti–Al–V в медицине.^{75, 76} Чтобы устранить негативное влияние ионов Al и V, были разработаны новые титановые сплавы, такие как Ti–Nb–Zr⁷⁵ и Ti–In–Nb–Ta.⁷⁷

В стоматологии часто используют сплавы Ni–Ti, Ni–Cr–Mo, Au–Pt, титановые сплавы марок BT1-0, BT5 и BT14. Следует отметить, что поверхность металлов и сплавов является биоинертной и не может адсорбировать биологические молекулы и образовывать химические связи с живыми тканями, поэтому с целью увеличения биоактивности металлов и сплавов на их поверхность часто наносят слой гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГАП).[†] К сожалению, ГАП нельзя наносить на поверхность имплантатов, работающих под нагрузкой, так как он характеризуется низкими прочностью и трещиностойкостью по сравнению с костной тканью.^{78, 79}

Другой широко применяемый в медицине класс материалов — керамические материалы TiN, TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и SiC. Так, керамика на основе диоксида циркония благодаря своим отличным механическим свойствам стала использоваться в эндопротезировании (в качестве элементов искусственных суставов и сочленений) в конце 1960-х гг.^{80, 81} В 2003 г. Управлением по контролю за продуктами и лекарствами США (United States Food and Drug Administration, FDA) был разрешен к применению в медицине Al_2O_3 . Однако ни ZrO_2 , ни Al_2O_3 не образуют химической связи с костной тканью. Керамика на основе TiN лучше подходит для медицинских целей. Так, нитрид титана (в виде тонкой пленки) широко используется для защиты поверхности зубных протезов, искусственных тазобедренных суставов и сердечных

клапанов.^{82–85} Это обусловлено сочетанием у пленок TiN целого ряда полезных свойств, таких как высокая твердость, относительно высокая коррозионная стойкость, биосовместимость. Кроме того, пленки TiN^{86, 87} и TiO_2 (см.⁸⁸) обладают высокой гемосовместимостью. Однако TiN характеризуется высоким коэффициентом трения и недостаточной износостойкостью, необходимыми для длительного срока службы. Важно отметить, что пленки SiO_2 и TiO_2 имеют отрицательно заряженную поверхность во внутренней среде организма (кислотность среды pH 7), что приводит к образованию слоя гидроксиапатита.⁸⁹ Аморфные сплавы на основе карбида кремния используются для улучшения биосовместимости искусственных клапанов сердца.⁹⁰ К недостаткам керамики следует отнести ее повышенную хрупкость, высокий модуль упругости, отсутствие или низкую биоактивность.

Особо следует отметить пленки на основе углерода. Алмазоподобный углерод — метастабильная форма аморфного углерода, содержащая значительное количество $\text{C}(\text{sp}^3) - \text{C}(\text{sp}^3)$ -связей, — является твердым, износо- и коррозионностойким материалом, обладающим низким коэффициентом трения, химической инертностью и биосовместимостью.^{91, 92}

Биоактивная керамика инициирует образование на своей поверхности костно-подобного слоя апатита, посредством которого она связывается с костной тканью. Чтобы на поверхности керамики мог образоваться слой апатита, она должна содержать некоторое количество атомов Ca, Si, P, C и O.^{93, 94} Образование слоя апатита связывается с формированием OH-групп на отрицательно заряженной поверхности биоактивной керамики во внутренней среде организма.^{95–97} Хорошей биоактивностью и биосовместимостью обладают силикатные керамики $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ (см.^{95, 96}) и $\text{CaO} - \text{MgO} - 2\text{SiO}_2$ (см.⁹⁸). Введение биоинертных добавок, таких как ZrO_2 , в биоактивную матрицу может привести к улучшению механических свойств.⁹⁹ Недостатком такой керамики является ее повышенная хрупкость, высокий модуль упругости, ограниченная пластичность и низкая трещиностойкость.

