

УДК 621.793.182 : 546.57 : 544.722.23

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-53-61

Влияние состава и шероховатости поверхности покрытий TiCaPCON–Ag на кинетику выхода серебра в физиологический раствор

© 2015 г. **И.В. Сухорукова, А.Н. Шевейко, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Д.В. Штанский**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 25.03.15 г., доработана и подписана в печать 05.05.15 г.***Сухорукова И.В.** – инженер научно-исследовательской лаборатории «Неорганические наноматериалы» МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-44-47. E-mail: irina_bttn@mail.ru.**Шевейко А.Н.** – науч. сотрудник Научно-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: sheveyko@mail.ru.**Кирюханцев-Корнеев Ф.В.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС. Тел.: (495) 638-46-59. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.**Штанский Д.В.** – докт. физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник НУЦ СВС, профессор кафедры ПМиФП МИСиС. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

Методом магнетронного распыления получены покрытия TiCaPCON–Ag с содержанием серебра 1,0 и 2,5 ат.%. Для их нанесения были использованы два типа подложек с различной шероховатостью: полированный титан (среднее значение шероховатости $R_a = 20$ нм) и поверхность, модифицированная импульсной электроискровой обработкой ($R_a = 8$ мкм). Структурные исследования показали, что введение в состав покрытий серебра приводит к формированию на их поверхности наночастиц размером 5–10 нм. Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой изучена кинетика выхода серебра из покрытий в физиологический раствор. Показано, что за счет изменения шероховатости поверхности подложки и содержания серебра в покрытии можно контролировать и регулировать выход ионов серебра в биологическую среду.

Ключевые слова: магнетронное распыление, покрытия, структура, шероховатость поверхности, выход ионов серебра, электрохимические исследования.

Для цитирования: Сухорукова И.В., Шевейко А.Н., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В. Влияние состава и шероховатости поверхности покрытий TiCaPCON–Ag на кинетику выхода серебра в физиологический раствор // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 53–61. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-53-61.

Sukhorukova I.V., Sheveyko A.N., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Shtansky D.V.

Influence of the Composition and Surface Roughness of TiCaPCON–Ag Coatings on the Escape Kinetics of Silver into a Physiological Solution

Coatings TiCaPCON–Ag with the silver content of 1,0 and 2,5 at.% were obtained by magnetron sputtering. Two types of substrates with different roughness were used for their deposition, notably, polished titanium (average roughness $R_a = 20$ nm) and the surface modified by pulsed electric-spark treatment ($R_a = 8$ μm). Structural studies showed that the introduction of silver into the composition of coatings leads to the formation of nanoparticles 5–10 nm in size on their surface. The yield kinetics of silver from coatings into the physiological solution is investigated by mass spectrometry with inductively coupled plasma. It is shown that the yield of silver ions into the biological medium can be controlled due to varying the substrate surface roughness.

Keywords: magnetron sputtering, coatings, structure, surface roughness, yield of silver ions, electrochemical studies.

Citation: Sukhorukova I.V., Sheveyko A.N., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Shtansky D.V. Vliyanie sostava i sherokhovatosti poverkhnosti pokrytii TiCaPCON–Ag na kinetiku vykhoda serebra v fiziologicheskii rastvor. Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt. 2015. No. 3. P. 53–61. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-53-61.

Введение

Возникновение инфекции при установке имплантатов остается серьезной проблемой современной медицины. В результате колонизации бактерий и грибковых микроорганизмов на по-

верхности имплантата образуется адгезивная биопленка, которую трудно удалить традиционными способами лекарственной терапии с использованием антибиотиков [1]. Одним из эффективных

способов решения данной проблемы является применение антибактериальных покрытий, которые уменьшают риск микробного заражения, сохраняя поверхность имплантата биоактивной и биосовместимой [2].

В настоящее время серебро является одной из наиболее известных функциональных добавок, используемых для придания антибактериальных свойств как объемным материалам, так и покрытиям. Его бактерицидное действие связано с выходом ионов серебра в биологическую среду и их адсорбцией на поверхности бактерий, что приводит к повреждению клеточной мембраны или изменению функции ферментов [3].

При разработке антибактериальных покрытий необходимо стремиться к тому, чтобы концентрация антибактериального элемента была достаточной для подавления роста колоний бактерий, но в то же время оставалась минимальной во избежание проявления цитотоксичности. Известно, что антибактериальная активность серебросодержащих материалов определяется количеством ионов Ag^+ , способных выходить с поверхности материала [4]. В ходе многочисленных исследований было установлено, что минимальная концентрация ионов серебра для получения антибактериального эффекта составляет 0,1 мкг/л (10^{-8} %), а при достижении 10 мкг/л (10^{-3} %) уже проявляется токсичность [3–5].

Отметим, что, как правило, не наблюдается прямой зависимости между скоростью выхода Ag в раствор и его содержанием в исходном материале. Например, концентрация Ag в растворе отличалась более чем на 2 порядка и составляла 55,0 и 0,16 мкг/л при относительно одинаковом (1,0 ат.% [6] и 1,63 ат.% [7]) содержании серебра в покрытии TiO_2 . В то же время при испытаниях покрытий на основе гидроксилпатита (ГАП), содержащих 3 и 5 мас.% Ag , максимальная концентрация серебра через 7 дней наблюдений была одинаковой и составляла 0,2 мкг/л [8, 9]. Стоит отметить, что кинетика выхода серебра в биологическую среду зависит от мно-

гих факторов, прежде всего от его концентрации, химического состояния и удельной поверхности материала. В частности, наночастицы серебра могут сами по себе обладать антибактериальной активностью [10].

