

Синтез электроплазменного гидроксиапатитового покрытия на поверхности титана методом ионно-лучевой обработки

И. В. Перинская, В. Н. Лясников, В. В. Перинский, О. Д. Муктаров

Проведено ионно-лучевое облучение электроплазменных гидроксиапатитовых (ГА) покрытий и титановой основы дентальных медицинских имплантатов. Впервые показано, что на облученном электроплазменном ГА покрытии синтезируются волокна трубчатого вида диаметром 50 – 150 нм.

Ключевые слова: ионно-лучевая обработка, нановолокна, гидроксиапатит кальция.

The results of experiments on ion-beam irradiation elektroplazmennyh coatings based on calcium hydroxyapatite deposited on titanium based products used in orthopedic surgery. First to show that under irradiation of the surface layer coating synthesized nanofiber diameter 50 – 150 nm, reminiscent of carbon nanotubes.

Keywords: ion-beam treatment, nanofibers, calcium hydroxyapatite.

Введение

Научно-технический прогресс в области создания медицинских дентальных имплантатов нового поколения требует совершенствования существующих и разработки принципиально новых технологических процессов, направленных на повышение надежности и долговечности медицинских изделий. При этом финишные методы обработки, формирующие физико-химическое состояние поверхностного слоя медицинских изделий, играют в большинстве случаев определяющую роль.

Дентальные имплантаты относятся к наиболее востребованным изделиям медицинской техники при ортопедическом лечении и функционируют весьма в широком диапазоне знакопеременных циклических, динамических и статических нагрузок, возникающих при установке и функционировании имплантата, а также подвержены воздействию окислительных продуктов биологической ткани. Обеспечение надежности приживления дентальных имплантатов достигается путем применения традиционного метода электроплазменного напыления ГА покрытий, вместе с тем указанный подход повышения

биоактивных свойств дентальных имплантатов в большинстве случаев исчерпал свои возможности.

Анализ литературы показывает, что для модификации физико-химического состояния, механических свойств поверхностного слоя титана и создания биоактивных слоев, интересно применение пучков заряженных частиц.

Ионно-лучевая обработка (ИЛО), являясь одним из высококонтролируемых перспективных методов модифицирования материалов, приводит к значительным изменениям физико-химического состояния поверхностного слоя и, как следствие, функциональных свойств — выносливости, долговечности, износостойкости, коррозионной стойкости и биологической совместимости. Вместе с тем отсутствие режимов ИЛО для материалов дентальных имплантатов вообще, а также информации о влиянии ИЛО на механические свойства, параметры структуры, химический и фазовый состав конкретно титана и электроплазменных ГА покрытий, предопределяет необходимость проведения в этой области экспериментальных исследований.

Одним из наиболее перспективных направлений повышения функциональных свойств дентальных

имплантатов с электроплазменными ГА покрытиями, является создание профильной части в виде оболочковой конструкции, а также получение на ее поверхности наноструктурированного покрытия с заданным химическим составом. Плазменные методы формирования покрытий обладают широкими технологическими возможностями по управлению их свойствами, физико-химическим и структурно-фазовым составом и могут быть использованы для формирования достаточно сложных конструкций в виде морфологически развитой пористой структуры. Однако в настоящее время отсутствуют соответствующие способы и устройства, позволяющие получать наноструктурированные покрытия, конструктивно включающие в себя морфологически развитую биоактивную систему, подобную биоткани живого организма.

Для ортопедических устройств в имплантологии широкое применение получили кальций-фосфатные покрытия на основе гидроксиапатита кальция (ГА), фторапатита, фторгидроксиапатита. Они имеют высокую биосовместимость и хорошие osteoconductive свойства, однако низкие усталостная прочность и прочность на изгиб плазмонапыленного покрытия ГА ограничено позволяют его использовать в качестве высоконагруженных имплантатов [1, 2].

Электронно-микроскопические, ИК-спектроскопические исследования влияния ИЛО азотом с целью наноструктурирования титановой основы, наномодифицирования ГА покрытий дентальных имплантатов проведены в Саратовском государственном техническом университете имени Ю.А.Гагарина [3–5].