Одним из возможных решений проблемы улучшения свойств металлических имплантатов, работающих под нагрузкой, является нанесение на них защитных пленок с многофункциональными свойствами. Недавно был разработан принципиально новый подход к конструированию биосовместимых тонкопленочных материалов, состоящий в том, что в пленки на основе карбида, карбонитрида или силицида титана вводятся дополнительные элементы (Ca, Zr, Mn, O, P), которые улучшают механические и трибологические свойства материала, а также обеспечивают биоактивные свойства поверхности и биосовместимость.^{100–104} Неорганические добавки — CaO , ZrO_2 , TiO_2 , KMnO_4 и ГАП — вводят на этапе получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композиционных мишеней, которые затем используют для ионно-плазменного осаждения пленок. Применение магнетронного распыления таких композиционных мишеней при ассистировании потоком высокоэнергетических ионов металла дает возможность модифицировать поверхность металлических имплантатов. Данная технология позволяет получать плотные пленки с хорошей адгезионной прочностью и контролируемым элементным составом. Наноконпозиционные пленки TiC–CaO также могут быть получены по смешанной технологии PVD/PACVD, которая представляет собой комбинацию методов магнетронного распыления композиционной мишени $\text{TiC}_{0,5} + \text{CaO}$ и химического осаждения в активированной плазме (PACVD). Активированная плазма используется с целью повышения степени ионизации распыляемых частиц.^{105–108}

[†] Слой ГАП и фосфата кальция часто используется в качестве биоактивной границы между имплантатом и окружающей его тканью из-за близкого сходства их химических и минеральных компонентов.

Поскольку объемные керамические материалы имеют высокий модуль Юнга и весьма ограниченную пластичность, их деформация сопровождается образованием и распространением трещин, что приводит к быстрому разрушению материала. Важным преимуществом МНП является то, что они обладают высокой твердостью и невысоким модулем упругости, существенно более низким, чем у керамических материалов Al_2O_3 , TiN , SiC , ZrO_2 . Низкий модуль Юнга МНП, близкий к модулю Юнга костной ткани (30 ГПа), приводит к лучшему переносу костью функциональных нагрузок и стимулирует нарастание костной ткани. Таким образом, МНП представляют собой новый уникальный тип материалов для медицинского назначения, сочетающих в себе высокую твердость с упругим восстановлением. Если параметр H^3/E^2 у объемной керамики (TiN , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 и SiC) не превышает 0.2 ГПа, то у МНП он может изменяться от 0.1 до 0.9 ГПа. Многофункциональные наноструктурированные пленки характеризуются большей стойкостью к упругой деформации разрушения по сравнению с объемной керамикой.⁵⁴ Параметр H/E является также показателем износостойкости материала.¹⁰⁹

Для оценки биосовместимости новых материалов в настоящее время используют два типа тестов: исследование цитосовместимости (цитотоксичности) *in vitro* и исследование биосовместимости *in vivo*. Адгезия клеток с последующим их распластыванием на поверхности имплантата является первой фазой взаимодействия клеток организма и имплантата. Эта фаза имеет решающее значение, так как именно она определяет степень биосовместимости материала. Форма и степень распластывания клеток на субстрате зависит от активного цитоскелета. Поскольку искусственные имплантаты применяются главным образом для замещения костной ткани, то особый интерес вызывает их взаимодействие с фибробластами (клетками соединительной ткани) и остеобластами (клетками костной ткани). Эффективное распластывание клеток является необходимым условием их пролиферации, а в случае остеобластов — и их последующей дифференцировки, приводящей к образованию костной ткани из гидроксиапатита.¹¹⁰

Для эффективной имплантации необходимо обеспечить интеграцию имплантатов в тканевую среду и их прочное соединение с костью без соединительных прослоек, т.е. остеоинтеграцию. Чтобы оценить влияние материала имплантата на способность клеток кости (остеобластов) к дифференцировке, проводят эксперименты *in vitro* с использованием различных клеточных систем, например остеобластов мыши MC3T3-E1 или первичных культур остеобластов крысы, выделенных из новорожденных животных.