Целью данной работы являлось изучение влияния шероховатости поверхности и содержания серебра в покрытии $TiCaPCON-Ag$ на кинетику выхода антибактериального компонента в физиологический раствор.

Методика проведения экспериментов

В работе использовались два типа подложек из титана марки ВТ1-0: гладкий полированный (среднее значение шероховатости поверхности $R_a = 20$ нм) и поверхностно-модифицированный титан. Модифицирование осуществлялось методом импульсной электроискровой обработки (ИЭО), что позволило увеличить значение R_a до 8 мкм. ИЭО была проведена на установке Allier-303 с помощью литого титанового электрода по следующему режиму: длительность импульса 80 мкс, частота 800 Гц, амплитудное значение тока 150 А.

Для получения покрытий $TiCaPCON-Ag$ применялась установка магнетронного распыления, схема которой представлена на рис. 1. Очистка по-

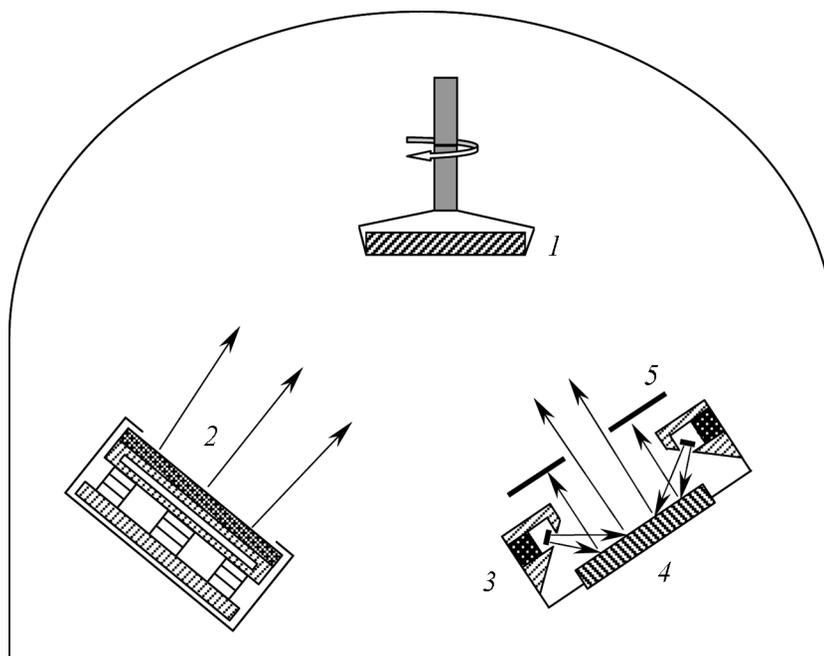


Рис. 1. Экспериментальная схема получения покрытий
 1 – держатель образцов; 2 – СВС-мишень состава $TiC + Ca_3(PO_4)_2$;
 3 – ионный источник; 4 – Ag -мишень; 5 – диафрагма

верхности подложек перед началом осаждения покрытия осуществлялась пучком ионов аргона с применением ионного источника шелевого типа в течение 10 мин при энергии ионов аргона 2 кэВ и плотности ионного тока на подложках 5 мА/см². В качестве основной распыляемой мишени использовали мишень состава TiC—10%Ca₃(PO₄)₂, полученную методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [11]. Ток магнетрона составлял 2А.

Введение в покрытие серебра осуществляли путем ионного распыления литой Ag-мишени с помощью дополнительного ионного источника. Для ограничения потока серебра были использованы калиброванные диафрагмы на выходной апертуре источника, обрезающие часть потока. Этот прием позволил снизить содержание Ag в покрытии до единиц атомных процентов. Ток ионного источника составлял 50 мА. Концентрацию серебра в покрытии варьировали за счет изменения напряжения от 1,5 до 2,0 кВ, что соответствовало 1,0 и 2,5 ат.% Ag.

Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата Voltalab PST050 («Radiometr Analytical»). Использовалась термостатированная электрохимическая ячейка, оснащенная хлоридсеребряным электродом сравнения и вспомогательным Pt-электродом. Измерения проводили в 0,9 %-ном растворе NaCl при температуре 37±0,1 °С. В качестве образцов использовали титановые диски диаметром 15 мм и толщиной 3 мм с нанесенным на одну сторону покрытием TiCaPCON—Ag. Остальные поверхности образца были изолированы покрытием TiCaPCON, не содержащим серебра.

На первом этапе измеряли потенциал свободной коррозии (ПСК) в течение 30 мин. Установившийся ПСК использовали в дальнейшем как базовую точку при потенциодинамических исследованиях. Все потенциалы были пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода сравнения. Далее проводили съемку поляризационных зависимостей тока от потенциала $I(E)$ в диапазоне от значения E на 100 мВ отрицательнее ПСК до E на 2,5 В положительнее ПСК. Скорость изменения потенциала составляла 1 мВ/с.

