

УДК 615.465

**ПОЛУЧЕНИЕ ОДНОРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
ГИДРОКСИЛАПАТИТА МЕТОДОМ ТЕРМОДЕПОЗИЦИИ****А.А. Яновская, В.Н. Кузнецов, С.Н. Данильченко, Л.Ф. Суходуб***Институт прикладной физики НАН Украины, 40000 Сумы, ул. Петропавловская 58, Украина
biophy@yandex.ru*

Поступила в редакцию 26 июля 2010 г.

Принята 8 октября 2010 г.

Целью исследования в данной работе являются процессы кристаллизации кальций-фосфатных покрытий для медицинских имплантатов, полученных методом термодепозиции, а именно, установление зависимости фазового состава и морфологии покрытия от времени и температуры осаждения. Метод термодепозиции позволяет получить покрытия для медицинских имплантатов, основной фазой которых является гидроксилapatит (ГА) за небольшой промежуток времени (60 мин.). Покрытия осаждали из водного раствора, который содержал $10 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ CaCl}_2$ и $6 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ NaH}_2\text{PO}_4$, на нагретый пропусканием переменного тока до необходимой температуры Ti6Al4V субстрат. Этот процесс основан на уменьшении растворимости ГА с увеличением температуры. Характеристики полученных покрытий, такие как морфология кристаллов, зависят от температуры субстрата, pH раствора, шероховатости поверхности и времени нагрева. Во время экспериментов pH поддерживали в диапазоне 6,5 – 6,68, изменяли время нагрева и температуру субстрата. Для исследования морфологии покрытий, полученных после осаждения, а также их фазового и элементного анализа применяли рентгеноструктурный анализ, рентгеноспектральный анализ и растровую электронную микроскопию. Рассмотрено влияние изменения параметров эксперимента на исследуемые характеристики покрытий. После 10 минут осаждения кальций-фосфатов локально на поверхность субстрата, покрытия не являются плотными и равномерными. Показано, что для получения равномерного покрытия ГА с хорошо развитой структурой, достаточным является время осаждения 60 минут и температура субстрата - 105-110°C. При температуре субстрата 75°C получено небольшое количество наноаморфного ГА. Исследования процесса кристаллизации позволяет контролировать морфологию, кристаллическую структуру и молярное соотношение Са/Р варьируя экспериментальные характеристики.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гидроксилapatит, имплантат, термодепозиция, покрытие, субстрат.**ОТРИМАННЯ ОДНОРІДНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ГІДРОКСИЛАПАТИТУ
МЕТОДОМ ТЕРМОДЕПОЗИЦІЇ****Г.О. Яновська, В.М. Кузнецов, С.М. Данильченко, Л.Ф. Суходуб***Институт прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська 68, Суми, Україна, 40000*

Метою дослідження в даній роботі є процеси кристалізації кальцій-фосфатних покриттів для медичних імплантатів, отриманих методом термодепозиції, а саме, встановлення залежності фазового складу і морфології покриття від часу та температури осадження. Метод термодепозиції дозволяє отримати покриття для медичних імплантатів, основною фазою яких є гідроксилapatит (ГА) за невеликий проміжок часу (60 хв.). Покриття осаджали з водного розчину, що містив $10 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ CaCl}_2$ та $6 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ NaH}_2\text{PO}_4$, на нагрітій пропусканням змінного електричного струму до необхідної температури Ti6Al4V субстрат. Цей процес заснований на зменшенні розчинності ГА зі збільшенням температури. Характеристики одержаних покриттів, такі як морфологія кристалів, залежать від температури субстрату, pH розчину, жорсткуватості поверхні і часу нагрівання. Під час експериментів pH підтримували в діапазоні 6,5 – 6,68, змінювали час нагріву та температуру субстрату. Для дослідження морфології покриттів, отриманих після осадження, а також їх фазового та елементного аналізу застосовували рентгеноструктурний аналіз, рентгеноспектральний аналіз і растрову електронну микроскопію. Розглянуто вплив зміни параметрів експерименту на досліджувані характеристики покриттів. Після 10 хвилин осадження кальцій-фосфатів локально на поверхню субстрату, покриття не є щільними й рівномірними. Показано, що для отримання рівномірного покриття ГА з добре розвиненою структурою, достатнім є час осадження 60 хвилин і температура субстрату 105-110°C. При температурі субстрату 75°C отримана невелика кількість наноаморфного ГА. Дослідження процесу

кристалізації дозволяє контролювати морфологію, кристалічну структуру і молярне співвідношення Ca/P, варіюючи експериментальні характеристики.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: гідроксилапатит, імплантат, термодепозиція, покриття, субстрат.

OBTAINING OF UNIFORM HYDROXYAPATITE-BASED COATINGS BY THERMAL SUBSTRATE METHOD

A.A. Yanovska, V.N. Kuznetsov, S.N. Danilchenko, L.F. Sukhodub

Institute of Applied Physics National Academy of Sciences of Ukraine, Petropavlovskaya str. 68, Sumy, Ukraine, 40000
biophy@yandex.ru

The aim of our investigation is the processes of crystallization of calcium-phosphate coatings for medical implants obtained by thermal substrate method on Ti6Al4V substrates, namely dependence of phase analysis and coatings morphology on time and temperature of deposition. Thermal substrate method allows obtaining coatings for medical implants, the main phase of which is hydroxyapatite, in a short period of time (one hour). Coatings were deposited from aqueous solution which included 10 mmol/dm³ CaCl₂ and 6 mmol/dm³ NaH₂PO₄ onto Ti6Al4V substrates, which were heated with the passage of alternating current to necessary temperature. This process based on decreasing hydroxyapatite solubility with increasing temperature. The characteristics of deposited coatings such as crystal morphology depend on temperature of substrate, solution pH, surface roughness and heating time. During experiments pH was hold constantly in the range 6,5 – 6,68. Heating time and temperature of substrate was changed. X-ray diffraction (XRD), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM) were employed in the study of coatings morphology, phase and elemental analysis after deposition. The influence of experimental conditions on coatings characteristics was examined. After 10 minutes of deposition calcium-phosphate coating has been precipitated locally on the substrate surface, but coating was not dense and uniform. It has been shown, that for obtaining of uniform hydroxyapatite coating with well developed structure quite enough time of deposition is 60 minutes at substrate temperature 105-110°C. At substrate temperature 75°C a little amount of nanoamorphous hydroxyapatite has been obtained. Investigation of the process of crystallization allows controlling morphology, crystalline structure and molar ratio Ca/P changing experimental characteristics.