Для оценки биосовместимости обычно проводят исследования *in vivo* путем подкожной имплантации животным исследуемых материалов.^{100, 101} Эти исследования необходимы в первую очередь потому, что имплантация искусственных материалов в живой организм, как правило, вызывает острый и хронический воспалительные процессы, степень которых напрямую зависит от биосовместимости имплантатов. Воспалительные реакции обусловлены полиморфно-нуклеарными лейкоцитами (нейтрофилами) и лимфоцитами, которые накапливаются в воспаленной области. На поверхности инородного тела аккумулируются также макрофаги, которые могут объединяться с образованием многоядерных гигантских клеток. Считается, что такие гигантские клетки инородных тел наиболее активны и играют главную роль в разрушении имплантата.¹¹¹ Активированные макрофаги продуцируют цитокины ($\text{TNF}\alpha$), аккумулирующие нейтрофилы и лимфоциты, что способствует возникновению воспалительной реакции.¹¹² Макрофаги могут выделять остеоиндуктивные сигналы, в частности костные морфо-

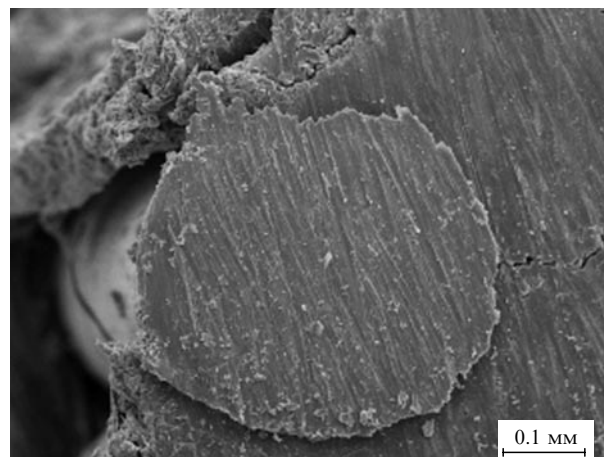


Рис. 6. Граница раздела между костью и поверхностью титанового имплантата с наноструктурным покрытием $\text{Ti}-\text{Ca}-\text{P}-\text{C}-\text{O}-\text{N}$.

генетические белки.^{111, 112} Известно, что костные остеоиндуктивные протеины стимулируют дифференцировку остеобластов и образование костной ткани.¹¹³ Количество макрофагов, нейтрофилов, лимфоцитов и многоядерных гигантских клеток на поверхности имплантата является важной характеристикой при оценке биосовместимости исследуемых материалов.

Для оценки процесса остеоинтеграции осуществляют имплантацию исследуемых материалов в костную ткань лабораторных животных. О степени остеоинтеграции судят по степени резорбции костного вещества вокруг имплантата, структуре и зрелости соединительной ткани и новообразованных клеточных структур. На рис. 6 показана граница раздела между костью и поверхностью титанового имплантата с наноструктурированным покрытием $\text{Ti}-\text{Ca}-\text{P}-\text{C}-\text{O}-\text{N}$ через 30 дней после введения имплантата. Видны участки плотного контакта имплантата с костью без образования грубоволокнистых структур, зазоров и пустот.

К настоящему времени получены биосовместимые МНП с высокими значениями твердости (25–40 ГПа) и адгезионной прочности (критическая нагрузка > 30 ГПа), низким модулем упругости (150–250 ГПа), низкими коэффициентами трения (0.1–0.25) и скоростями износа ($< 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) в физиологических средах, высокой стойкостью к упругой деформации разрушения (> 0.1) и пластической деформации (> 0.2 ГПа), с отрицательным зарядом поверхности при кислотности среды pH 6–8, характеризующиеся гидрофильностью и биоактивностью поверхности, биосовместимостью и ускоренной остеоинтеграцией.^{100, 101}

Таким образом, МНП обладают целым комплексом преимуществ по сравнению с известными объемными и тонкопленочными аналогами, что делает их перспективными материалами для имплантатов, работающих под нагрузкой.

Литература

1. D.V.Shtansky, K.Kaneko, Y.Ikuhara, E.A.Levashov. *Surf. Coat. Technol.*, **148**, 206 (2001)
2. Д.В.Штанский, С.А.Кулинич, Е.А.Левашов, J.J.Moore. *Физика тв. тела*, **45**, 1122 (2003)
3. *Nanostructured Coatings*. (Eds A.Cavaleiro, J.T.De Hosson). Springer-Verlag, Berlin, 2006
4. P.H.Mayrhofer, C.Mitterer, L.Hultman, H.Clemens. *Prog. Mater. Sci.*, **51**, 1032 (2006)
5. П.А.Андреевский. *Успехи химии*, **74**, 1163 (2005)