Результаты исследований с достаточной достоверностью и точностью укладываются в физическую модель ионно-лучевого наноструктурирования композиционных покрытий [6, 7].

Цель работы — повышение функциональных свойств дентальных имплантатов с электроплазменными ГА покрытиями путем повышения механических параметров титановой основы и получения ориентированного наноструктурированного углеродсодержащего покрытия методом ИЛО.

Методика эксперимента

Образцы представляют собой пластины размером $10 \times 10 \times 2$ мм, вырезанные из листа титана марки ВТ1-00, и состоящие из нескольких композиционных слоев (рис. 1). Первый слой 1 находится в приповерхностной области компактного титана прошедшего пескоструйную обработку и получен путем внедрения ускоренных ионов азота N^+ с

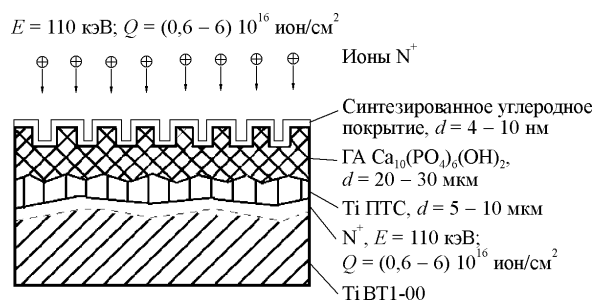


Рис. 1. Схема облучаемого образца.

энергией 110 кэВ и дозой облучения ионов $6 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{16}$ ион/см². Второй — получен путем напыления порошка титана толщиной слоя 5–10 мкм и является переходным пористым слоем. Третий слой — путем напыления порошка ГА ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) марки ВФС-42-2378-94 (ASTM-1185-80) толщиной 20–30 мкм и является биосовместимым. Последний слой, контактирующий с костной тканью, толщиной 4–10 нм получен облучением высокоэнергетическими ионами N^+ с энергией 110 кэВ и интегральной дозой $6 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{16}$ ион/см² в углеродсодержащей атмосфере на модернизированной установке ионного легирования “Везувий-5”, которая позволяет вводить в приемную вакуумную камеру молекулы газов CO, CH — является биоактивным.

Измерения микротвердости ВТ1-00 проводили согласно ГОСТ 6450-76 на приборе ПМТ-3 путем вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды при нагрузке 0,39 Н, приложенной в течение 30 с. Исследование морфологии проводили на растровом электронном микроскопе Tescan mira II LMU (с высоким разрешением до 0,4 нм), с энергодисперсионной приставкой, предназначенной для элементного анализа твердых веществ, а также с помощью сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью. Спектроскопические инфракрасные исследования проводили на однолучевом приборе Nicolet-6700.

Экспериментальные результаты

Измерения микротвердости образцов титана ВТ1-00, облученного ионами N^+ , и электроплазменного покрытия показали, что микротвердость во всех материалах увеличивается по нормальному распределению в зависимости от дозы облучения (табл. 1). Максимальное увеличение микротвердости образцов титана ВТ1-00 составляет $HV = 16 \text{ ГПа}$ — более чем в 3 раза больше по сравнению с необлученными образцами (табл. 1), достигается при интегральной

Микротвердость облученных образцов

Доза облучения, ион/см ²	Титан HV, ГПа	Относительное приращение	ГА покрытие HV, ГПа	Относительное приращение
Не облученный	5	—	5,4	—
6,0·10 ¹⁵	13	2,6	6,4	1,18
1,2·10 ¹⁶	16	3,2	8,3	1,53
1,8·10 ¹⁶	14	2,8	7,0	1,29
3,0·10 ¹⁶	13	2,6	6,5	1,20
4,2·10 ¹⁶	9	1,8	6,0	1,10
6,0·10 ¹⁶	7	1,4	5,2	0,92

дозе $1,8 \cdot 10^{16}$ ион/см² и энергии 110 кэВ. У образцов с электроплазменным ГА покрытием максимальная микротвердость составляет HV = 8,3 ГПа — это более чем на 50% больше по сравнению с необлученными образцами, достигается при интегральной дозе ионов $10^{15} - 6 \cdot 10^{16}$ ион/см² и энергии 110 кэВ.

