

УДК 533.9; 538.9

ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Кенжегулов А.К.^{1,2}, Мамаева А.А.¹, Паничкин А.В.¹¹АО «Институт Металлургии и обогащения», 050010, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Шевченко, д.29/133² НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева», 050013, Республика Казахстан, г. Алматы, Сатпаева 22а**Аннотация**

В статье представлен обзор современной литературы, касающейся вопросов разработки биосовместимых имплантов на основе современных технологий, дано определение понятиям биоактивности и биосовместимости. В обзоре кратко изложены последние достижения в области получения покрытий на основе кальций-фосфатных соединений методами микродугового окисления и магнетронного распыления. Представлены последние исследования, касающиеся вопросов разработки биосовместимых имплантов. Особый акцент сделан на технологических параметрах получения покрытий, таких как состав электролитов, напряжения и частоты импульсов, мощность плазмы, давление и др., которые в значительной мере влияют на физико-химические характеристики покрытий.

Ключевые слова: кальций-фосфатные покрытия, гидроксиапатит, высокочастотное магнетронное распыление, микродуговое окисление, остеокондукция, хемотаксис, цитокины, титан, покрытие.

Введение

В последнее десятилетие в изучении биоматериалов появились направления по улучшению особенностей разработки имплантов с целью ускорения заживления костной ткани. Такие конструкционные материалы как нержавеющая сталь, сплавы на основе кобальта, титана широко используются для изготовления искусственных имплантов благодаря своим превосходным механическим свойствам [1], однако в ряде случаев они вызывают аллергические реакции и как следствие отторжение. Помимо этого, нарушение сращения поверхности эндопротеза с костной тканью вызывает постепенное его расшатывание, что требует проведения повторных операций по замене или укреплению имплантата. Для повышения биосовместимости этих материалов на их поверхность наносят дополнительные покрытия. В последнее время возрос интерес к кальций-фосфатным (КФ) и гидроксиапатитовым $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) покрытиям, которые значительно повышают прочность сцепления имплантатов с костной тканью [2].

На сегодняшний день применяется широкий спектр разработанных и опробованных методик для создания КФ покрытий на металлических имплантатах: процесс плазменного напыления [2], микродуговое окисление [3], методы, основанные на кристаллизации

покрытий из различных растворов [4], метод детонационно-газового напыления [5], электрохимическое осаждение [6], золь-гель покрытие [6] и др. Каждый из перечисленных методов имеет свои преимущества и недостатки. Из недостатков можно отметить следующие: плохая адгезия покрытий к подложке, невозможность регулировать их элементный состав, ограниченность в выборе материала подложки для формирования покрытия.

Микродуговое окисление (МДО) является одним из наиболее распространённых методов для осаждения пористого биокерамического слоя на Ti и его сплавах. Метод МДО позволяет получать покрытия с заранее заданными фазовым и элементным составами, обладающими рядом достоинств, таких как высокая износостойкость, твердость, химическая коррозионная стойкость в агрессивных средах, в том числе и в биологических [7-9]. При формировании поверхности покрытия, методом МДО, в зависимости от выбранного электролита содержатся ионы кальция и фосфора. Осажденные частицы, содержащие ионы Ca и P в слое оксида титана, могут быть дополнительно кристаллизованы в ГА посредством гидротермической обработки [10]. Таким образом, на характеристики покрытий МДО в значительной мере влияют: кристаллофизические свойства подложки, режимы процесса окисления, компоненты электролита, время окисления и температура подложки.

Как показывают исследования, использование метода магнетронного распыления обеспечивает получение высокой адгезионной прочности между подложкой и покрытием. При оптимальных режимах экспериментов покрытия близки по стехиометрическому составу к составу исходной мишени. Метод высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) является гибким, так как позволяет варьировать элементный состав покрытия путём изменения либо состава исходной мишени для распыления, либо параметрами напыления (мощность разряда, рабочий газ и др.) [11].

МДО и ВЧМР являются наиболее перспективными методами, в связи с доступностью необходимого для осуществления технологического процесса оборудования, возможностей равномерного нанесения покрытий, а также способностью использовать подложки со сложной геометрической формой. Кроме того, КФ покрытия, полученные этими методами, имеют хорошие механические свойства, коррозионную стойкость и прочную адгезию. Однако, разработка методов формирования тонких биопокрытий, оптимально сочетающих биоактивность и механическую прочность,

является актуальной задачей медицинского материаловедения и в настоящее время идет интенсивный поиск новых технологий.

Целью обзора является показать последние разработки в области формирования биопокрытий на основе СаР. Основное внимание уделено биоэффективности покрытий на основе КФ, полученных методами МДО и ВЧМР.

Биоактивность и биосовместимость кальций-фосфатных покрытий

Биоактивность материалов является наиболее значимым фактором при взаимодействии с биосредой. На поверхности кальций-фосфатных покрытий адсорбируется тонкий слой аморфных белковых структур, через который обеспечивается физико-химическая связь материала со средой. В процессе использования имплантатов с КФ покрытием происходит ионизация атомов биоактивного материала и диффузия образовавшихся ионов в аморфный слой и биосреду [12].

Рисунок 1 иллюстрирует схематическое изображение остеокондукции КФ покрытия.

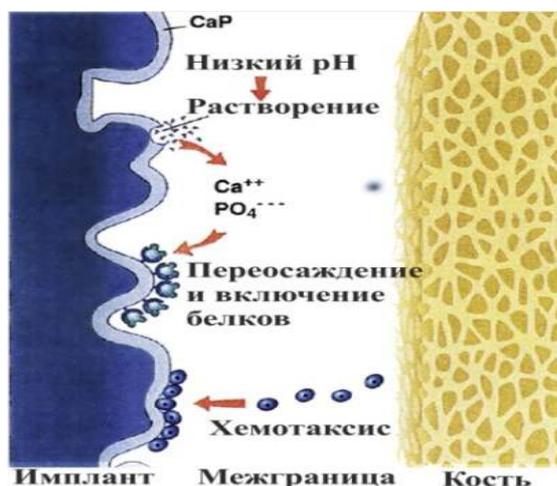


Рис. 1 – Схематическое изображение остеокондукции КФ покрытия [13]

Уменьшение локального pH приводит к частичному растворению покрытия и последующему высвобождению ионов кальция и фосфата. Ионы осаждаются и вступают в химическую реакцию с матрицей на основе кристаллов ГА. Повышенные концентрации ионов кальция и фосфата стимулируют хемотаксис. Эта теория процесса остеокондукции для фосфатов кальция была ранее описана в исследованиях Рахбеком (Rahbek O.) и др. [13, 14].

Особое значение имеет биоактивность материалов при изготовлении имплантатов, используемых в сердечно-сосудистой, стоматологической и ортопедической хирургии, которые предназначены для длительного использования. Приживление и функционирование искусственных клапанов сердца, сосудов, стоматологических имплантатов, эндопротезов в существенной степени зависит от нормального

заживления и протекания дальнейших процессов в зоне контакта имплантата с биосредой.