6. S.Veprek, M.G.J.Veprek-Heijman, P.Karvankova, J.Prochazka. *Thin Solid Films*, **476**, 1 (2005)
7. *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*. (Eds A.A.Voevodin, D.V.Shtansky, E.A.Levashov, J.J.Moore). Kluwer Academic, Dordrecht, 2004
8. Р.А.Андреевский. *Рос. хим. журн.*, **46** (5), 50 (2002)
9. Д.В.Штанский. *Рос. хим. журн.*, **46** (5), 81 (2002)
10. P.Jedrzejewski, J.E.Klemberg-Sapieha, L.Martinu. *Thin Solid Films*, **426**, 150 (2003)
11. P.J.Martin, A.Bendavid. *Surf. Coat. Technol.*, **163–164**, 245 (2003)
12. S.Veprek, A.S.Argon. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B**, **20**, 650 (2002)
13. H.-D.Männling, D.S.Patil, K.Moto, M.Jilek, S.Veprek. *Surf. Coat. Technol.*, **146–147**, 263 (2001)
14. S.Veprek, M.Haussmann, S.Reiprich, L.Shizhi, J.Dian. *Surf. Coat. Technol.*, **86–87**, 394 (1996)
15. S.Veprek. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A**, **17**, 2401 (1999)
16. M.Diserens, J.Patscheider, F.Lévy. *Surf. Coat. Technol.*, **108–109**, 241 (1998)
17. P.Losbichler, C.Mitterer, P.N.Gibson, W.Gissler, F.Hofer, P.Warbachler. *Surf. Coat. Technol.*, **94–95**, 297 (1997)
18. S.Veprek, P.Nesladek, A.Niederhofer, F.Glatz, M.Jilek, M.Sima. *Surf. Coat. Technol.*, **108–109**, 138 (1998)
19. R.A.Andrievski, G.V.Kalinnikov. *Surf. Coat. Technol.*, **142–144**, 573 (2001)
20. Р.А.Андреевский, Г.В.Калинников, А.Е.Облезов, Д.В.Штанский. *Докл. АН*, **384**, 36 (2002)
21. P.Karvankova, M.G.J.Veprek-Heijman, O.Zindulka, A.Bergmaier, S.Veprek. *Surf. Coat. Technol.*, **163–164**, 149 (2003)
22. C.Mitterer, P.H.Mayrhofer, J.Musil. *Vacuum*, **71**, 279 (2003)
23. Д.В.Штанский, Е.А.Левашов, Н.Н.Хавский, Дж.Дж.Мур. *Изв. вузов. Цв. металлургия*, (1), 59 (1996)
24. J.L.He, S.Miyake, Y.Setsuhara, I.Shimizu, M.Suzuki, K.Numata, H.Saito. *Wear*, **249**, 498 (2001)
25. C.Héau, J.P.Terrat. *Surf. Coat. Technol.*, **108–109**, 332 (1998)
26. M.Stoiber, C.Mitterer, T.Schoeberl, E.Badisch, G.Fontalvo, R.Kullmer. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B**, **21**, 1084 (2003)
27. M.Tamura, H.Kubo. *Surf. Coat. Technol.*, **54–55**, 255 (1992)
28. C.Rebholz, H.Ziegele, A.Leyland, A.Matthews. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A**, **16**, 2851 (1998)
29. Р.А.Андреевский, Г.В.Калинников, Н.П.Кобелев, Я.М.Сойфер, Д.В.Штанский. *Физика тв. тела*, **39**, 1859 (1997)
30. L.A.Donohue, I.J.Smith, W.-D.Münz, I.Petrov, J.E.Greene. *Surf. Coat. Technol.*, **94–95**, 226 (1997)
31. E.Pflüger, A.Schröer, P.Voumard, L.Donohue, W.-D.Münz. *Surf. Coat. Technol.*, **115**, 17 (1999)