KEYWORDS: hydroxyapatite, implant, thermal substrate method, coating, substrate.

Имплантаты различного состава и морфологии, полученные с помощью различных технологий, широко распространены в современной медицине. Использование имплантатов без защитных покрытий зачастую приводит к накоплению ионов материала имплантата в окружающих его тканях и физиологических жидкостях, что ведет к отрицательному влиянию на организм в целом. Для решения проблемы защиты организма от продуктов растворения имплантата используются покрытия на основе гидроксилапатита (ГА). Такие покрытия быстро проникают в костную ткань, поскольку ГА является минеральной составляющей кости и экранируют поверхность имплантата от химического воздействия среды организма. В качестве материалов имплантатов, как правило, используют титан и его сплавы, что обусловлено высокой механической прочностью, коррозионной стойкостью и биосовместимостью этих материалов. Существует множество методов нанесения ГА и других кальций-фосфатных покрытий на металлические субстраты. Наиболее популярный и коммерчески принятый метод – плазменное напыление [1], достоинствами которого являются высокая скорость осаждения и возможность получения однородного покрытия. Недостатками метода являются механическая деструкция слоев при длительном использовании в организме, кроме того существует также сложность получения монофазных кристаллических покрытий с регулируемой пористостью.

Применяют также магнетронное распыление [2,3], импульсное лазерное напыление [4], золь-гель метод [5-7], электрохимическое осаждение [8-9] электрофорез [10]. Электрофоретические методы позволяют контролировать скорость осаждения и получать однородные покрытия с заданной толщиной [10, 11].

Для биоматериалов нового поколения, включающих в свой состав биоактивные органические компоненты (биополимеры, лекарственные средства) возможности существующих методов получения покрытий существенно ограничены. Новые

возможности открываются при использовании методов основанных на принципах биоминерализации, с управляемым зародышеобразованием и ростом неорганической фазы из водных растворов на структурированной органической матрице. Такие методы позволяют получить высококачественные тонкие покрытия с заданной толщиной и пористостью в меньшей зависимости от материала, на который оно наносится, обеспечивая стехиометрию состава даже в сверхтонких покрытиях [12].

В этом отношении перспективными являются биомиметические методы [13-15], в которых кальций-фосфатные покрытия образуются при погружении субстрата в пересыщенный относительно ионов кальция и фосфат-ионов раствор или физиологическую модельную жидкость.

В работах [16-20] был предложен метод получения покрытий ГА из водных растворов (thermal substrate method) на нагретых с помощью электрического тока титановых субстратах. Основным компонентом осадка, полученного этим методом при температурах 140–160 °С, был ГА. При меньших температурах, возможно было получить осадок с очень низкими интенсивностями пиков ГА [16]. Авторы работы исследовали также влияние параметров эксперимента: концентраций ионов, шероховатости поверхности, температуры, уровня рН на процессы осаждения гидроксилapatита [17, 19].

Целью нашей работы был подбор оптимальных условий синтеза гидроксилapatита, снижение температуры субстрата, при которой происходит осаждение ГА, поскольку в дальнейших исследованиях мы планируем внедрение в состав покрытий органических биомолекул (коллаген, хитозан), а также лекарственных средств для обеспечения биоактивности в интерфейсе покрытие ГА – костная ткань.

Исходя из этого, представляется необходимым разрешить следующие задачи:

- 1) исследование динамики кристаллизации покрытий во времени и подбор оптимального времени проведения эксперимента;
- 2) установление зависимости морфологии покрытий и их фазового состава от температуры субстрата;
- 3) исследование изменения элементного состава полученных покрытий и отношения Са/Р в зависимости от варьирования условий эксперимента.
- 4) управление стехиометрией, структурой и фазовым составом полученных покрытий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Покрытия были получены методом термодепозиции, основанном на осаждении кальций-фосфатов из водного раствора на нагретые металлические субстраты. В нашей работе мы усовершенствовали установку для получения покрытий методом термодепозиции [21], была добавлена система охлаждения для создания градиента температур между субстратом и маточным раствором, добавлен контрольный сосуд с термопарой, которая плотно прикреплена к субстрату для контроля температуры в ходе эксперимента. Кроме этого – перемешивание осуществляется в контрольном и экспериментальном сосудах, что обеспечивает одинаковые условия протекания эксперимента. Усовершенствованная установка для получения покрытий методом термодепозиции представлена на Рис. 1. Возникла необходимость подбора оптимальных условий получения покрытий ГА данным методом, так как анализ литературных данных показал, что исследованы только некоторые общие аспекты влияния рН, температуры, шероховатости поверхности и типа источника ионов.

С увеличением температуры субстрата растворимость ГА уменьшается. Отношение константы растворимости ГА (K_s , моль/л)⁹ к температуре (T , К) описано следующим уравнением [16, 22]:

$$\log K_s = \log [Ca^{2+}]^5 [PO_4^{3-}]^3 [OH^-] = - 8219,41/T - 1,6657 - 0,098215T \quad (1)$$