Первое определение термину «биосовместимость» дал Williams D.F., которое широко используется сегодня в сообществе биоматериаловедов: «Биосовместимость – способность материала вызывать соответствующий ответ в конкретном приложении» [15]. Кроме того, такое определение биосовместимости, явно указывает, что все биоматериалы вызывают ответную реакцию биосистемы. Это очень важно, поскольку большинство материалов вызывают специфическую и довольно активную реакцию организма на чужеродный материал, которая может иметь место на разных этапах: например, взаимодействие между кровью и материалом, острое воспаление, реакция чужеродного тела, образование фиброзной капсулы или хроническое воспаление. Важный вопрос заключается в том, является ли реакция организма на чужеродный материал приемлемой? Другими словами, работает ли имплантант так, как предполагалось, и не

представляет никакого вреда для пациента [16].

Таким образом, биоактивность – способность взаимодействия с биологическими системами, костью и мягкими тканями, а также возможность материалов направлять нормальное заживление ран, реконструкции и интеграции тканей.

Детальное описание реакции организма на имплантированные синтетические материалы изложено в обзоре Андерсона (Anderson J.M.) [17]. Рисунок 2 представляет этапы, которые происходят при имплантировании в живой организм синтетического материала. На первом этапе происходит адсорбция белков на биоматериал (до одного часа после введения). Затем, в области биоматериала формируются гигантские клетки, высвобождая цитокины. Заключительная стадия реакции на инородное тело, которая обычно продолжается 2-3 недели, заключается в образовании капсулы толщиной от 50 до 200 мкм, которая окружает имплантант биоматериала [18].

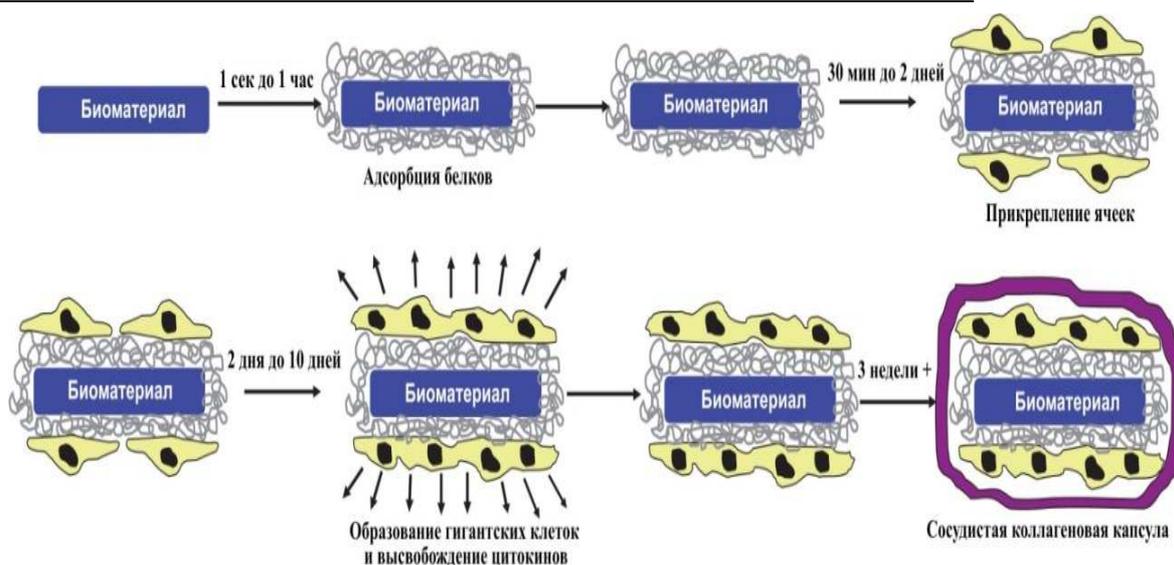


Рис. 2 – Реакция инородного тела на имплантированный синтетический материал [16]

Необходимо подчеркнуть, что биосовместимость – это показатель того, насколько успешно биоматериал удовлетворяет различным техническим требованиям для различных биомедицинских применений. То есть, нет ни одного материала, который является биологически совместимым во всех приложениях. На сегодняшний день основная техническая проблема синтеза биоматериалов заключается именно в создании материалов, которые являются биологически совместимыми [19].

Методы получения кальций-фосфатных покрытий

Высокочастотное магнетронное распыление

Метод ВЧМР основан на распылении материала за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа (в основном аргона), образующимися в плазме аномального тлеющего разряда при наложении на него магнитного поля. Таким образом, большая часть

энергии электронов используется на ионизацию и возбуждение, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности мишени. Это, в свою очередь, приводит к увеличению интенсивности ионной бомбардировки мишени атомами рабочего газа и значительному росту скорости осаждения покрытия [19].

Типичная установка для осаждения тонких пленок на основе КФ покрытий включает в себя вакуумную камеру, ВЧ-генератор, устройство согласования, магнетрон и систему охлаждения (рис.3).

Распыление ГА мишеней осуществляются при давлениях рабочего газа 0.1-5.0 Па, удельной мощности ВЧ разряда от 1 до 100 Вт/см². При этих условиях скорости осаждения покрытий составляют 1-200 нм/мин.

Впервые метод ВЧМР для синтеза ГА покрытий был использован исследовательскими группами Yamashita K. [21], K.van Dijk, Wolke J.C.G. [22, 23]. Как правило, в методе ВЧМР используется генератор высокочастотных импульсов, с диапазонами рабочих частот: 13.56 МГц [11,26-29], 5.28 МГц [30-35] и 1.78 МГц [36-38]. Использование согласующего устройства и контроллера позволяет стабилизировать плазменный разряд. Параметры, которые влияют на качество покрытия из КФ, включают в себя расстояние от мишени до подложки, мощность разряда плазмы, расход используемого газа, рабочее давление в камере, температура подложки, время распыления, последующая термическая обработка, а также значение отрицательного потенциала смещения на подложке [26-38].

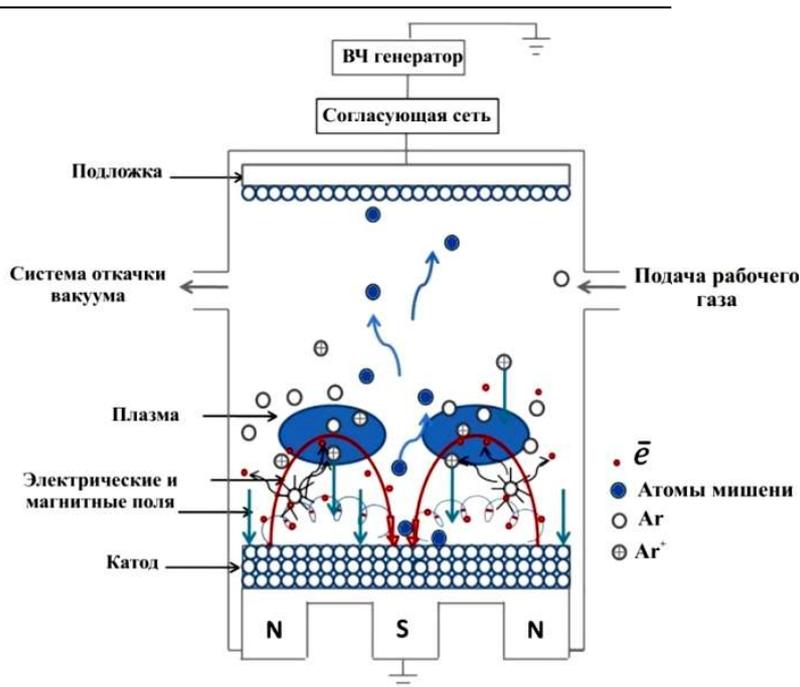


Рисунок 3 – Схематическое изображение процесса ВЧМР [24]