Для исследования кинетики выхода бактерицидного компонента в физиологический раст-

вор (ФР), титановые образцы размером 15×15 мм с нанесенными на одну сторону покрытиями TiCaPCON—Ag погружали в 0,9 %-ный раствор NaCl при комнатной температуре. Начальный объем раствора составлял 40 мл. Через определенные промежутки времени (1, 3, 5 и 7 сут) из общего объема раствора отбирали пробы по 1,5 мл и анализировали на предмет присутствия ионов серебра методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на установке X-Series II.

Распределение серебра по толщине покрытия изучали методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на спектрометре Profiler 2 («Horiba Jobin Yvon»). Структуру и элементный состав покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-7600F (JEOL). Топографию поверхности изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке NTEGRA Spectra (NT-MDT), а величины средней шероховатости поверхности определяли с использованием оптического профилометра Veeco Wyko NT1100.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты ранее проведенных структурных исследований покрытий TiCaPCON без добавок серебра показали, что они имеют нанокomпозиционную структуру, в которой кристаллиты кубической фазы состава Ti(C,N) со структурой B1 типа NaCl размером менее 25 нм внедрены в аморфную матрицу, образованную Ca, P и O [12].

На рис. 2 представлены изображения поверхности покрытий TiCaPCON—Ag с различным содержанием серебра, осажденных на гладкую и шероховатую (модифицированную методом ИЭО) поверхность. Среднее значение шероховатости поверхности покрытия, нанесенного на полированный титан (рис. 2, а), составляет $R_a = 20$ нм. В процессе ИЭО титановым электродом на обработанной поверхности образуются многочисленные эрозионные лунки (рис. 2, б). Последующее нанесение покрытия TiCaPCON—Ag толщиной несколько микрометров не изменяет исходную

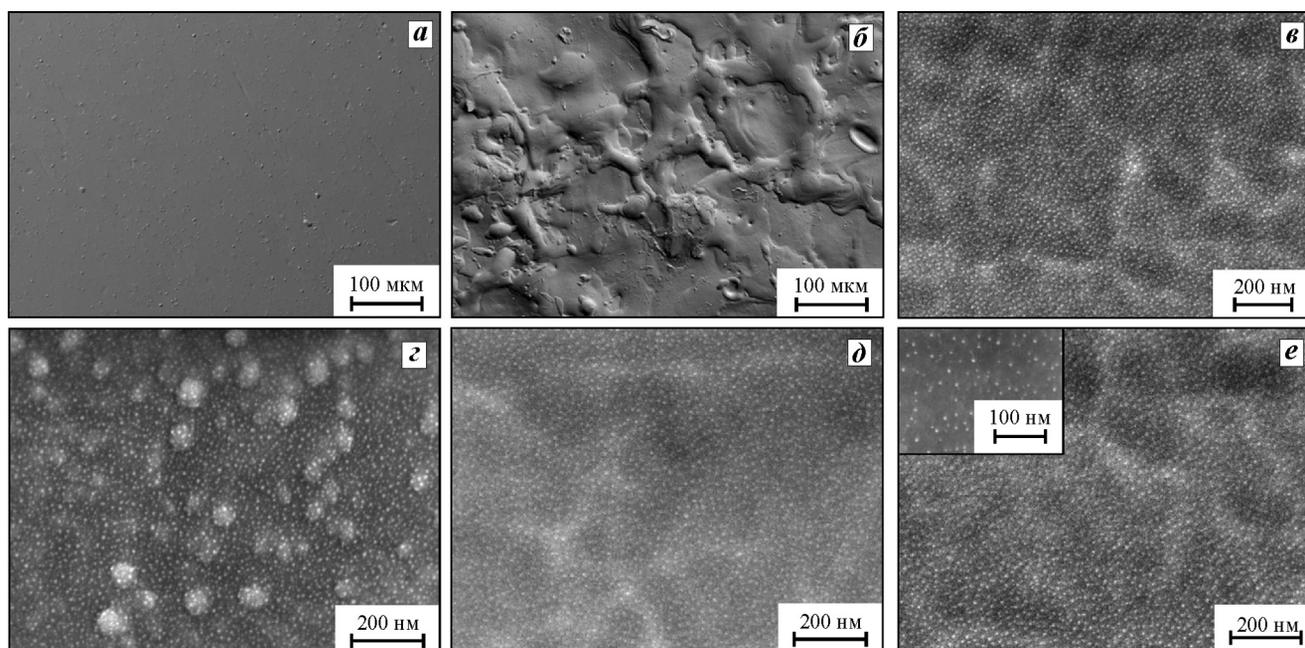


Рис. 2. СЭМ-изображения структуры поверхности покрытий TiCaPCON–Ag с содержанием серебра 1 ат.%, (а, б, в, д) и 2,5 ат.%, (з, е), осажденных на гладкую (а, в, з) и ИЭО-модифицированную (б, д, е) подложки

топографию поверхности. Среднее значение шероховатости после ИЭО составляет $R_a = 8$ мкм, что на 2 порядка больше, чем в случае полированной поверхности. Анализ площади поверхности, проведенный с помощью программного обеспечения, установленного на оптическом профилометре, показал, что она возросла в 2,1 раза.