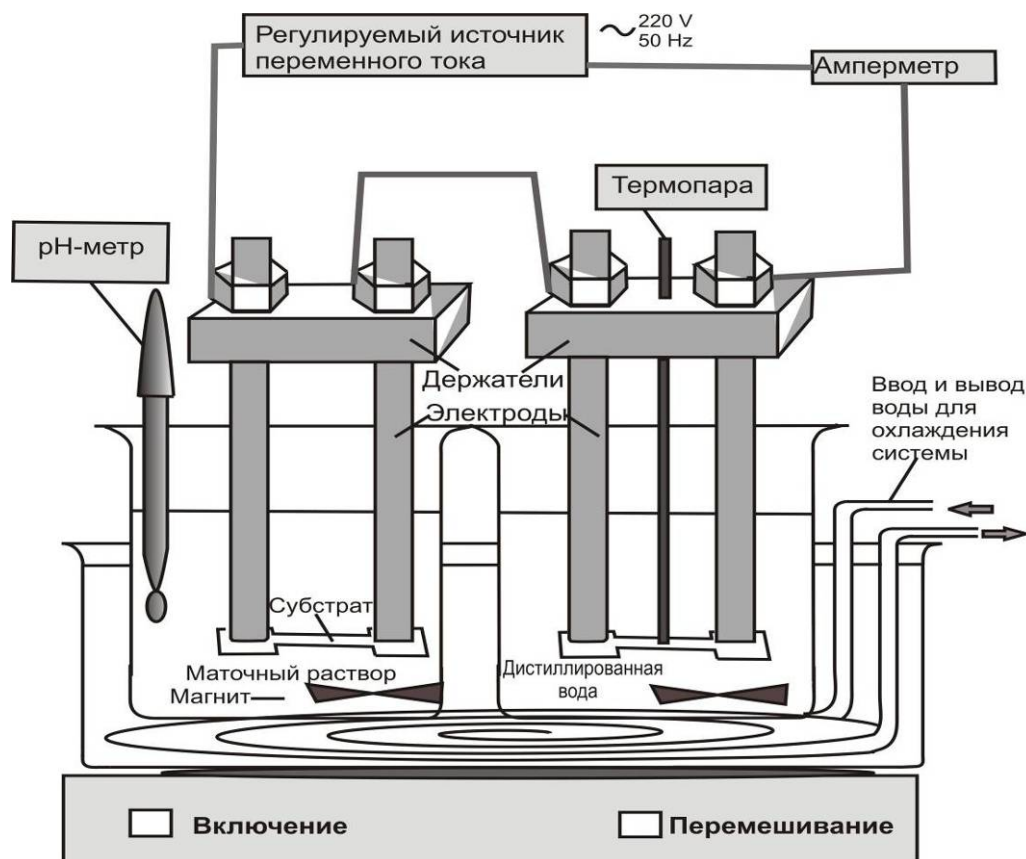


Рис. 1. Установка для получения покрытий методом термодепозиции.

Эксперимент проводили следующим образом: субстрат прикрепляли к медным электродам и опускали в раствор содержащий $CaCl_2$ (ч.д.а) и NaH_2PO_4 (ч.д.а), с молярным соотношением $Ca/P = 1,67$ и концентрациями 10 ммоль/л и 6 ммоль/л соответственно. С помощью переменного тока субстрат нагревали до определенной температуры (37-120°C), которую контролировали медь-константановой термопарой. Для повышения точности измерений температуры использовали контрольную емкость с дистиллированной водой, в которой термопара плотно прикреплялась к субстрату. В качестве субстратов использовали Ti6Al4V сплав (площадь субстрата 96 мм²), широко использующийся в ортопедии и стоматологии, в качестве материала для имплантатов. Два стакана с титановыми субстратами помещали в ёмкость, наполненную дистиллированной водой, которую охлаждали с помощью постоянно циркулирующей холодной воды. Для поддержания равномерного распределения температуры во всем объеме исходного раствора использовали равномерное перемешивание в каждом стакане с использованием магнитной мешалки.

Субстраты предварительно очищали, включая: 15 минутные ультразвуковые обработки в ацетоне, 96% этаноле и трёхкратную промывку в дистиллированной воде.

Маточный раствор помещали в химический стакан объемом 200 мл, погружали в него предварительно очищенный титановый субстрат. Регулировку и поддержание pH на уровне 6,5 осуществляли добавлением по каплям раствора NaOH.

Изменение морфологии и элементного состава поверхности полученных покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа РЭММА-102 (ОАО «СЭЛМГ», Сумы, Украина). Микрофотографии поверхности получены в режиме вторичных электронов (ВЭ), при ускоряющем напряжении 20 кВ. Элементный состав определяли с помощью рентгеновского спектрометра с дисперсией по энергиям. Весовые отношения Ca/P в каждой точке рассчитывались методом сравнения с внешним эталоном с применением ZAF-коррекции.

Рентгенографические исследования проводились на автоматизированном дифрактометре ДРОН 4-07 («Буревестник», Россия) в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием Cu K α излучения (длина волны $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, никелевый β -фильтр). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение – 30 кВ, ток трубки – 20 мА. Использовались следующие щели: на первичном пучке – 2 мм; на отраженном – 0,25 мм; Соллера – с расходимостью 2,5° на первичном и отраженном пучках. Регистрация велась в непрерывном режиме со скоростью 2 °/мин в диапазоне углов 2 θ от 20° до 60°. Все процедуры обработки экспериментальных данных были выполнены с помощью программного пакета поддержки эксперимента и обработки результатов DIFWIN-1 (ТОО «Эталон ПТЦ»).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость осаждения кальций-фосфатных покрытий, как следует из литературы [16-19, 22] зависит от температуры субстрата, pH, концентраций ионов в растворе и продолжительности нагрева субстрата. Резкое увеличение pH приводит к выпадению осадка не локально на субстрат, а во всем объеме раствора, поэтому уровень pH подбирали близкий к нейтральному, при котором выпадение осадка в растворе незначительно. Концентрации подбирали таким образом, чтобы при смешивании двух растворов NaH₂PO₄ (6 ммоль/л) и CaCl₂ (10 ммоль/л) не происходило выпадение осадка, в то же время соблюдалось соотношение Ca/P = 1,67.

Покрытия получали при различных температурах (37, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120°C), с целью выбора оптимального режима получения покрытия ГА. Общий вид субстрата с полученным покрытием представлен схематически на Рис. 2

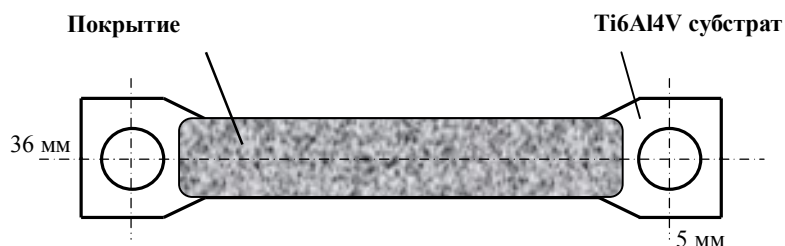


Рис. 2. Общий вид покрытия нанесённого методом термодепозиции на Ti6Al4V субстрат.

Результаты исследования фазового состава полученных покрытий показаны в Таблице 1 и на Рис. 3, 4.