Метод ВЧМР позволяет создавать тонкие, равномерные, плотные КФ покрытия, однородные по структуре и составу, которые обладают высокой твердостью и адгезией [11]. Согласно обзору авторов Mohseni E. и др. [39] можно утверждать, что КФ покрытия полученные методом ВЧМР имеют самую высокую адгезионную прочность по сравнению с другими методами формирования покрытий – до 80 МПа, как показано на рисунке 4. Высо-

кая адгезионная прочность покрытий, полученных методом ВЧМР, связана с комбинированием системы ионной бомбардировки и очистки поверхности подложки, и дальнейшим процессом напыления покрытия [67]. В процессе очистки удаляются загрязнения и адсорбированные молекулы газа с подложки с целью получения высокоактивной поверхности [68].

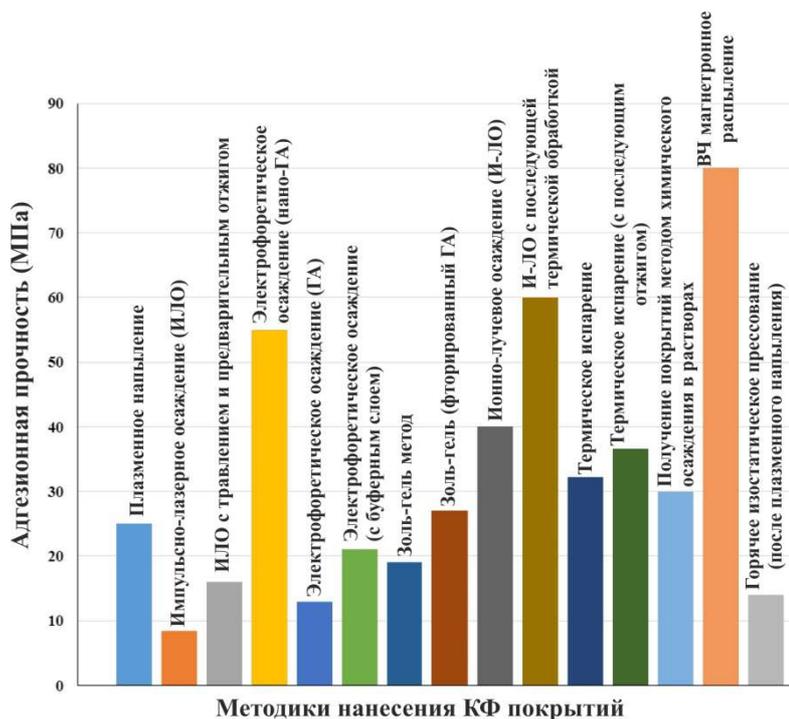


Рисунок 4 – Сравнение различных методов нанесения КФ покрытий [39]

В различных исследованиях во время процесса распыления температура подложки изменялась и составляла 700°C [40], 500°C [25] или без дополнительного внешнего нагрева [27, 33, 36]. В работе [25] авторы показали, что

механические параметры покрытий были лучше у образцов с толщиной ГА меньше 1,2 мкм. Нанотвёрдость этих образцов изменялась от 5 до 13 ГПа, тогда как, модуль Юнга от 100 до 140 ГПа (рис. 5).

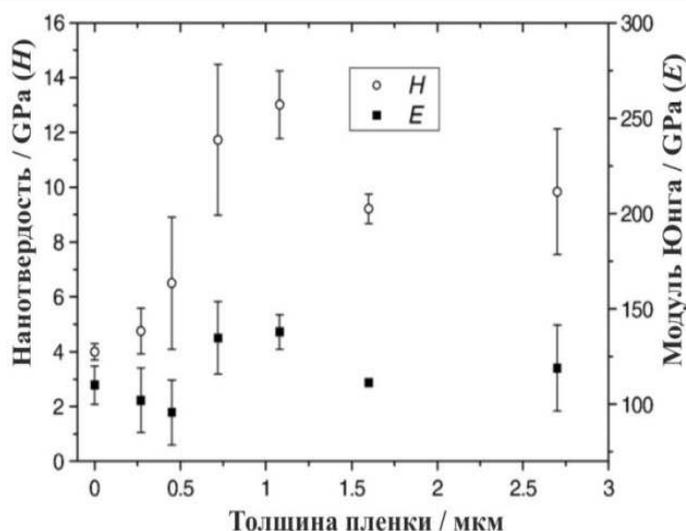


Рисунок 5 – Нанотвёрдость и модуль Юнга КФ покрытий на титане в зависимости от толщины покрытия, где 0 – чистый титан [25]

В работах разных авторов расстояние между мишенью и подложкой варьируется в широком диапазоне: 30мм [43], 40 мм [26,27,29,31,33,35,41], 50мм [25], 80 мм [42] и 110мм [40].

В работе [41] изучали скорость осаждения ГА покрытий по радиусу от центра подложки (рис. 6а). По данным рентгеноструктурного анализа были получены результаты подтверждающие, что синтезированные кристал-

лические пленки являются ГА. Линии дифракционных пиков соответствуют гексагональной модификации ГА (карта JCPDS ГА #09-0432).

На рисунке 6б показаны рентгенограммы образцов в зависимости от удаления от центра.

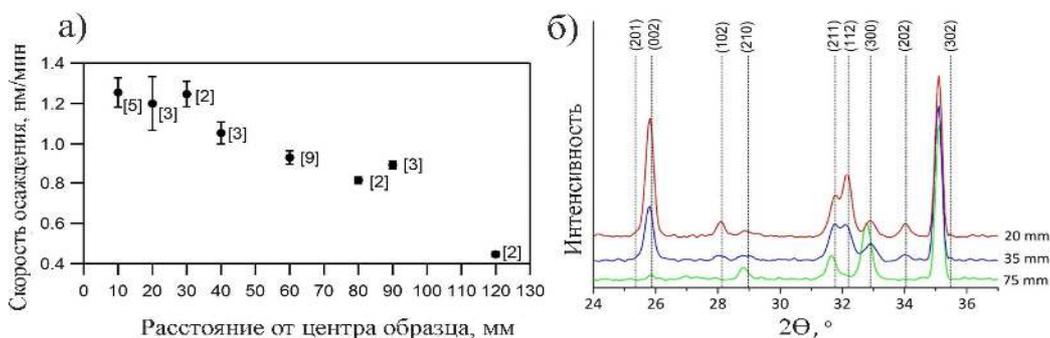
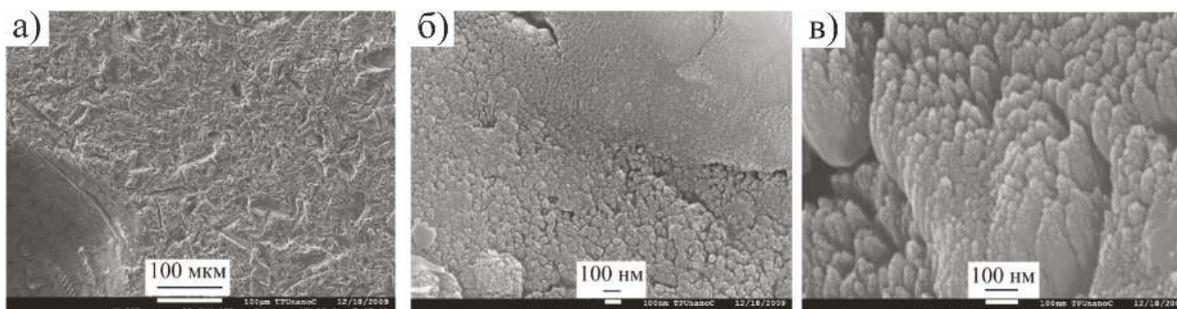