32. D.V.Shtansky, A.N.Sheveiko, M.I.Petrzhik, F.V.Kiryukhantsev-Korneev, E.A.Levashov, A.Leyland, A.L.Yerokhin, A.Matthews. *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 208 (2005)
33. Д.В.Штанский, Ф.В.Кириуханцев-Корнеев, А.Н.Шевейко, И.А.Башкова, О.В.Малочкин, Е.А.Левашов, Н.Б.Дьяконова, И.В.Лясоцкий. *Физика тв. тела*, **47**, 242 (2005)
34. Ф.В.Кириуханцев-Корнеев, Д.В.Штанский, А.Н.Шевейко, Е.А.Левашов, И.В.Лясоцкий, Н.Б.Дьяконова. *Физика металлов и металловедение*, **97**, 96 (2004)
35. D.V.Shtansky, E.A.Levashov, A.N.Sheveiko, J.J.Moore. *J. Mater. Synth. Process.*, **7**, 187 (1999)
36. D.V.Shtansky, E.A.Levashov, A.N.Sheveiko, J.J.Moore. *J. Mater. Synth. Process.*, **6**, 61 (1998)
37. O.Knotek, R.Breidenbach, F.Jungblut, F.Löffler. *Surf. Coat. Technol.*, **43–44**, 107 (1990)
38. C.Mitterer, M.Rauter, P.Röthhammer. *Surf. Coat. Technol.*, **41**, 351 (1990)
39. D.V.Shtansky, I.V.Lyasotsky, N.B.Dyakonova, F.V.Kiryukhantsev-Korneev, S.A.Kulinich, E.A.Levashov, J.J.Moore. *Surf. Coat. Technol.*, **182**, 204 (2004)
40. S.Veprek, S.Reiprich. *Thin Solid Films*, **268**, 64 (1995)
41. E.A.Levashov, V.I.Kosyanin, L.M.Krukova, J.J.Moore, D.L.Olson. *Surf. Coat. Technol.*, **92**, 34 (1997)
42. D.V.Shtansky, E.A.Levashov, A.N.Sheveiko, J.J.Moore. *Metall. Mater. Trans.*, **A**, **30**, 2439 (1999)
43. A.A.Voevodin, J.P.O'Neill, S.V.Prasad, J.S.Zabinski. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A**, **17**, 986 (1999)
44. C.Louro, A.Cavaleiro, S.Dub, P.Smid, J.Musil, J.Vlcek. *Surf. Coat. Technol.*, **161**, 111 (2002)
45. M.Stüber, H.Leiste, S.Ulrich, H.Holleck, D.Schild. *Surf. Coat. Technol.*, **150**, 218 (2002)
46. S.Carvalho, L.Rebouta, E.Ribeiro, F.Vaz, M.F.Denannot, J.Pacaud, J.P.Rivière, F.Paumier, R.J.Gaboriaud, E.Alves. *Surf. Coat. Technol.*, **177–178**, 369 (2004)
47. E.Martinez, R.Sanjinés, A.Karimi, J.Esteve, F.Lévy. *Surf. Coat. Technol.*, **180–181**, 570 (2004)
48. V.G.Gryaznov, I.A.Polonsky, A.E.Romanov, L.I.Trusov. *Phys. Rev.*, **B**, **44**, 42 (1991)
49. Р.А.Андреевский, Г.В.Калинников, Д.В.Штанский. *Физика тв. тела*, **42**, 741 (2000)
50. J.Musil, S.Miyake. In *Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources. (MAPEES 04)*. Elsevier, Amsterdam, 2005. P. 345
51. J.Musil. *Surf. Coat. Technol.*, **125**, 322 (2000)
52. J.Musil, F.Kunc, H.Zeman, H.Poláková. *Surf. Coat. Technol.*, **154**, 304 (2002)
53. D.V.Shtansky, S.A.Kulinich, E.A.Levashov, A.N.Sheveiko, F.V.Kiriuhancev, J.J.Moore. *Thin Solid Films*, **C**, **420–421**, 330 (2002)
54. A.Leyland, A.Matthews. *Wear*, **246**, 1 (2000)