Таблица 1. Характеристики полученных покрытий в зависимости от условий эксперимента

t субстрата	Время проведения эксперимента	pH маточного раствора	Фазовый состав покрытия	Ca/P ат. %	Ca/P вес. %	Масса полученного покрытия, г
37°C	2 часа	6,6	–	1,08	1,40	0,0005
45°C	2 часа	6,58	–	1,32	1,70	0,0075
50°C	2 часа 30 мин	6,55	–	1,49	1,92	0,0005
55°C	2 часа	6,54	–	1,58	2,04	0,0005
60°C	2 часа	6,6	–	1,63	2,10	0,0005
65°C	2 часа	6,54	–	1,70	2,19	0,0005
70°C	2 часа	6,5	–	1,65	2,13	0,0020
75°C	2 часа	6,6	Малое количество наноаморфного апатита	1,73	2,24	0,0030
80°C	2 часа	6,68	Малое количество наноаморфного апатита	1,84	2,38	0,0030
85°C	2 часа 35 мин	6,6	Слабо выражена фаза апатита	1,50	1,94	0,0030
90°C	2 часа 20 мин	6,6	Слабо выражена фаза апатита	1,68	2,17	0,0030
95°C	2 часа	6,6	Слабо выражена фаза апатита	1,76	2,27	0,0045
100°C	2 часа	6,5	Ярко выражена фаза апатита	1,92	2,48	0,0035
105°C	3 часа	6,5	Ярко выражена фаза апатита	1,70	2,19	0,0250
110°C	2 часа	6,6	Выражена фаза апатита	1,68	2,17	0,0180
115°C	2 часа	6,5	Слабо выражена фаза апатита	1,70	2,19	0,0250
120°C	2 часа	6,5	Слабо выражена фаза апатита	1,80	2,33	0,0340

Как видно из данных Таблицы 1., покрытия в которых ярко выражена фаза апатита можно получить при температуре 100-110°C и pH не ниже 6,5.

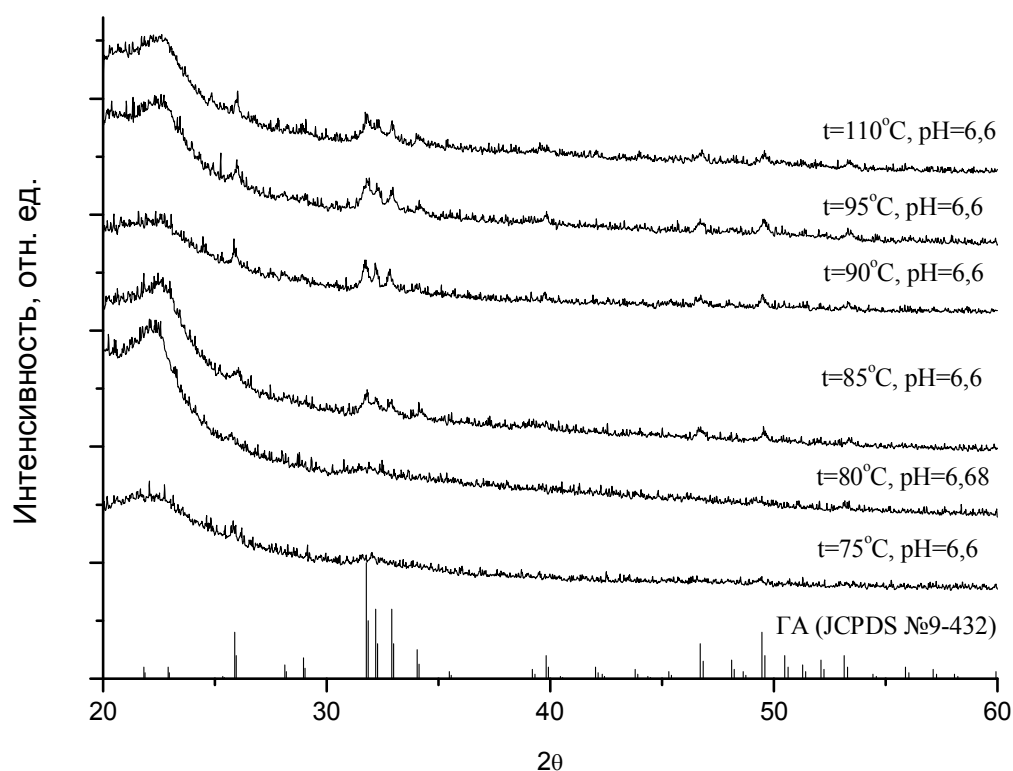


Рис. 3. Характерные кривые рентгеновской дифракции для образцов полученных при температурах от 75°C до 110°C при $\text{pH} = 6,5 - 6,68$.