Рис. 6 – Скорость осаждения в зависимости от положения образца в центра держателя подложки (а) и рентгенограммы тонких пленок ГА, в зависимости от удаления от центра (б) [41]

Также, в зависимости от методик исследований, авторами использовались подложки кремния Si различной ориентации [28,31,33,43], кристаллы CaF₂ [43], монокристаллы бромида калия KBr [31,35], никелид титана NiTi [25,31], сталь С45 [40], сплав Ti-6Al-4V [40], магниевый сплав AZ31 [26] и чистый титан [25,27,31,35,36].

Обработка подложек для КФ образцов до и после распыления тоже играет важную роль в формировании биосовместимых композитных покрытий. Во многих случаях, обработка до распыления производится традиционными способами, такими как шлифовка, по-

лировка и ультразвуковая обработка, с последующей сушкой. Некоторые исследовательские группы используют другие методы подготовки подложек. Например, Твердохлебов С.И. и др. [11] получали КФ покрытия на пескоструйных обработанных подложках. Синтезированные образцы имели столбчатую (колонную) микроструктуру по всей поверхности импланта (рис. 7). Элементный состав покрытия составляли Са, Р, О, которые имели однородное локальное распределение, но зависели от формы имплантата и шероховатости его поверхности после пескоструйной обработки.



а) в левом углу край отверстия импланта;
б) на плоском участке импланта;
в) после растворения в 0.9 % водном растворе NaCl [11]

Рис. 7 – Морфология поверхности КФ покрытий, сформированных методом ВЧМР за 4 ч

Е.А. dos Santos и др. [27] исследовали физико-химическое и биологическое поведение тонких аморфных пленок фосфата кальция, полученных методом ВЧМР. В работе

также представлены результаты термической обработки после синтеза КФ пленок. Термообработка проводилась при температурах 50 и 500°C (рис. 8).

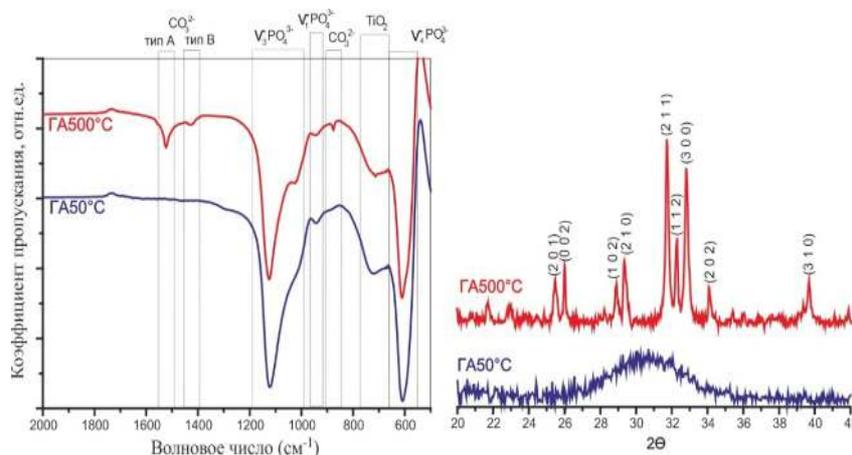


Рис. 8 – ИК спектры и рентгенограммы КФ покрытий после термической обработки 50 и 500°C [27]

Термообработка способствовала образованию карбонизованного кристаллического покрытия ГА, включающего ионы CO_3^{2-} . На дифрактограммах чётко прослеживаются интенсивные пики ГА при 500°C, что свидетельствует о высокой кристалличности КФ покрытий.

Также проводились исследования зависимости механических и биологических свойств покрытий от времени распыления ГА мишени и соответственно толщины напыляемых поверхностей начиная от 5 мин [36] до 5 часов [35].

Формирование многослойного покрытия, состоящего из оксидного или полимерного слоя и КФ, позволит обеспечить выполнение медико-технических требований, предъявляемых к поверхности имплантатов для хирургии. Такой подход на сегодняшний день является наиболее актуальным и перспективным. Проведённый анализ литературы показывает, что метод ВЧМР является наиболее перспективным и эффективным для получения качественных биопокрытий на имплантатах с различной металлической основой.

Микродуговое оксидирование

Метод микродугового оксидирования в водных растворах электролитов, как метод нанесения биоактивных КФ покрытий на поверхность титана, в последнее десятилетие получил широкое распространение. Формирование покрытия в микродуговом разряде связано с протеканием высокотемпературных химических процессов в зоне локальных микроплазменных и микродуговых разрядов под воздействием внешнего источника высокого напряжения и происходит за счет окисления основ-

ного материала, а также за счет переноса на покрытие ультрадисперсной фазы, находящейся в электролите. Покрытия, полученные этим методом, обладают хорошим спектром физико-химических свойств: высокая коррозионная стойкость, износостойкость, твердость и химическая устойчивость в агрессивных средах [9,44-46].

На сегодняшний день механизм МДО до конца не выявлен, но существует общепринятая поэтапная схема процесса получения покрытий (рис. 9) [47, 48].

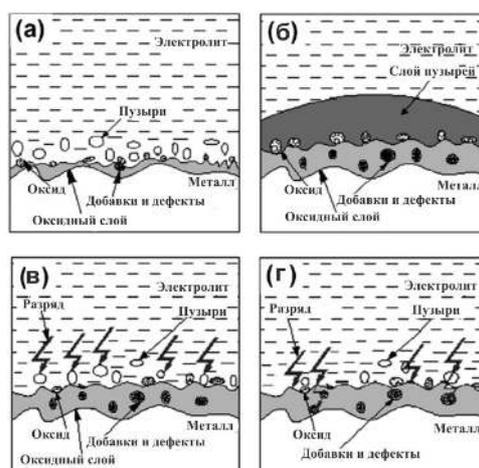
I этап: При увеличении напряжения между электродами происходит электрический пробой. На поверхности образца наблюдаются небольшие пузырьки кислорода и образование оксидного слоя на поверхности подложки (рис. 9а).

II этап: При достижении критического значения напряжения происходит электрический пробой, что приводит к образованию искровых разрядов по поверхности подложки. На этом этапе, происходит разрушение оксидного слоя (рис. 9б).