Исследование морфологии титана VT1-00 методом атомно-силовой микроскопии показало, что

поверхность после облучения ионами азота изменяется (рис. 2). В результате имплантации азота синтезируется покрытие.

Исследование СЗМ синтезируемого ионной обработкой покрытия проводили с помощью модуля обработки изображений Nova. Покрытие, образованное в результате ионного облучения состоит из вертикальных структурных образований.

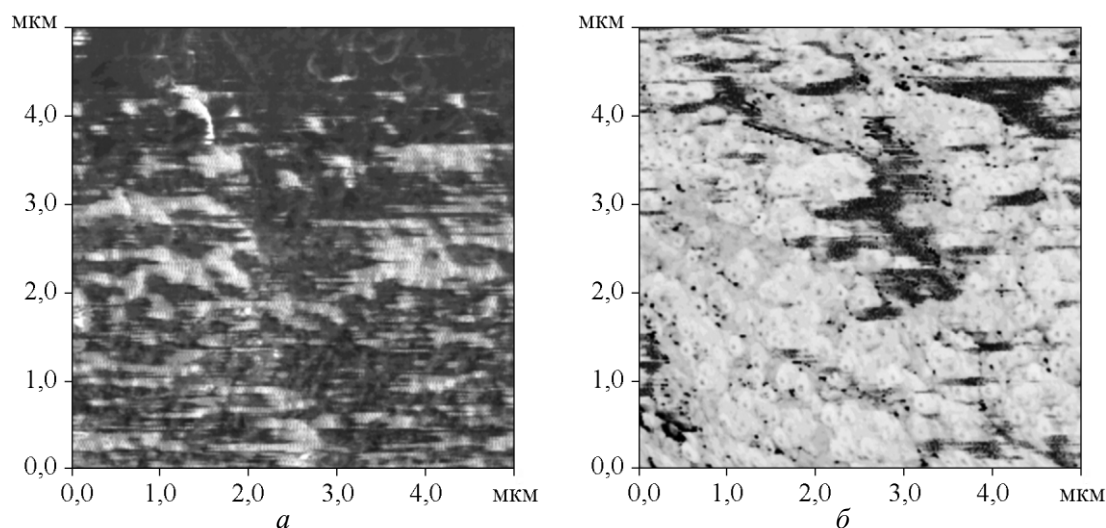


Рис. 2. СЗМ поверхности титана VT1-00: а — до облучения, б — облученный ионами N⁺ дозой $1,2 \cdot 10^{16}$ ион/см².