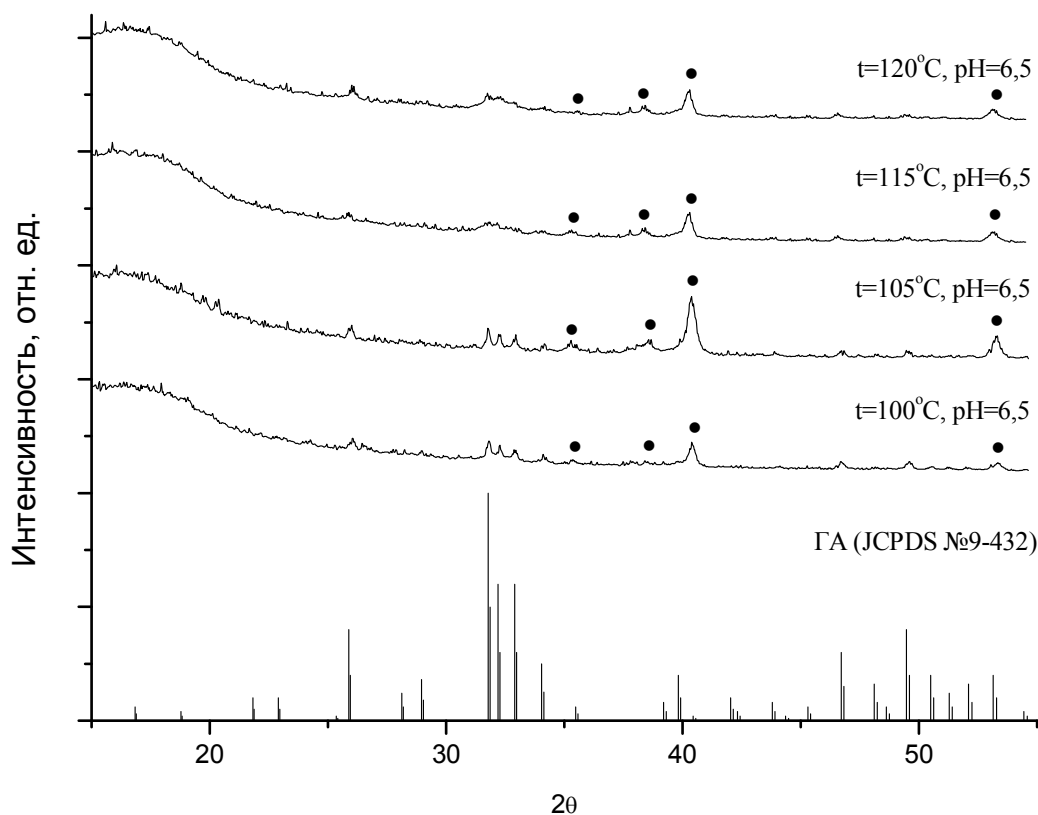
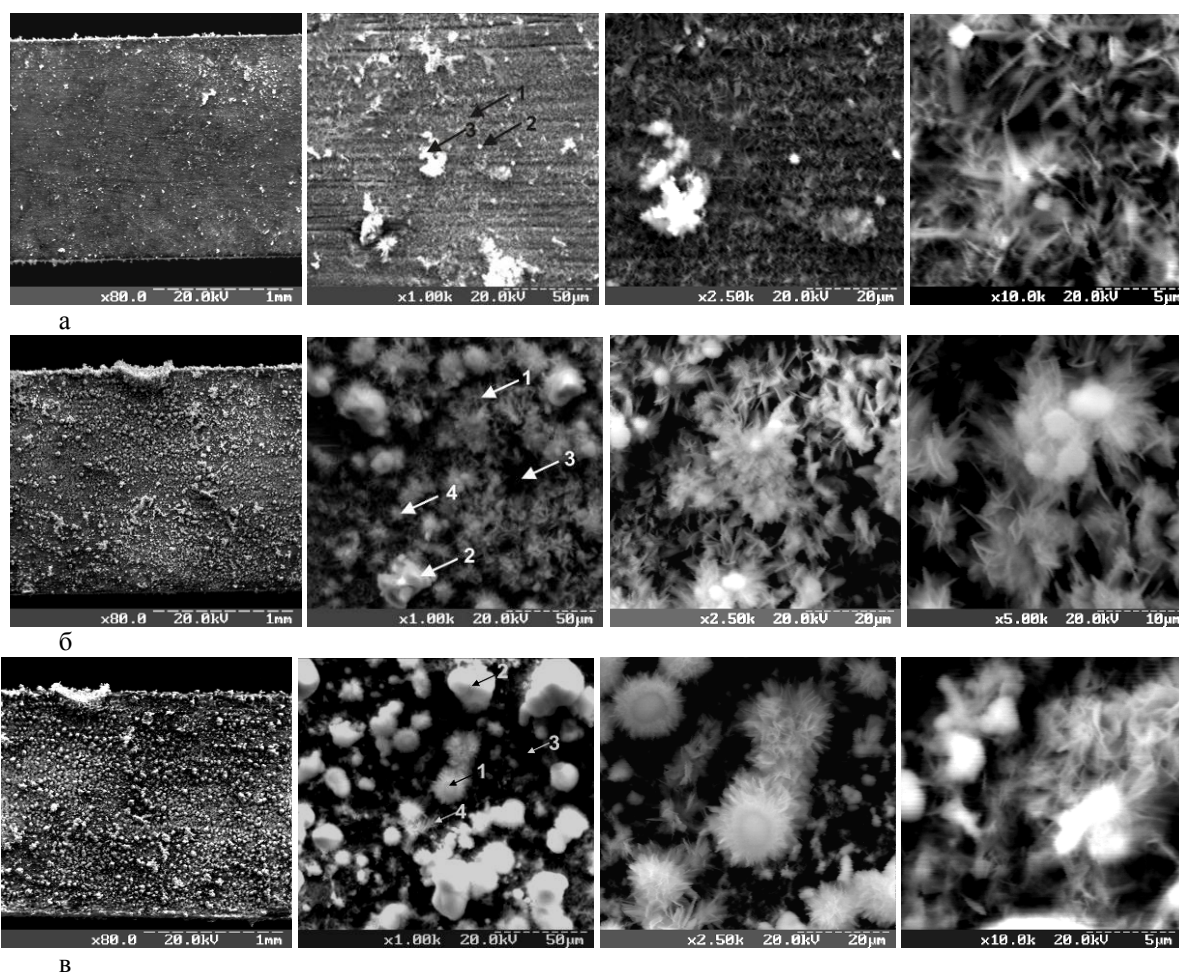


Рис. 4. Характерные кривые рентгеновской дифракции для образцов полученных при температурах от 100°C до 120°C , $\text{pH} = 6,5$. Кривые сняты с образцов находящихся на титановых подложках. На дифрактограммах видны пики титана (JCPDS №44-1294), обозначены значком - •

Для покрытий полученных при температурах 75 и 80°C при $\text{pH} \approx 6,68$ фазовый состав представлен наноаморфным апатитом. Заметны пики низкой интенсивности. В покрытиях полученных при температурах от 85 до 120°C и $\text{pH} = 6,5 - 6,6$ основной фазой является ГА (JCPDS № 9-0432). Другие фазы отсутствуют. С увеличением температуры возрастает кристалличность ГА, соответственно увеличиваются интенсивности пиков. При температурах 115 - 120°C покрытие имеет крупно пористую низкокристаллическую структуру, так как в результате кипения жидкости с поверхности субстрата отрываются пузырьки, создавая в покрытии крупные поры. При проведении фазового анализа кривые рентгеновской дифракции снимали непосредственно с покрытия, находящегося на поверхности титанового субстрата (Рис.4). При температурах 115°C и 120°C линии рентгеновской дифракции от кристаллической решётки титановой ложки имеют меньшую интенсивность, что объясняется их поглощением в более толстых слоях покрытий апатита.

Для выбора оптимального времени получения покрытий был проведён ряд экспериментов, в которых исследовали динамику кристаллизации покрытий во времени (через каждые 10 минут). Температура субстрата, исходя из полученных результатов, была выбрана 105-110°C, $\text{pH} = 6,5$. Результаты исследования изменения морфологии покрытий во времени методом растровой электронной микроскопии показаны на Рис. 5. После каждых 10 минут эксперимента субстрат снимали, промывали в дистиллированной воде, сушили при $t = 105^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу (10 мин.).