III этап: Пробой оксидной пленки вызывает в местах, куда попадает разряд образование пор. При этом рост оксидного слоя продолжается в областях, не подверженных разряду (рис. 9в).

IV этап: Происходит интенсивное искрение и выделение газа, которые вызывают образование больших пор и термическое растрескивание пленки (рис. 9г).

Схема реализации метода микродугового оксидирования для формирования кальций-фосфатных покрытий на титане представлена на рисунке 10.



(а) этап I, (б) этап II, (в) этап III, и (г) этап IV [50]

Рис. 9 – Схематическое изображение плазменного разряда на различных этапах процесса МДО



Рис. 10 – Схема выполнения эксперимента МДО

В качестве подложек для КФ покрытий используют не только пластины титана но и его сплавы. Для подготовки поверхности подложек многие исследователи применяют традиционные методы (шлифовка, полировка, обезжиривание). Другие исследователи выбирают новые методы. В частности, Cui W.F. и др. [50] исследовали пористое биоактивное покрытие из оксида титана на β -титановом сплаве, который был подготовлен предварительным анодированием МДО. Wang Y.M. и др. [51] исследовали активность биокерамических покрытий, используя в качестве подложек мелкодисперсный (МД) и монолитный сплав Ti-6Al-4V. Поверхностная морфология покрытий синтезированных на МДО и МД обработанных подложках показаны на рис. 11. Биоактивность образцов МДО и МД оценивали, наблюдая способность к образованию биомиметического апатита в искусственном

жидкости тела (ИЖТ) в течение 0,5, 2, 6 недель, соответственно.

Wang H. и др. [52] использовали биокерамические МДО покрытия, полученные на пескоструйно обработанном титане. Эти работы указывают на то, что гибридно-обработанные покрытия демонстрируют улучшенные свойства по сравнению с покрытиями, полученными стандартным методом МДО.

Zhao Q. и др. [58] исследовались свойства гидроксиапатита, синтезированного на чистом титане новым способом микродугового оксидирования в сочетании с СВЧ-гидротермальной обработкой.

Подготовка электролита является важной частью микродугового метода, так как концентрация и состав электролитов влияют на морфологию, пористость, толщину, коррозионную стойкость и биосовместимость МДО покрытия.

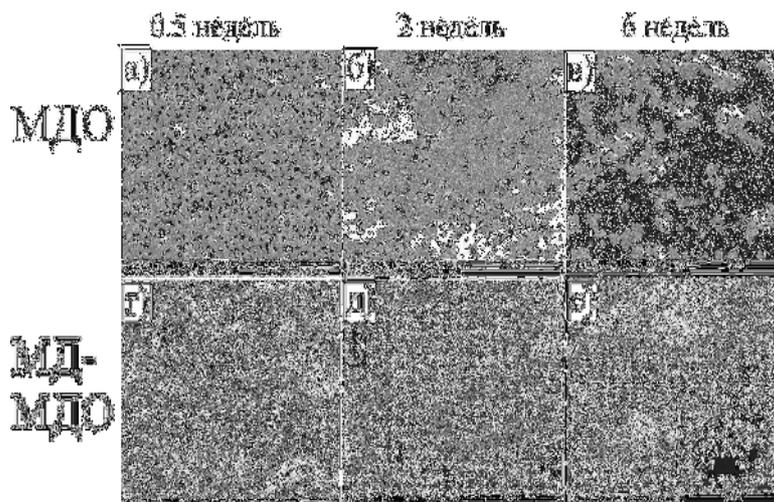


Рисунок 11 – СЭМ микрофотографии поверхности МДО и МД покрытий после погружения в ИЖТ в течение 0,5, 2 и 6 недель [52]

В работе Wang L. и др. [53] представлены результаты синтеза слоев TiO_2 на титане под действием МДО в растворах электролитов, содержащих NaOH и Na_2SiO_3 в разных сочетаниях концентраций. K. Venkateswarlu и др. [54, 55] исследовали влияние фторсодержащих электролитов на электрохимические характеристики титановых подложек после проведения микродугового окисления. В работе [56] авторы исследовали КФ покрытия, сформированные в среде фосфорнокислого электролита. Раствор готовился из смеси ортофосфорной кислоты с концентрацией – 7.5% (0.8 моль/л) и различного количества CaO с целью изменения рН-раствора от 1 до 7 единиц с шагом 1. В соответствии с результатами работы наиболее перспективной, с точки зрения получения биосовместимых покрытий, является микроплазменная анодная обработка титана в фосфорнокислых электролитах при рН ~3 и 1. Получаемые при этом покрытия имеют морфологически развитую поверхность, что возможно послужит их улучшенному срастанию с костной тканью.

Напряжение является одним из наиболее важных экспериментальных параметров, которые влияют на свойства покрытий, нанесенных на Ti и его сплавы. В процессе МДО покрытия получают с помощью постоянного и импульсного напряжения. Герк С.А. и его коллеги синтезировали покрытия на поверхности сплава титана ВТ1-0 при величине импульсного напряжения – 200, 250 и 300 В. Длительность нанесения покрытия составляло 5 и 10 мин [59].

Авторы работы [60] отмечают, что варьирование напряжением и временем микродугового процесса позволяет получать покрытия на поверхности титана разной толщины и шероховатости. В статье приводятся физико-химические и биологические характеристики микродуговых КФ покрытий на титане и цирконии, полученных при импульсном напряжении 150-400 и 150-300 В соответственно при частоте следования импульсов 50 Гц и длительности импульсов 100 мкс. Время нанесения покрытия на Ti составляло 10 мин, на Zr 5 мин. Авторами был определен интервал напряжений микродугового процесса формирования КФ покрытий на подложке из Ti и Zr (200-250 В), обеспечивающий формирование покрытий с оптимальными характеристиками.

Fan X. и др. [61] изучали влияние напряжения на процесс окисления, а также морфологию и биоактивные способности апатита осаждаемого на подложку TiO_2 , предварительно подготовленную методом МДО. Авторами были сделаны выводы о том, что толщина буферного слоя TiO_2 , значительно влияет на объём и средний диаметр частиц апатита, который возрастает с увеличением напряжения от 90 В до 100 В. Известны работы [62-64], в которых эксперименты по получению КФ покрытий проводили при постоянном напряжении. Толщина покрытия в зависимости от времени проведения экспериментов изменялась от 1 до 100 мкм [65]. Структура покрытия МДО является двухслойной: внутренний монослой и внешний с многочисленными мелкими и крупными порами [66].

Sakine A. и др. [62] были изготовлены образцы кристаллических фосфатов кальция на наноструктурированном пористом слое TiO_2 с помощью МДО. Время обработки со-

ставляло 3, 6 и 10 мин. Результаты рентгеноструктурного анализа приведены на рисунке 12.