Из рис. 2 также видно, что независимо от содержания серебра и типа подложки на поверхности покрытий формируются наночастицы серебра, размер которых не превышает 10 нм (см. вставку на рис 2, е). Как было показано нами ранее [13], расстояние между ними определяется в основном температурой поверхности в ходе осаждения покрытия, а размер частиц — содержанием серебра в осаждающемся потоке.

На рис. 3 показаны изображения поверхности покрытий, полученные методом АСМ. Топография поверхности с малых участков размером 5×5 мкм определяется главным образом величиной наночастиц серебра. Для образцов покрытий, осажденных на полированный титан, значения $R_a = 6 \div 9$ нм, что примерно в 2 раза меньше, чем шероховатость, определенная методом оптической профилометрии с участка $0,9 \times 1,2$ мм. По мере увеличения содержания серебра в покрытии размер частиц возрастает (см. рис. 3).

Методом ОЭСТР было изучено распределение Ag по толщине покрытий (рис. 4). На спектрах наблюдается узкий концентрационный пик серебра, связанный с присутствием наночастиц Ag на поверхности покрытий, что подтверждается результатами СЭМ (см. рис. 2). Далее содержание серебра резко снижается и сохраняется примерно на одном уровне до границы с подложкой, где наблюдается небольшой его подъем. Такое распределение серебра объясняется диффузионным перераспределением в процессе осаждения покрытия и не влияет на выход Ag с поверхности. Среднее содержание серебра в исследуемых покрытиях без учета поверхностных наночастиц составляет 1,0 и 2,5 ат.%,

На рис. 5 представлена кинетика выхода ионов Ag^+ с поверхности образцов в физиологический раствор. Для покрытий TiCaPCON–Ag, нанесенных на полированный титан, количество вышедших в ФР ионов слабо зависело от исходной концентрации серебра (кр. 1 и 2). Так, в течение 3 дней выдержки средняя скорость выхода ионов Ag^+ составила 15 и 20 мкг/(л·сут) для покрытий с содержанием 1,0 и 2,5 ат.% Ag соответственно. Отличия в концентрациях серебра стали заметны на 5-й день, однако на 7-е сутки его содержания в ФР для обоих образцов совпадали. Отметим, что

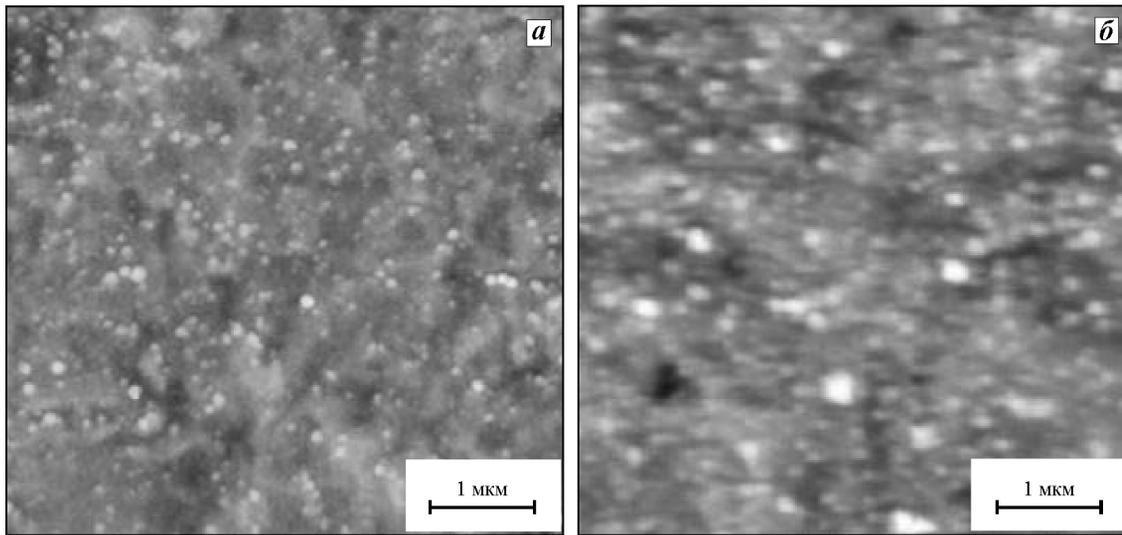


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности покрытий, нанесенных на полированную подложку. Содержание серебра в покрытии 1,0 ат.% (а) и 2,5 ат.% (б)

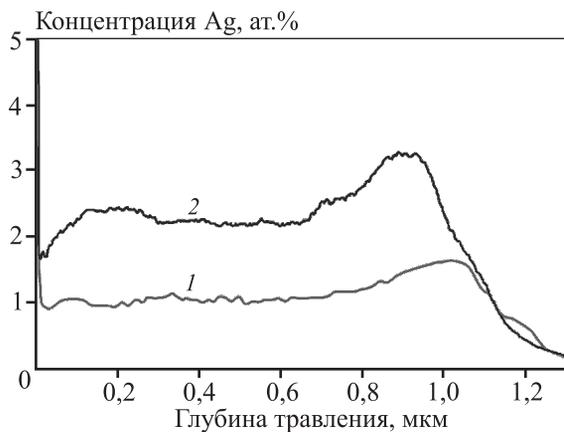


Рис. 4. Профили распределения серебра по глубине покрытий TiCaPCON–Ag, содержащих 1,0 ат.% Ag (1) и 2,5 ат.% Ag (2)