55. A.A.Voevodin, J.J.Hu, T.A.Fitz, J.S.Zabinski. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A**, **20**, 1434 (2002)
56. A.A.Voevodin, J.S.Zabinski. *Thin Solid Films*, **370**, 223 (2000)
57. D.V.Shtansky, T.A.Lobova, V.Yu.Fominski, S.A.Kulinich, I.V.Lyasotsky, M.I.Petrzhik, E.A.Levashov, J.J.Moore. *Surf. Coat. Technol.*, **183**, 328 (2004)
58. Р.А.Андреевский. *Успехи химии*, **71**, 967 (2002)
59. S.Veprek, H.-D.Mannling, M.Jilek, P.Holubar. *Mater. Sci. Eng.*, **A**, **366**, 202 (2004)
60. A.P.Marques, A.Cavaleiro. *Thin Solid Films*, **441**, 150 (2003)
61. L.Karlsson, A.Horling, M.P.Johansson, L.Hultman, G.Ramanath. *Acta Mater.*, **50**, 5103 (2002)
62. S.PalDey, S.C.Deevi. *Mater. Sci. Eng.*, **A**, **342**, 58 (2003)
63. Д.В.Штанский, Е.А.Левашов, А.Н.Шевейко, Дж.Дж.Мур. *Изв. вузов. Цв. металлургия*, (1), 67 (1999)
64. W.-D.Münz. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A**, **4**, 2717 (1986)
65. I.Wadsworth, I.J.Smith, L.A.Donohue, W.-D.Münz. *Surf. Coat. Technol.*, **94–95**, 315 (1997)
66. S.Veprek, M.Hausmann, S.Reiprich. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **400**, 261 (1996)
67. H.Zeman, J.Musil, P.Zeman. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A**, **22**, 646 (2004)
68. J.Musil, R.Daniel, P.Zeman, O.Takai. *Thin Solid Films*, **478**, 238 (2005)
69. J.Musil, P.Dohnal, P.Zeman. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B**, **23**, 1568 (2005)
70. P.Zeman, J.Musil, R.Daniel. *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 4091 (2006)
71. D.Zhong, J.J.Moore, B.M.Mishra, T.Ohno, E.A.Levashov, J.Disam. *Surf. Coat. Technol.*, **163–164**, 50 (2003)
72. D.V.Shtansky, E.A.Levashov, A.N.Sheveiko. *Galvanotechnik*, **88**, 3368 (1997)
73. D.V.Shtansky, E.A.Levashov, A.N.Sheveiko, J.J.Moore. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **7**, 249 (1998)
74. Y.Tanaka, T.M.Gur, M.Kelly. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A**, **10**, 1749 (1992)
75. J.A.Davidson, A.K.Mishra, P.Kovacs, R.A.Poggie. *Biomed. Mater. Eng.*, **4**, 231 (1994)
76. S.J.Lugowski, D.C.Smith, A.D.McHugh, J.C.Van Loon. *J. Biomed. Mater. Res.*, **25**, 1443 (1991)
77. B.-H.Lee, Y.D.Kim, K.H.Lee. *Biomaterials*, **24**, 2257 (2003)
78. S.F.Hulbert, F.A.Young, R.S.Mathews, J.J.Klawitter, C.D.Talbert, F.H.Stelling. *J. Biomed. Mater. Res.*, **4**, 433 (1970)
79. L.L.Hench. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1487 (1991)
80. C.Piconi, G.Maccauro. *Biomaterials*, **20**, 1 (1999)
81. E.Adolfsson, L.Hermanson. *Biomaterials*, **20**, 1263 (1999)
82. P.V.Kola, S.Daniels, D.C.Cameron, M.S.J.Hashmi. *J. Mater. Process. Technol.*, **56**, 422 (1996)