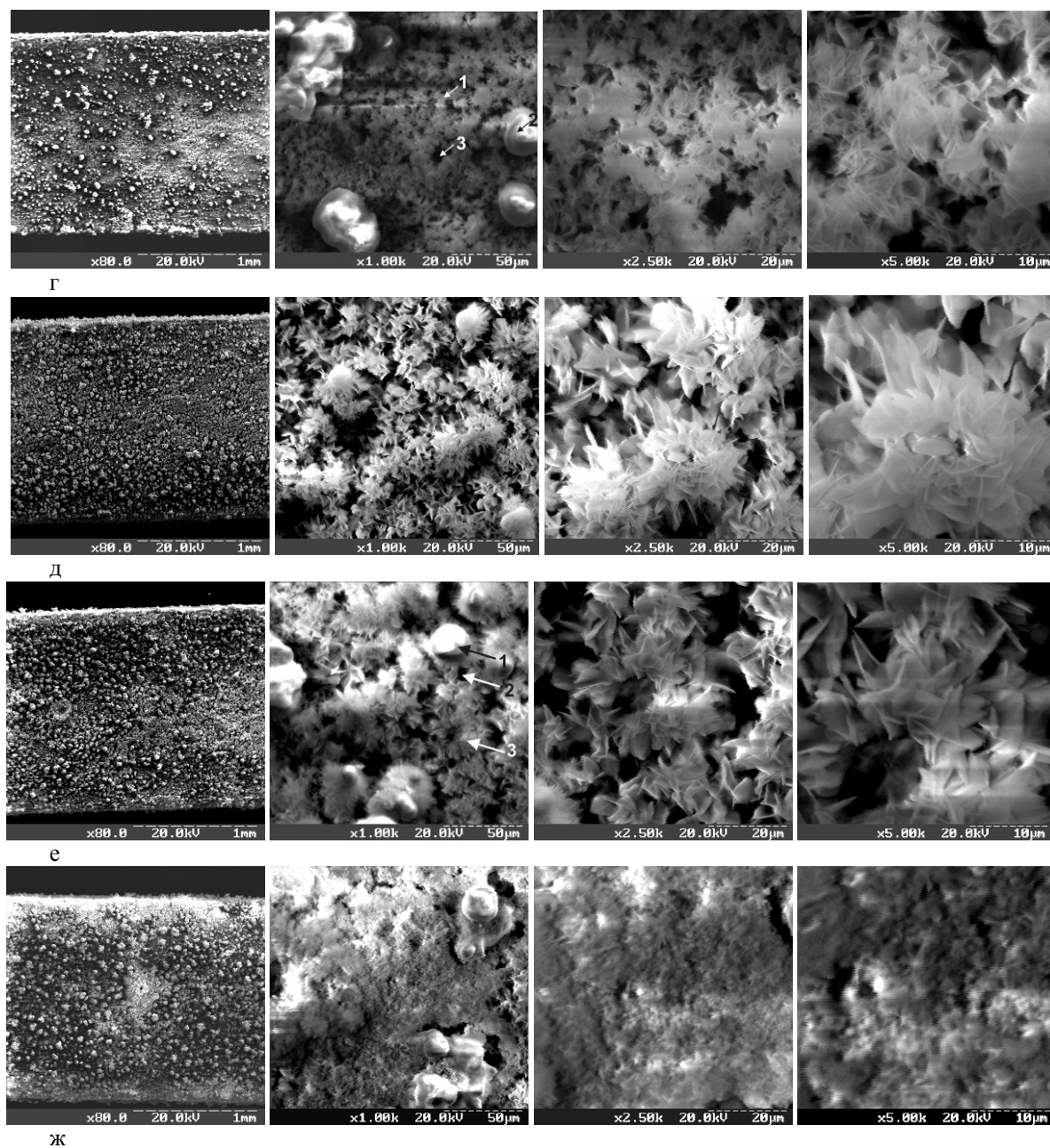


Рис. 5. Морфология покрытий полученных в течении 70 минут осаждения (а – после 10 мин., б – после 20 мин., в – после 30 мин., г – после 40 мин., д – после 50 мин., е – после 60 мин., ж – после 70 мин.)

Из полученных данных, видно, что начало кристаллизации, наблюдается на субстрате уже после 10 минут эксперимента (Рис.5 а). Однако, в этом случае покрытие в виде островков, видна подложка, что подтверждается результатами энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (Рис. 6 а).