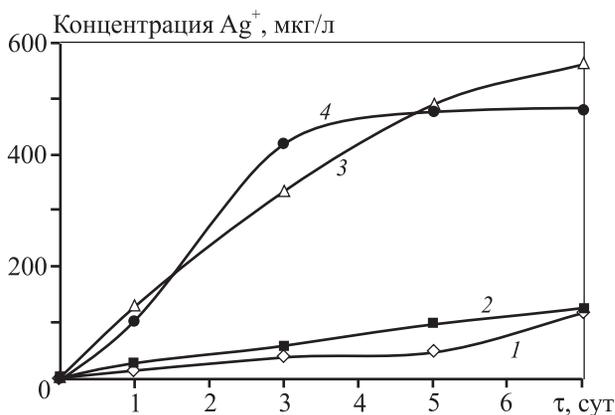


Рис. 5. Выход ионов серебра с поверхности покрытий TiCaPCON–Ag, содержащих 1,0 ат.% Ag (1 и 3) и 2,5 ат.% Ag (2 и 4), осажденных на гладкую (1 и 2) и ИЭО-модифицированную (3 и 4) подложки

для образца с 2,5 ат.% Ag начиная с 5-го дня выход ионов серебра с поверхности практически полностью прекратился.

Гораздо большее влияние на кинетику выхода Ag оказывала шероховатость поверхности подложки (кр. 3 и 4). Так, для покрытий, осажденных на Ti-подложки после ИЭО, уже в 1-й день концентрация ионов Ag^+ в физиологическом растворе достигла 100 мкг/л. В случае полированных подложек на это потребовалось 7 сут. Стоит отметить, что при использовании ИЭО-модифицированных подложек кинетика выхода серебра из покрытий с его содержанием 1,0 и 2,5 ат.% существенно различалась. В первые 3 дня для обоих образцов он был примерно одинаковый — на уровне 100 мкг/(л·сут), однако начиная с 5-го дня выход ионов серебра из покрытия с более высоким его содержанием практически полностью прекратился. Таким образом, в случаях как гладких, так и шероховатых подложек в образцах с более высокой концентрацией серебра выход ионов Ag^+ со временем существенно замедляется.

Для анализа причин замедления и прекращения выхода ионов серебра с поверхности покрытий TiCaPCON–2,5ат.%Ag были изучены их ОЭСТР-спектры после выдержки в ФР (рис. 6). Видно, что поверхность обедняется серебром вследствие растворения его наночастиц. Так, пик Ag, наблюдаемый в исходном образце (рис. 6, а), существенно уменьшается через 3 дня (рис. 6, б)

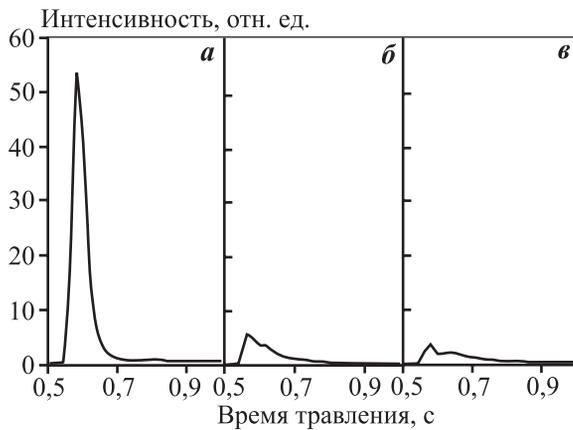


Рис. 6. Профили распределения серебра по глубине покрытий *a* – исходный образец, *б* и *в* – после выдержки в физрастворе 3 дня (*б*) и 7 дней (*в*)

и практически полностью исчезает через 7 дней (рис. 6, *в*).

На рис. 7 представлены СЭМ-изображения поверхности покрытий TiCaPCON–2,5ат.%Ag, осажденных на полированную и шероховатую

поверхности титана, после выдержки в растворе NaCl в течение 3 и 7 дней. Видно, что в случае гладкой Ti-подложки растворение большей части наночастиц серебра с поверхности покрытий происходит в течение 7 дней (рис. 7, *б*), тогда как в случае ИЭО-модифицированной поверхности существенное уменьшение плотности наночастиц наблюдается уже через 3 дня (рис. 7, *в*).

Выход ионов серебра с поверхности покрытия в раствор вследствие растворения наночастиц Ag является лишь одним из типов химических реакций, протекающих на границе раздела покрытие–ФР. Известно, что в случае биоактивной поверхности погружение образца в ФР может приводить к последовательности химических реакций, связанных с образованием на поверхности фаз на основе фосфата кальция [14]. На рис. 8 представлены ИК-спектры покрытия TiCaPCON–Ag, осажденного на гладкую титановую подложку, до и после выдержки в растворе NaCl в течение 3 и 7 дней. После выдержки в ФР наблюдается сушес-