83. S.Mändl, B.Rauschenbach. *Surf. Coat. Technol.*, **156**, 276 (2002)
84. P.A.Dearnley. In *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part H. (J. Eng. Med.) Vol. 213*. Professional Eng. Publ., London, 1999. P. 107
85. S.Piscanec, L.C.Ciacchi, E.Vesselli, G.Comelli, O.Sbaizero, S.Meriani, A.de Vita. *Acta Mater.*, **52**, 1237 (2004)
86. I.Dion, X.Roques, N.More. *Biomaterials*, **14**, 712 (1993)
87. J.J.A.M.Van Raay, P.M.Rozing, C.A.Van Blitterswijk, R.M.Van Haastert, H.K.Koerten. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **6**, 80 (1995)
88. N.Huang, P.Yang, Y.X.Leng, J.Y.Chen, H.Sun, J.Wang, G.J.Wang, P.D.Ding, T.F.Xi, Y.Leng. *Biomaterials*, **24**, 2177 (2003)
89. P.J.Li, C.Ohtsuki, T.Kokubo, K.Nakanishi, N.Soga, K.de Groot. *J. Biomed. Mater. Res.*, **28**, 7 (1994)
90. A.Bolz, M.Schaldach. *Artif. Organ.*, **14**, 260 (1990)
91. R.Hauert. *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 583 (2003)
92. A.Grill. *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 166 (2003)
93. S.H.Maxian, J.P.Zawadsky, M.G.Dunn. *J. Biomed. Mater. Res.*, **28**, 1311 (1994)
94. X.Y.Liu, P.K.Chu, C.X.Ding. *Mater. Sci. Eng., R*, **47**, 49 (2004)
95. P.N.De Aza, Z.B.Luklinska, M.R.Anseau, M.Hector, F.Guitián, S.De Aza. *Biomaterials*, **21**, 1735 (2000)
96. T.Kokubo, H.-M.Kim, M.Kawashita. *Biomaterials*, **24**, 2161 (2003)
97. P.Li, I.Kangasniemi, K.De Groot. *Bioceramics*, **6**, 41 (1993)
98. T.Nonami, S.Tsutsumi. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **10**, 475 (1999)
99. H.Ji, P.M.Marquis. *Biomaterials*, **13**, 744 (1992)
100. D.V.Shtansky, N.A.Gloushankova, I.A.Bashkova, M.A.Kharitonova, T.G.Moizhess, A.N.Sheveiko, F.V.Kiryukhantsev-Korneev, M.I.Petrzhik, E.A.Levashov. *Biomaterials*, **27**, 3519 (2006)
101. D.V.Shtansky, N.A.Gloushankova, A.N.Sheveiko, M.A.Kharitonova, T.G.Moizhess, E.A.Levashov, F.Rossi. *Biomaterials*, **26**, 2909 (2005)
102. D.V.Shtansky, E.A.Levashov, N.A.Gloushankova, N.B.D'yakonova, S.A.Kulinich, M.I.Petrzhik, F.V.Kiryukhantsev-Korneev, F.Rossi. *Surf. Coat. Technol.*, **182**, 101 (2004)
103. Д.В.Штанский, Е.А.Левашов, Н.А.Глушанкова, И.В.Лясоцкий, F.Rossi. *Физика металлов и металловедение*, **97**, 34 (2004)
104. Д.В.Штанский, И.А.Башкова, Е.А.Левашов, Т.А.Чипышева, Ю.М.Васильев, Н.А.Глушанкова. *Докл. АН*, **404**, 267 (2005)
105. W.Kulisch, P.Colpo, P.N.Gibson, G.Ceccone, D.V.Shtansky, E.A.Levashov, F.Rossi. *Surf. Coat. Technol.*, **188–189**, 735 (2004)
106. W.Kulisch, P.Colpo, F.Rossi, D.V.Shtansky, E.A.Levashov. *Surf. Coat. Technol.*, **188–189**, 714 (2004)
107. W.Kulisch, P.Colpo, P.N.Gibson, G.Ceccone, D.V.Shtansky, E.A.Levashov, M.Jelinek, P.J.M.Philip, F.Rossi. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **82**, 503 (2006)
108. J.C.Imbert, L.de Poucques, C.Boisse-Laporte, J.Bretagne, M.C.Hugon, L.Teulé-Gay, M.Touzeau, D.Shtansky, O.Voldoire. *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 717 (2005)
109. A.Leyland, A.Matthews. *Surf. Coat. Technol.*, **177–178**, 317 (2004)
110. K.Anselme. *Biomaterials*, **21**, 667 (2000)
111. C.M.Champagne, J.Takebe, S.Offenbacher, L.F.Cooper. *Bone*, **30**, 26 (2002)
112. P.L.E.M.Van Lent, A.B.Blom, P.Van der Kraan, A.E.M.Holthuysen, E.Vitters, N.Van Rooijen, R.L.Smeets, K.C.A.M.Nabbe, W.B.Van den Berg. *Arthritis Rheum.*, **50**, 103 (2004)
113. J.M.Wozney. *Spine*, **27** (16S), S2 (2002)

MULTIFUNCTIONAL NANOSTRUCTURED FILMS

E.A.Levashov, D.V.Shtansky

*Moscow State Institute of Steel and Alloys (Technology University)
4, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)952–5308*

The current state of research into multifunctional (multicomponent) nanostructured films used in mechanical engineering and medicine is considered.

Bibliography — 113 references.

Received 10th November 2006