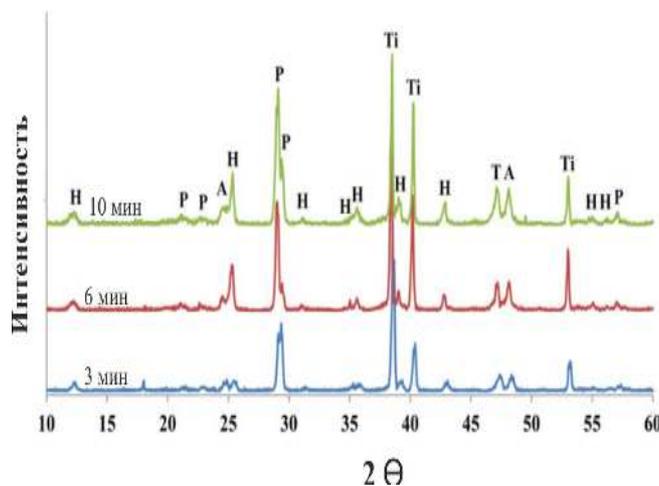


Рисунок 12 – Рентгенограммы структурных слоев ГА- TiO_2 , изготовленные в течении разного времени обработки [63] (H – ГА, P – α -трикальцийфосфата, A – оксид титана, Ti – титанат кальция)

Рентгенофазовый анализ показал, что покрытия состоят из α -трикальцийфосфата (α -ТСП), гидроксиапатита и фазы титаната кальция. На основе анализа рентгенограмм было установлено, что кристаллические размеры α -ТСП и ГА имеют 32.4 нм и 27.7 нм, соответственно.

Таким образом, МДО – это сложный процесс, характеристики которого зависят как от внешних (компонентный состав, концентрация, pH и температура электролита, режимы МДО: полярность, амплитуда импульсов напряжения и тока, их соотношение, время обработки и т.д.), так и от внутренних факторов (состав подложки, её термообработка, шероховатость, пористость оксидируемого материала и т.д.) [9, 45].

Заключение

Несмотря на то что, на сегодняшний день нет универсального метода осаждения КФ покрытий, соответствующего всем необходимым медицинским применениям, при разработке методик необходимо учитывать, в первую очередь, область применения имплантатов, требуемые свойства и характеристики КФ покрытий. Соответственно достичь поставленных задач можно путем интеграции существующих технологий, совмещающих различные методы, т.е. с помощью гибридных технологий.

Литература

1. Brunski J.B., Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. NY.: Elsevier Inc, 2004. –137 p.
2. Sun L., Berndt C.C., Gross K.A., Kucuk A. Material Fundamentals and Clinical Performance of plasma sprayed hydroxyapatite coatings // Biom. Mater. Res. –2001. –№ 58. –P. 570–592.
3. Inagaki M., Yokogawa Y., Kameyama T. Apatite/titanium composite coatings on titanium or titanium alloy by RF plasma-spraying process // Thin Solid Films. –2001. –№ 386(2). –P. 222–226.
4. Zamoume O., Thibault S., Regnie G., Mecherri M.O., Fiallo M., Sharrock P. Macroporous calcium phosphate ceramic implants for sustained drug delivery // Mater. Sci. Eng. –2011. –№ 289. –P.1352–1359.
5. Яковлев В.И. Экспериментально-диагностический комплекс для исследования порошковых СВС-материалов при детонационно-газовом напылению. Автореферат дис. канд. техн. наук. –Б.: 2003. –162 С.
6. Asri R.I.M., Harun W.S.W., Hassan M.A., Ghani S.A.C., Buyong Z. A Review of Hydroxyapatite-based Coating Techniques: Sol-gel and Electrochemical Depositions on Biocompatible Metals // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. –2015. –№ 9. –P. 267-325.
7. Шашкина Г. А. Получение кальций-фосфатного покрытия микродуговым методом. Структура и свойства биокompозита на основе ти-

тана с кальций-фосфатными покрытиями. -Томск: дис.канд. техн. наук, 2006. –184 с.

8. Назаренко Н. Н., Князева А. Г. Моделирование процессов в электролитической ванне при нанесении кальций фосфатных покрытий на титановую пластину микродуговым методом // Математическое моделирование. –2009. –№ 21. –С. 92-110.

9. Суминов И. В., Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). –М.: Экомет, 2005. –368 с.

10. Alsarani A., Purcek G., Hacisalihoglu I., Vangolu Y., Bayrak Ö., Karaman I., Hydroxyapatite production on ultrafine-grained pure titanium by micro-arc oxidation and hydrothermal treatment // Surf. Coat. Technol. –2011. –№ 205. –P. 537-542.

11. Твердохлебов С.И., Шестериков Е.В., Мальчихина А.И. Особенности формирования кальций-фосфатных покрытий методом ВЧ магнетронного напыления на имплантатах // Известия Томского политехнического университета. –2012. –№ 320(2). –С. 73-79.

12. Родионов И.В. Научные подходы к созданию биосовместимых имплантационных материалов. –С.: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2004. –9 с.

13. Cunningham B.W., Hu N., Zorn C.M., McAfee P.C. Bioactive titanium calcium phosphate coating for disc arthroplasty: analysis of 58 vertebral end plates after 6- to 12-month implantation // The Spine Journal. –2009. –№ 9. –P. 836-45.

14. Rahbek O., Overgaard S., Jensen TB, Bendix K, Soballe K. Sealing effect of hydroxyapatite coating: a 12-month study in canines // Acta Orthop. Scand. –2000. –№ 71. –P. 563-73.

15. Williams D.F. Definitions in biomaterials. // Proc. Consensus Conf. Eur. Soc. Biomater., –London, 1986. P. 201.

16. Jurgen R. and Markus B. Biocompatibility of Microsystems // Acta of biomaterials. –2014. –№ 29. –P. 201-207.

17. Anderson J.M. Biological responses to materials // Annu. Rev. Mater. Res. –2001. –№ 31. –P. 81-110.

18. Ratner B.D, Bryant S.J Biomaterials: Where we have been and where we are going // Annu. Rev. Biomed. Eng. –2004. –№ 6. –P. 41-75.

19. Erwin A. V. Surface Modification for Biocompatibility // Engineered Biomimicry. –2013. –№ 8. –P. 189-220.

20. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. –Т.: СТТ, 2001. –480 с.

21. Yamashita K., Arashi T., Kitagaki K., Yamasa S., Umegaki T. Preparation of apatite thin films through rf-sputtering from calcium phosphate glasses // Am. Ceram. Soc. –1994. –№ 77. –P. 2401-2410.

22. van Dijk K., Schaeken H.G., Wolke J.G.C., Jansen J.A. Influence of annealing temperature

RF magnetron sputtered calcium phosphate coatings // Biomaterials. –1996. –№ 17. –P. 405-10

23. Wolke J.G.C., van Dijk K., Schaeken H.G., de Groot K., Jansen J.A. Study of the surface characteristics of magnetron-sputter calcium phosphate coatings // Biomed.Mater.Res. –1994. –№ 28 –P. 1477-1482.

24. Surmenev R. A. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication // Surface & Coatings Technology. –2012. –№ 206. –P. 2035-2056.

25. Pichugin V.F., Surmenev R.A., Shesterikov E.V., Ryabtseva M.A., Eshenko E.V., Tverdokhlebov S.I., Prymak O., Epple M. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel-titanium by rf-magnetron-sputtered deposition: Composition, structure and micromechanical properties // Surface & Coatings Technology. –2008. –№ 202. –P. 3913–3920.