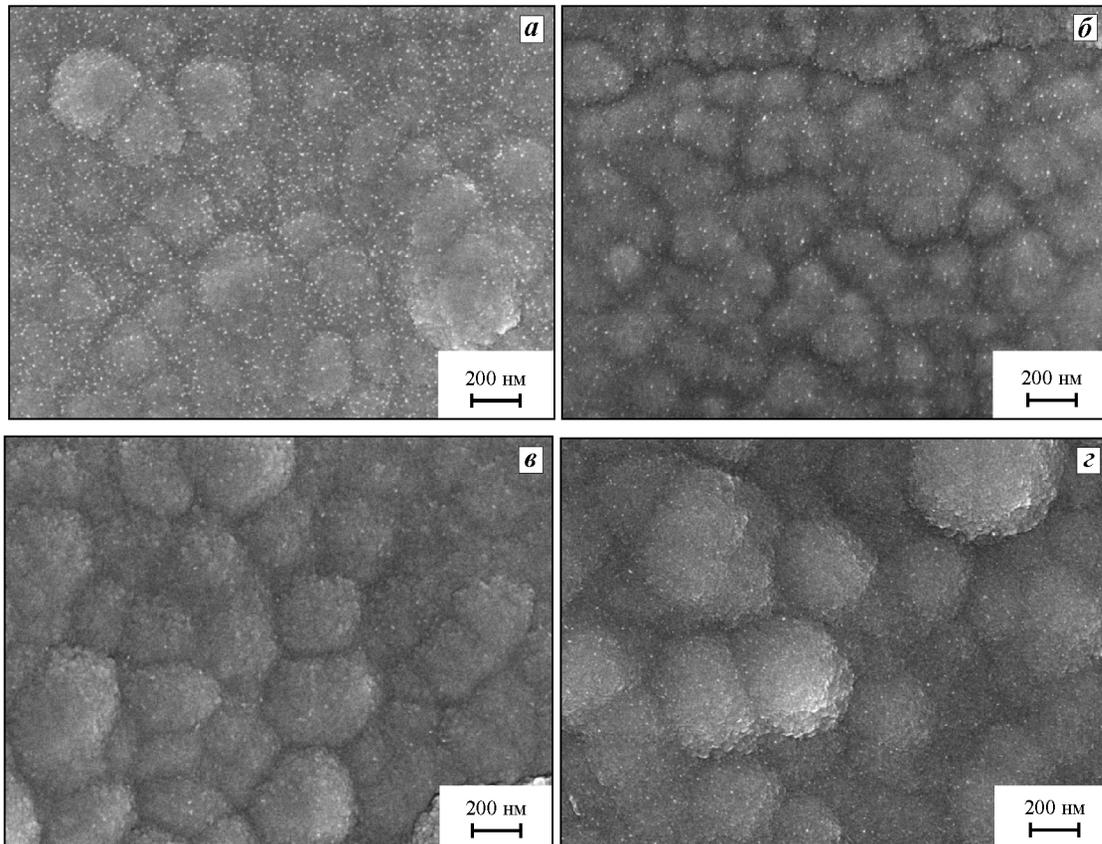


Рис. 7. СЭМ-изображения структуры поверхности покрытий TiCaPCON–2,5ат.%Ag, осажденных на гладкую (*a, б*) и ИЭО-модифицированную (*в, г*) Ti-подложки после 3 (*a, в*) и 7 (*б, г*) дней выдержки в растворе NaCl

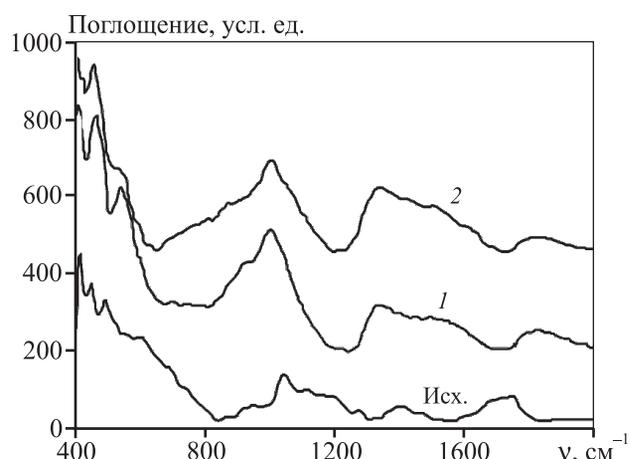


Рис. 8. ИК-спектры покрытия TiCaPCON–Ag, осажденного на гладкую подложку, до и после выдержки в растворе NaCl в течение 3 (1) и 7 (2) дней

твенное усиление интенсивности полос поглощения в диапазонах $\nu = 900 \div 1100$ и $1300 \div 1500 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о присутствии на поверхности фосфатных $(\text{PO}_4)^{3-}$ -групп и CaO. Оксид серебра обычно имеет характерный пик в положении $\nu = 530 \text{ см}^{-1}$, появление которого на спектре покрытия TiCaPCON–Ag, помещенного в раствор NaCl на 3 дня, свидетельствует о том, что помимо растворения частицы серебра подвергаются окислению. Через 7 дней интенсивность этого пика заметно снижается, что, по-видимому, связано с уменьшением плотности частиц на поверхности образца (см. рис. 7, б).

Для изучения влияния удельной площади поверхности на кинетику выхода ионов серебра в ФР были проведены электрохимические исследования и сопоставлены токи растворения покрытий при различной поляризации. При небольшой анодной поляризации можно в течение короткого времени растворить все серебро с поверхности образца и сравнить полученные данные с естественным его выходом при погружении образцов с покрытием в ФР. С этой целью были выбраны покрытия с содержанием 2,5 ат.% Ag, осажденные на подложки из полированного и ИЭО-модифицированного титана.