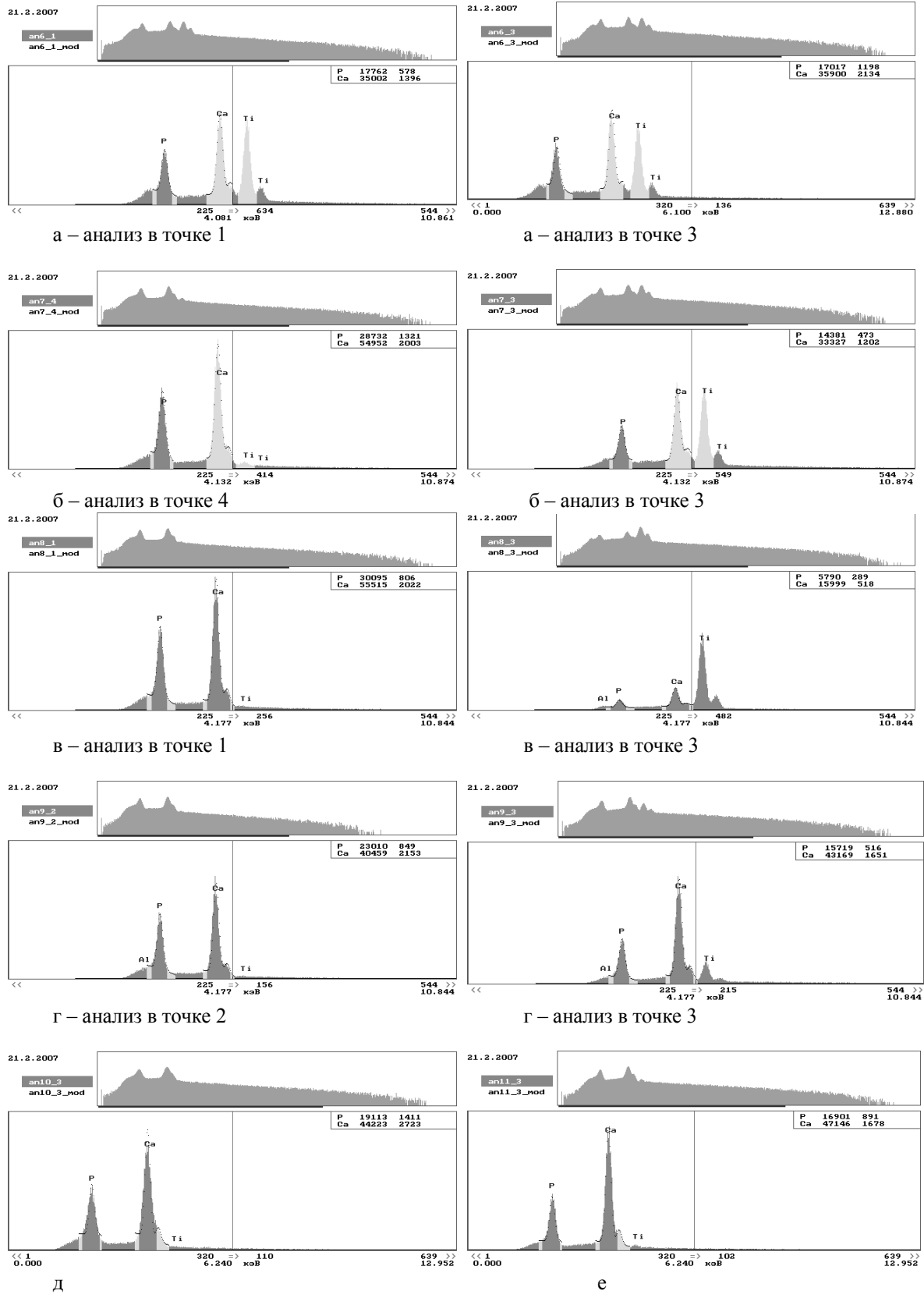


Рис. 6. Энергодисперсионные рентгеновские спектры кальций-фосфатных покрытий на Ti6Al4V субстратах, полученных методом термодепозиции через каждые 10 мин. осаждения: а – через 10, б – через 20, в – через 30, г – через 40, д – через 50, е – через 60.

После 20, 30 и 40 мин покрытие не равномерное, есть участки покрытые кальций-фосфатами, а есть участки с незначительной толщиной покрытия и не покрытые, что показано на Рис. 5 (б, в, г). Данные энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа подтверждают то, что в некоторых точках виден материал субстрата (Рис. 6 б, в, г) На рис. 5 (микрофотографии с 1000 кратным увеличением) показаны точки в которых проводили энергодисперсионный спектральный анализ. В этих же точках измерено отношение Ca/P в полученных покрытиях. Результаты приведены в табл.2.

Таблица 2. Отношение Ca/P в покрытиях полученных методом термодепозиции при температуре 105-110°C, pH = 6,5 через каждые 10 минут осаждения.

Состав маточного раствора	Продолж. эксперимента, мин	Ca/P ат. %			Ca/P вес. %			Масса полученного покрытия, г
		т. 1	т. 2	т. 3	т. 1	т. 2	т. 3	
Раствор с конц. 10 ммоль/л CaCl ₂ и 6 ммоль/л NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O	10	1,6	1,68	1,75	2,08	2,18	2,27	0,0010
	20	1,62	1,63	1,91	2,10	2,14	2,47	0,0035
	30	1,60	1,67	1,96	2,07	2,17	2,53	0,0075
	40	1,66	1,49	2,29	2,14	1,92	2,97	0,0115
	50	1,67	2,13	1,94	2,16	2,76	2,52	0,0150
	60	1,70	1,86	1,7	2,22	2,41	2,22	0,0185
	70	1,77	1,67	1,68	2,29	2,17	2,17	0,0200

Как видно из данных таблицы 2, в некоторых точках (в основном затемнённые участки) на Рис. 5 наблюдается избыток кальция, особенно там где наименьшая толщина покрытия. Этому можно дать как физическое, так и инструментальное объяснение. Возможно, есть кальций, который не вошёл в структуру кристалла, а абсорбирован на поверхности покрытия. За счёт этого в некоторых точках происходит сдвиг отношения Ca/P в сторону избытка кальция. Другое объяснение появления избытка кальция связано с исследованием морфологии покрытия с помощью растровой электронной микроскопии. На некоторых участках покрытия образуется контаминационная углеродная плёнка, поглощающая рентгеновское излучение. Менее жёсткое рентгеновское излучение фосфора поглощается в большей степени контаминационной плёнкой и самим образцом, соответственно происходит ослабление линии фосфора. Вследствие этого происходит сдвиг в сторону избытка кальция.

После 60 минут осаждения, не наблюдается значительного прироста массы, по сравнению с интервалом времени с 10 до 60 мин. Отсюда можно сделать вывод, что продолжительность эксперимента 60 минут является достаточной, для получения однородного покрытия (рис. 5 е), которое полностью покрывает поверхность субстрата (Рис. 6 е). После 50 минут измеренное отношение Ca/P соответствует такому для гидроксилapatита 1,67 ат. %. Морфология покрытия после 50 минут также изменяется мало, что позволяет сделать вывод, что для формирования покрытия с развитой поверхностью и необходимым соотношением Ca/P достаточным является время 60 минут [23].

Исследование динамики кристаллизации ГА во времени при осаждении методом термодепозиции до нас не было проведено. Результаты изучения морфологии и элементного состава покрытия показали, что оптимальным временем для получения данным методом покрытия является 60 минут (при температурах от 100°C). Снижение температуры субстрата приведёт к соответствующему увеличению времени осаждения покрытия.

ВЫВОДЫ

Метод термодепозиции позволяет получить покрытия на основе гидроксилapatита за достаточно короткое время (60 мин при температуре 105°C). Исследование динамики кристаллизации покрытия во времени позволили проследить изменение морфологии получаемого покрытия, что даёт возможность управления стехиометрией, структурой и фазовым составом полученных покрытий, учитывая все факторы, влияющие на осаждение гидроксилapatита.