26. Mihaela D., Ivanova M., Surmeneva A., Brai M., Alexander I. T., Viorel B., Surmenev R. A., Alina V. Tribological behaviour of RF-magnetron sputter deposited hydroxyapatite coatings in physiological solution // Ceramics International. –2017. dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.106.

27. Dos Santos E.A., Simona M., Mihaela M., Jacques F., Manuel A., Hervé P., Karine A., Jacques W. Physical-chemical and biological behavior of an amorphous calcium phosphate thin film produced by RF-magnetron sputtering // Materials Science and Engineering. –2012. –№ 32. –P. 2086-2095.

28. López E.O., André L. R., Braulio S. A., Rogelio O. O., Alexandre M., Alexandre M. R. Crystalline nano-coatings of fluorine-substituted hydroxyapatite produced by magnetron sputtering with high plasma confinement // Surface & Coatings Technology. –2015. –№ 264. –P. 163-174.

29. Surmeneva M.A., Mukhametkaliyev T.M., Tyurin A.I., Teresov A.D., Koval N.N., Pirozhkova T.S., Shuvarin I.A., Shuklinov A.V., Zhigachev A.O., Oehr C., Surmenev R.A. Effect of silicate doping on the structure and mechanical properties of thin nanostructured RF magnetron sputter-deposited hydroxyapatite films // Surface & Coatings Technology. –2015. –№ 275. –P. 176-184.

30. Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Хлусов И.А., Пичугин В.Ф., Конищев М.Е., Эппле М. Кальций-фосфатные покрытия, созданные методом ВЧ магнетронного распыления гидроксипатита: остеогенный потенциал in vitro и in vivo // Известия Томского политехнического университета. –2010. –№ 317(2). –С. 101-106.

31. Сурменев Р.А., Сурменева М.А., Евдокимов К.Е., Пичугин В.Ф., Эппле М. Зависимость свойств магнетронных Са-Р покрытий, сформированных из плазмы ВЧ-разряда, от параметров напыления // Физика и химия обработки материалов. –2010. –№ 4. –С.57-65.

32. Surmeneva M. A., Surmenev R. A., Pichugin V. F., Koval' N. N., Teresov A. D., Ivanova A. A., Grubova I. Yu., Ignatov V. P., Primak O., Epple M. Adhesion properties of a silicon containing calcium phosphate coating deposited by rf magnetron sputtering on a heated substrate // *Journal of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques.* –2013. –№ 7(5). –P. 944-951
33. Surmeneva M.A., Chaikina V., Zaikovskiy V. I., Pichugin V. F., Buck V., Prymak O., Epple M., Surmenev R. A. The structure of an RF-magnetron sputter-deposited silicate-containing hydroxyapatite-based coating investigated by high-resolution techniques // *Surface & Coatings Technology.* –2013. –№ 218. –P. 39-46.
34. Pichugin V. F., Surmeneva M. A., Surmeneva R. A., Khlusov I. A., Epple M. Study of physico-chemical and biological properties of calcium phosphate coatings prepared by rf magnetron sputtering of silicon substituted hydroxyapatite // *Journal of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques.* –2011. –№ 5. –P. 5-13
35. Gorodzha S. N., Surmeneva M. A., Surmenev R. A., Gribennikov M. V., Pichugin V. F., Sharonova A. A., Pustovalova A. A., Prymack O., Epple M., Wittmar A., Ulbricht M., Gogolinskii K. V., Kravchuk K. S. Wettability of thin silicate-containing hydroxyapatite films formed by rf-magnetron sputtering // *Russian Physics Journal.* –2014. –№ 56(10). –P. 1163-1169
36. Stan G. E., Adherent functional graded hydroxylapatite coatings produced by sputtering deposition techniques // *Journal of optoelectronics and advanced materials.* –2009. –№ 11(8). –P. 1132- 1138.
37. Nelea V., Morosanu C., Bercu M., Mihailescu I.N. Interfacial titanium oxide between hydroxyapatite and TiAlFe substrate // *Mater. Sci. Mater. Med.* –2007. –№ 18. –P. 2347-2355.
38. Wal E., Oldenburg S.J., Heij T., Denier A.W., Brongersma H.H., Wolke J.G.C., Jansen J.A., Vredenberg A.M. Adsorption and desorption of Ca and PO₄ species from SBFs on RF-sputtered calcium phosphate thin films // *Appl. Surf. Sci.* –2006. –№ 252. P. 3843-3849.
39. Mohseni E., Zalnezhad E., Bushroa A.R. Comparative Investigation on the Adhesion of Hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V Implant: A Review Paper // *International Journal of Adhesion & Adhesives.* –2014. –№ 48. –P. 238-257.
40. Vladescua A., Padmanabhan S.C., Azem F. A., Braic M., Titorencu I., Birlik I., Morris M.A., Braic V. Mechanical properties and biocompatibility of the sputtered Ti doped hydroxyapatite // *Mechanical behavior of biomedical materials.* –2016. –№ 63. –P. 314-325.
41. Ivanova A.A., Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Depla D. Influence of deposition conditions on the composition, texture and microstructure of RF-magnetron sputter-deposited hydroxyapatite thin films // *Thin Solid Films.* –2015. –№591 –P.368-374.
42. Yonggang Y., Wolke J.G.C., Yubao Li, Jansen J.A. The influence of discharge power and heat treatment on calcium phosphate coatings prepared by RF magnetron sputtering deposition // *Mater Sci: Mater Med.* –2007. –№ 18. –P. 1061-1069.
43. Иевлев В.М., Домашевская Э.П., Терехов В.А., Кашкаров В.М., Вахтель В. М., Третьяков Ю.Д., Пуляев В.И., Баринко С.М., Смирнов В. В., Белоногов Е.К., Костюченко А.В. Синтез нанокристаллических пленок гидроксиапатита // *Конденсированные среды и межфазные границы.* –2007. –№ 9(3) –С. 209-215.
44. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильнотокковые процессы в растворах электролитов. –Н.: Издательство СО РАН, 2005. –255 с.
45. Суминов И.В., Белкин П.Ф., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / Под общей редакцией И.В. Суминова. –М.: Техносфера. –Т.1. –464 с, –Т. 2. –512 с.
46. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое окисление титана и его сплавов. В.: Дальнаука, 1997. –186 с.
47. Zhang X., Yao Z., Jiang Z., Zhang Y., Liu X. Investigation of the plasma electrolytic oxidation of Ti-6Al-4V under single-pulse power supply // *Corros. Sci.* –2011. –№ 53. –P. 2253-2262.
48. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O., Yerokhin A., Matthews A. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process // *Phys.* –2010. –№ 43. –P. 105203-105216.
49. Sankara T.S.N., Park I.S., Lee M.H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation coated magnesium alloys for degradable implants: prospects and challenges // *Prog. Mater. Sci.* –2014. –№ 60. –P. 1-71.
50. Cui W.F., Jin L., Zhou L. Surface characteristics and electrochemical corrosion behavior of a pre-anodized microarc oxidation coating on titanium alloy // *Mater. Sci. Eng.* –2013. –№ 33. –P. 3775-3779.
51. Wang Y.M., Guo J.W., Zhuang J.P., Jing Y.B., Shao Z.K., Jin M.S. Development and characterization of MAO bioactive ceramic coating grown on micro patterned Ti-6Al-4V alloy surface // *Appl. Surf. Sci.* –2014. –№ 299. –P. 58-65.
52. Wang H., Zhu R., Lu Y., Xiao G., Ma X., Li Y. Structures and properties of layered bioceramic coatings on pure titanium using a hybrid technique of sandblasting and micro-arc oxidation // *Appl. Surf. Sci.* –2013. –№ 282. –P. 271-280.
53. Wang L., Shi L., Chen J., Shi Z., Ren L., Wang Y. Biocompatibility of Si-incorporated TiO₂ film prepared by micro-arc oxidation // *Mater. Lett.* –2014. –№ 116 –P. 35-38.