Анодные поляризационные кривые изучаемых покрытий представлены на рис. 9. Можно выделить 3 характерных участка. При потенциале $E \sim 0,3 \text{ В}$ наблюдается характерный пик растворения серебра, описанный ранее [13]. После растворения наночастиц Ag ход кривой определяется

анодным поведением карбонитрида титана как основной фазы покрытия TiCaPCON. В области $E = 0,5 \div 1,5 \text{ В}$ наблюдается устойчивое пассивное состояние поверхности, а при $E = 1,5 \div 2,0 \text{ В}$ — активационный пик плотности тока, связанный с конкурирующими процессами растворения титана и образования оксидного слоя.

Сравнение величин плотности токов растворения серебра на начальных участках поляризационных кривых показало, что для покрытия на ИЭО-модифицированной поверхности ее значения на порядок выше, чем для покрытия, нанесенного на полированную подложку. Это хорошо согласуется с результатами изучения кинетики выхода ионов серебра, согласно которым концентрация Ag в ФР при использовании шероховатых образцов была на порядок выше, чем в случае гладких. Анодные токи в диапазоне потенциалов от 0,7 до 1,5 В соответствуют растворению титана через пассивный окисленный слой на поверхности. Эти участки анодных поляризационных кривых отвечают ситуации, при которой наночастицы серебра уже полностью растворились. В указанном диапазоне E значения плотности тока в вариантах с гладкой и шероховатой подложками отличаются примерно в 3 раза, что в принципе хорошо объясняется разницей в 2,1 раза значений R_d для этих поверхностей.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что выход ионов серебра в ФР зависит как от общей его концентрации в покрытии, так и от топографии поверхности подложки. Кинетика выхода серебра в раствор кон-

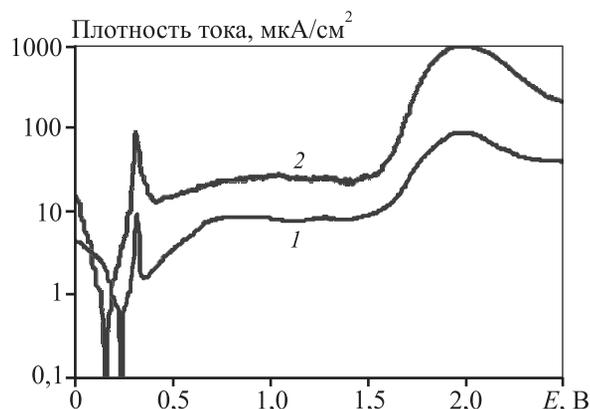


Рис. 9. Анодные поляризационные кривые покрытий TiCaPCON–2,5ат.%Ag на полированном (1) и ИЭО-модифицированном (2) титане

тролируется скоростью растворения наночастиц Ag, причем на шероховатой поверхности она существенно выше. С точки зрения абсолютных значений содержания серебра в растворе топография оказывает более существенное влияние, чем общее количество Ag в составе покрытия. Так, предварительная ИЭО подложки позволила увеличить шероховатость поверхности в 2,1 раза, что привело к повышению концентрации серебра в ФР через 3 дня наблюдений почти в 6–8 раз. В то же время влияние концентрации Ag в большей мере проявляется на более поздних этапах растворения (через 3–5 дней наблюдения). В частности, в покрытиях с более высоким содержанием серебра выход ионов Ag^+ со временем прекращается.

Заключение

Выполнено сравнительное исследование кинетики выхода серебра с поверхности покрытий TiCaPCON–Ag в зависимости от содержания в них серебра и шероховатости поверхности подложки. Показано, что рост концентрации Ag в физиологическом растворе связан с растворением наночастиц серебра на поверхности покрытия. Установлено, что увеличение удельной площади поверхности образца с покрытием приводит к существенному ускорению выхода ионов Ag^+ в раствор. Повышение концентрации серебра в покрытии приводит к более быстрому его растворению на начальных этапах, но более раннему истощению поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.578.21.0086, RFMEFI57814X0086) и РФФИ (№13-03-12081\14) в части проведения электрохимических исследований.