Согласно исследованиям морфологии поверхности, фазового и элементного состава покрытий показано, что при температуре 100 - 105°C возможно получение покрытий с достаточно развитой поверхностью, фазовый состав которых отвечает ГА. Получение покрытий, основным компонентом которых является ГА возможно и при более низких температурах. Так при температуре 75-80°C получали покрытия на основе наноморфного апатита. Снижение температуры субстрата в процессе осаждения позволит ввести в состав покрытий органические биомолекулы (коллаген, хитозан), а также лекарственные препараты, внедрение которых в материал покрывающий имплантат позволит обеспечить антибактериальные свойства и биоактивность полученных покрытий в интерфейсе покрытие ГА – костная ткань.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность за участие в обсуждении результатов докт. с.-х. наук Чиванову Вадиму Дмитриевичу и канд. физ-мат. наук Бугаю Александру Николаевичу ИПФ НАН Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalita V.I. Fizika i himiya formirovaniya bioinertnyh i bioaktivnyh poverhnostey na implantantah. Obzor.// Fizika i himiya obrabotki materialov. – 2000, N5, P.28 – 45.
2. V.F. Pichugin, R.A. Surmenev, E.V. Shesterikov at al. The preparation of calciumphosphate coatings on titanium and nickel–titanium by rf-magnetron-sputtered deposition: Composition, structure and micromechanical properties // Surface & Coatings Technology 202 (2008) 3913–3920.
3. A.R. Boyd, H. Duffy, R. McCann, B.J. Meenan Sputter deposition of calcium phosphate/titanium dioxide hybrid thin films // Materials Science and Engineering C 28 (2008) 228–236.
4. G.P. Dinda, J. Shin, J. Mazumder Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films on Ti–6Al–4V: Effect of heat treatment on structure and properties // Acta Biomaterialia 5 (2009) 1821–1830.
5. W. Weng, S. Zhang, K. Cheng, H. Qu, P. Du, Ge Shen, J. Yuan, G. Han Sol–gel preparation of bioactive apatite films // Surface and Coatings Technology 167 (2003) 292–296.
6. U. Vijayalakshmi, S. Rajeswari Preparation and Characterization of Microcrystalline Hydroxyapatite Using Sol Gel Method // Trends Biomater. Artif. Organs, Vol 19 (2), (2006) 57–62
7. Kim HW, Knowles JC, Salih V, Kim HE. Hydroxyapatite and fluor-hydroxyapatite layered film on titanium processed by a sol-gel route for hard-tissue implants.// J. Biomed. Mater. Res. B Appl Biomater. 2004 Oct 15; 71 (1), pp. 66–76.
8. M. Manso, C. Jiménez, C. Morant, P. Herrero, J.M. Martínez-Duart Electrodeposition of hydroxyapatite coatingd in basic conditions // Biomaterials 21 (2000) 1755 – 1761.
9. Szu-Hao Wang, Wei-Jen Shih, Wang-Long Li, Min-Hsiung Hon, Moo-Chin Wanga Morphology of calcium phosphate coatings deposited on a Ti–6Al–4V substrate by an electrolytic method under 80 Torr // Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 3287–3292.
10. Ducheyne P. and Radin S., Heughebaert M., Heughebaert J. C. Calcium phosphate ceramic coatings on porous titanium: effect of structure and composition on electrophoretic deposition, vacuum sintering and in vitro dissolution / Biomaterials, Volume 11, Issue 4, May 1990, p. 244–254.
11. Sukhodub L.F., Moseke C., Brik A.B., Boeling O., Sulkio-Cleff B. Properties of Hydroxylapatite Coating for Biological Implants Deduced from Complementary Instrumental Methods // Mineralogical Journal, 2001, v.23, No 5/6, p.65–74.

12. Kryzhanovskaya A.S., Savin Yu.N., Tolmachev A.V. Nizkotemperaturnyj biomimeticheskiy rost polikristallicheskih pokrytiy gidroksiapatita kal'tsiya na titanovyh podlozhkah // *Dopovidi Natsional'noi akademii nauk Ukraïni*, 2003, N12. – P. 84–89.
13. Wen H.B., de Wijn J.R., Cui F.Z., de Groot K.: Preparation of calcium phosphate coatings on titanium implant materials by simple chemistry, *J. Biomed. Mater. Res.*, 41, 227-236, 1998.
14. T.V. Thamaraiselvi, K. Prabakaran and S. Rajeswari Synthesis of Hydroxyapatite that Mimic Bone Minerology // *Trends Biomater. Artif. Organs*, Vol 19 (2), (2006), pp 81-83.
15. Wojciech L. Suchanek, Pavel Shuk, Kullaiyah Byrappa, Richard E. Riman, Kevor S. TenHuisen, Victor F. Jana Mechanochemical–hydrothermal synthesis of carbonated apatite powders at room temperature // *Biomaterials* 23 (2002) 699–710.
16. Kuroda K., Ichino R., Okido M., Takai O. Hydroxyapatite coating on titanium by thermal substrate method in aqueous solution. // *J. Biomed Mater Res.* – 2002 – Vol. 59 (2) – P. 390–397.
17. Kuroda K., Ichino R., Okido M., Tokai O. Effect of ion concentration and pH on hydroxyapatite deposition from aqueous solution onto titanium by the thermal substrate method // *J. Biomed. Mat. Res.* – 2002. – Vol. 61(3). – P. 354–359.
18. Kuroda K., Nakamoto S., Ichino R., Okido M., Pilliar R.M. Hydroxyapatite coatings on a 3D porous surface using thermal substrate method // *Materials Transactions.* – 2005. – Vol. 46 (7). – P. 1633-1635.
19. Okido M., Kuroda K., Ichino R. Formation of calcium phosphate film on Ti substrate in aqueous solutions in the control of temperature and ion activity // *Materials Science Forum.* - 2003. - 426-432 (4). - P. 3457-3462.
20. Kuroda, K., Miyashita, Y., Ichino, R., Okido, M., Takai, O. Preparation of calcium phosphate coatings on titanium using the thermal substrate method and their in vitro evaluation // *Materials Transactions.* - 2002. - 43 (12). - P. 3015-3019.
21. L.B. Sukhodub, C. Moseke, L.F. Sukhodub, V.V. Pilipenko, B. Sulikio-Cleff Improved thermal substrate method with cooling system for hydroxyapatite coatings on titanium substrates // *Annual Report, Institut für Kernphysik, Westfälische Wilhelmsuniversität Münster*, 2002/2003, P. 86 – 88.
22. Elliot J.C., *Structures and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo-1994.
23. A.A. Gudakova, P.A. Pavlenko, L.F. Suhodub «Issledovanie dinamiki kristallizatsii kal'tsiy-fosfatnyh pokrytiy metodom rastrovoy elektronnoy mikroskopii» XXII Rossiyskaya konferentsiya po elektronnoy mikroskopii EM 2008, Chernogolovka, 2008. – P. 163.
24. A.A. Gudakova, P.A. Pavlenko, L.F. Suhodub Issledovanie morfologii Ca - P pokrytiy dlya implantov poluchenyh metodom termicheskogo osazhdeniya v vodnom rastvore na Ti6Al4V substratah. // *Tezisy Tret'ey vseukrainskoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii studentov, aspirantov i molodyh uchenykh «Aktual'nye voprosy teoreticheskoy i prikladnoy fiziki i biofiziki» «Fizika. Biofizika – 2007»*. Sevastopol', 2007. – P. 121-124.