54. Venkateswarlu K., Rameshbabu N., Sreekanth D., Sandhyarani M., Bose A.C., Muthupandi V. Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti // *Electrochim. Acta.* –2013. –№ 105. –P. 468-480.
55. Venkateswarlu K., Rameshbabu N., Sreekanth D., Bose A.C., Muthupandi V., Subramanian S. Fabrication and characterization of micro-arc oxidized fluoride containing titania films on Cp Ti // *Ceram. Int.* –2013. –№ 39. –P. 801-812.
56. Мамаева А.А., Паничкин А.В., Калипекова М.А., Кенжегулов А.К., Бахыгулы Н. Получение кальций-фосфатных покрытий на титановой подложке в условиях микродуговой обработки // *INDUSTRY 4.0.* – София, 2016. –С. 116–119.
57. Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Pilkington A., Gurevina N.L., Misnyankin D.O., Leyland A. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions // *Electrochim. Acta.* – 2004. –№ 49. –P. 2085-2095.
58. Quan-ming Zh., Yang H., Liu Zh., Xiaofeng G., Cheng L., De-hong F. Fabrication of hydroxyapatite on pure titanium by micro-arc oxidation coupled with microwave-hydrothermal treatment // *Materials in Medicine.* –2015. –№ 26 –P. 2-8.
59. Герк С.А., Шаркеев Ю.П., Голованова О.А., Куляшова К.С., Комарова Е.Г., Толкачева Т.В. Получение биомиметического кальций-фосфатного покрытия на титановом сплаве ВТ1-0 микродуговым методом // *Вестн. Ом. ун-та.* –2015. –№ 1. –С. 41-45.
60. Шаркеев Ю.П., Легостаева Е.В., Хлусов И.А., Куляшова К.С., Комарова Е.Г. Физико-химические и биологические свойства микродуговых кальций-фосфатных покрытий на титане и цирконии // *Физика и химия обработки материалов.* –2012. –№ 2. –С. 51-64.
61. Fan X., Feng B., Di Y., Lu X., Duan K., Wang J. Preparation of bioactive TiO₂ film on porous titanium by micro-arc oxidation // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. –№ 258. –С. 7584-7588.
62. Sakine A., Hamid R. R. and Farhad G. Microstructure and Properties of Nanostructured Calcium Phosphate/Titania Porous Coatings via Micro Arc Oxidation // *Characterization and Development of Biosystems and Biomaterials.* –2013. –№ 29. –P. 227-234.
63. Wensen J., Minghua Zh., Lei J., Jian Zh., Qing G., Min R., Qingyu F. Assessment of osteoinduction using a porous hydroxyapatite coating prepared by micro-arc oxidation on a new titanium alloy // *International Journal of Surgery.* –2015. –№ 24. –P. 51-56.
64. Shimin L., Baoe L., Chunyong L., Hongshui W., Zhixia Q., Formation mechanism and adhesive strength of a hydroxyapatite/TiO₂ composite coating on a titanium surface prepared by micro-arc oxidation // *Article Applied Surface Science.* –2016. – № 362. –P. 109-114.
65. Teh T.H., Berkani A., Mato S., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H. Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium // *Corros. Sci.* –2003. –№ 45. –P. 2757-2768.
66. Li L., Sankara T.S.N., Kim Y.K., Kong Y., Park I.S., Bae T.S. Deposition of microarc oxidation-polycaprolactone duplex coating to improve the corrosion resistance of magnesium for biodegradable implants // *Thin Solid Films.* –2014. –№ 562. –P. 561-567.
67. Lin J.C., Liu M., Ju C. Structure and properties of hydroxyapatite-bioactive glass composites plasma sprayed on Ti6Al4V // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.* –1994. –№ 5. –P. 279-283.
68. Lacefield W. Hydroxyapatite coatings // *Annals of the New York Academy of Sciences.* –1988. –№ 523. –P. 72-80.

КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТТЫ ЖАБЫНДЫЛАРДЫ АЛУ

Кенжегулов А.К.^{1,2}, Мамаева А.А.¹, Паничкин А.В.¹¹АҚ «Металлургия және кең байыту институты», Қазақстан, қ.Алматы, Шевченко көшесі, 29/133²Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті,
Қазақстан, қ.Алматы, Сәтбаев көшесі, 22а**Аннотация**

Мақалада заманауи технологиялармен биоүйлесімді импланттарды жасау мәселесін қамтитын заманауи әдеби шолу қарастырылған және биоүйлесімділік пен биоактивтілік ұғымдарына анықтама берілген. Әдеби шолуда магнетрондық тозаңдандыру және микродоғалық оксидтеу тәсілдерімен алынған кальций-фосфатты қосындылар негізіндегі жабындыларды алу аймағында соңғы жетістіктер қысқаша баяндалған. Биоүйлесімді импланттарды жасау мәселесін қамтитын соңғы зерттеулер нәтижелері көрсетілген. Ерекше акцент жабындыларды алудағы технологиялық параметрлерге қойылған, соның ішінде электролит құрамы, кернеу, импульстер жиілігі, плазма қуаты, қысым және т.б. Бұл параметрлер жабындылардың физико-химиялық сипаттамаларына едәуір дәрежеде әсер етеді.

Кілт сөздер: кальций-фосфатты жабындылар, гидроксипатит, жоғары жиілікті магнетрондық тозаңдандыру, микродоғалық оксидтеу, остеокондукция, хемотаксис, цитокины, титан, жабынды.

OBTAINING CALCIUM-PHOSPHATE COATINGS

Kenzhegulov A.K.^{1,2}, Mamaeva A.A.¹, Panichkin A.V.¹¹ «Institute of Metallurgy and Ore Benefication» Joint-stock company,
Almaty, Kazakhstan, Shevchenko street, 29/133² Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev,
Almaty, Kazakhstan, Satpayev street, 22a**Annotation**

The review of modern literature concerning development of biocompatible implants based on modern technologies is presented and the concepts of bioactivity and biocompatibility is defined in this article. The review briefly summarizes the latest advances in the production of coatings based on calcium-phosphate compounds using microarc oxidation and magnetron sputtering. Recent studies on the development of biocompatible implants are presented. Special emphasis is placed on the technological parameters for the production of coatings, such as the composition of electrolytes, the voltage and frequency of pulses, the power of the plasma, pressure, etc., which greatly affect the physicochemical characteristics of the coatings.

Key words: Calcium-phosphate coatings, hydroxyapatite, high frequency magnetron sputtering, microarc oxidation, osteoconduction, chemotaxis, cytokines, titanium, coating.