Литература

1. Duran L.W. Preventing medical device related infections // Med. Device Technol. 2000. Vol. 11. No. 16. P. 14–17.
2. Neoh K.G., Wang R., Kang E.T. Surface nanoengineering for combating biomaterials infections // Biomaterials Medical Device-associated Infections. Elsevier. 2015. P. 131–161.
3. Simonetti N., Simonetti G., Bougnol F. et al. Electrochemical Ag^+ for Preservative Use // Appl. Environ. Microbiol. 1992. Vol. 58. No. 12. P. 3834–3836.
4. Zhao G., Stevens S.E. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of Escherichia coli to the silver ion // Biometals. 1998. Vol. 11. No. 1. P. 27–32.
5. Kumar R., Munstedt H. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites // Biomaterials. 2005. Vol. 26. P. 2081–2088.
6. Jamuna-Thevi K., Bakar S.A., Ibrahim S., Shahab N., Toff M.R.M. Quantification of silver ion release, in vitro cytotoxicity and antibacterial properties of nanostructured Ag doped TiO_2 coatings on stainless steel deposited by RF magnetron sputtering // Vacuum. 2011. Vol. 86. P. 235–241.
7. Song D.-H., Uhma S.-H., Lee S.-B., Hanc J.-G., Kim K.-N. Antimicrobial silver-containing titanium oxide nanocomposite coatings by a reactive magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519. P. 7079–7085.
8. Ruan H.J., Fan C.Y., Zheng X.B., Zhang Y., Chen Y.K. In vitro antibacterial and osteogenic properties of plasma sprayed silver-containing hydroxyapatite coating // Chinese Science Bulletin. 2009. Vol. 54(23). P. 4438–4445.
9. Chen. Y., Zheng X., Xie Y., Ding C., Ruan H., Fan C. Antibacterial and cytotoxic properties of plasma sprayed silver-containing HA coatings // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2008. Vol. 19. No.12. P. 3603–3609.
10. Kelly P.J., Li H., Benson P.S., Whitehead K.A., Verran J., Arnell R.D., Jordanova I. Comparison of the tribological and antimicrobial properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 205. P. 1606–1610.
11. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Bashkova I.A., Sheveiko A.N., Levashov E.A. Multicomponent nanostructured films for various tribological applications // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2010. Vol. 28. P. 32–39.
12. Штанский Д.В., Левашов Е.А., Батенина И.В. Многокомпонентные биоактивные наноструктурированные покрытия // Наноматериалы: свойства и перспективные приложения. М.: Научный мир, 2014. С. 355–383.
13. Шевейко А.Н., Сухорукова И.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В. Сравнительные исследования структуры и химических свойств нанокomпозиционных покрытий TiCaPCON–Ag // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. No. 3. С. 302–313.
14. Ohtsuki C., Kushitani H., Kokubo T., Kotani S., Yamamuro T. Apatite formation on the surface of ceravital-type glass-ceramic in the body // Biomed. Mater. Res. 1991. Vol. 25. P. 1363–1370.

References

1. Duran L.W. Preventing medical device related infections. *Med. Device Technol.* 2000. Vol. 11. No. 16. P. 14–17.
2. Neoh K.G., Wang R., Kang E.T. Surface nanoengineering for combating biomaterials infections. In: *Biomaterials Medical Device-associated Infections*. Elsevier, 2015. P. 131–161.
3. Simonetti N., Simonetti G., Bougnol F. et al. Electrochemical Ag⁺ for Preservative Use. *Appl. Environ. Microbiol.* 1992. Vol. 58. No. 12. P. 3834–3836.
4. Zhao G., Stevens S.E. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of *Escherichia coli* to the silver ion. *Biometals*. 1998. Vol. 11. No. 1. P. 27–32.
5. Kumar R., Munstedt H. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites. *Biomaterials*. 2005. Vol. 26. P. 2081–2088.
6. Jamuna-Thevi K., Bakar S.A., Ibrahim S., Shahab N., Toff M.R.M. Quantification of silver ion release, in vitro cytotoxicity and antibacterial properties of nanostructured Ag doped TiO₂ coatings on stainless steel deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum*. 2011. Vol. 86. P. 235–241.
7. Song D.-H., Uhma S.-H., Lee S.-B, Hanc J.-G., Kim K.-N. Antimicrobial silver-containing titanium oxide nanocomposite coatings by a reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519. P. 7079–7085.
8. Ruan H.J., Fan C.Y., Zheng X.B., Zhang Y., Chen Y.K. In vitro antibacterial and osteogenic properties of plasma sprayed silver-containing hydroxyapatite coating. *Chinese Science Bulletin*. 2009. Vol. 54. No. 23. P. 4438–4445.
9. Chen. Y., Zheng X., Xie Y., Ding C., Ruan H., Fan C. Antibacterial and cytotoxic properties of plasma sprayed silver-containing HA coatings. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2008. Vol. 19. No. 12. P. 3603–3609.
10. Kelly P.J., Li H., Benson P.S., Whitehead K.A., Verran J., Arnell R.D., Iordanova I. Comparison of the tribological and antimicrobial properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205. P. 1606–1610.
11. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Bashkova I.A., Sheveiko A.N., Levashov E.A. Multicomponent nanostructured films for various tribological applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2010. Vol. 28. P. 32–39.
12. Shtansky D.V., Levashov E.A., Batenina I.V. Многокомпонентные биоактивные наноструктурированные покрытия. In: *Nanomaterialy: svoystva i perspektivnye prilozheniya* [Multicomponent bioactive nanostructured films. In: *Nanomaterials: properties and advanced application*]. Moscow: Nauchnyi mir, 2014. P. 355–383.
13. Sheveyko A.N., Sukhorukova I.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Shtansky D.V. Сравнительные исследования структуры и химических свойств наноконпозиционных покрытий TiCaPCON–Ag [A comparative study of the structure and chemical properties of nanocomposite TiCaPCON–Ag coatings]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2015. Vol.51. No. 3. P. 302–313.
14. Ohtsuki C., Kushitani H., Kokubo T., Kotani S., Yamamuro T. Apatite formation on the surface of ceravital-type glass-ceramic in the body. *Biomed. Mater. Res.* 1991. Vol. 25. P. 1363–1370.