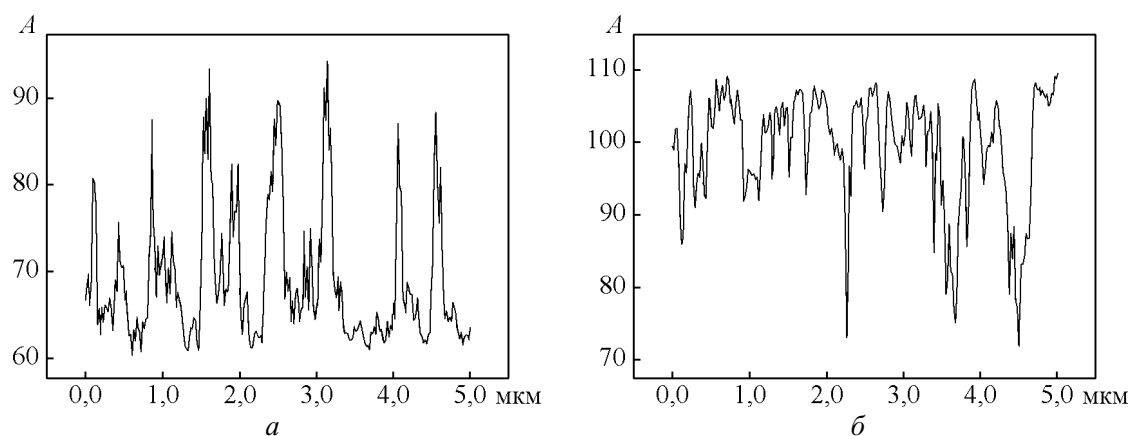


Рис. 3. Шероховатость титана: а — до облучения, б — после облучения ионами N⁺ дозой $1,2 \cdot 10^{16}$ ион/см².

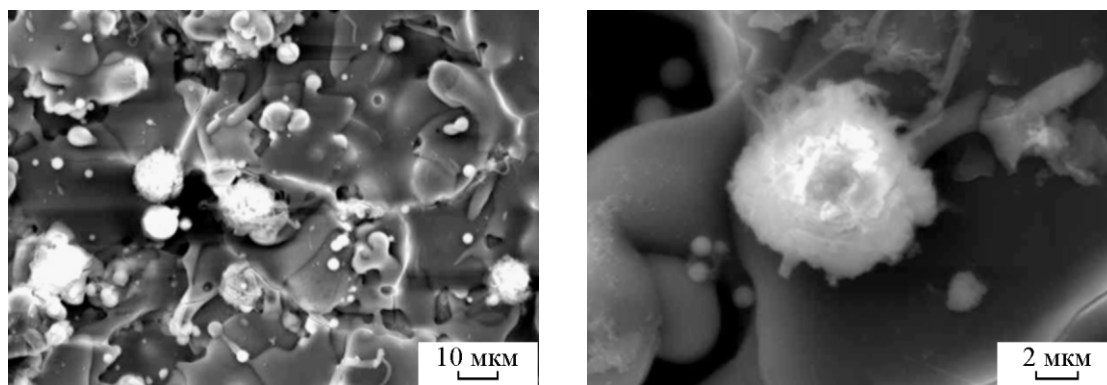


Рис. 4. Морфология поверхности ионно-облученных ГА покрытий (доза $6 \cdot 10^{15}$ ион/см²; энергия 110 кэВ).

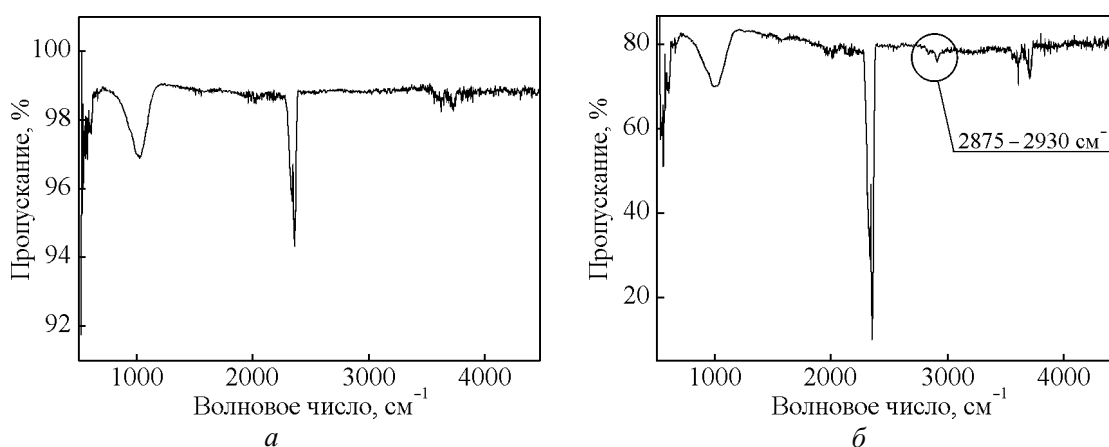


Рис. 5. Спектры инфракрасной спектроскопии ионно-облученного ГА: *а* — до облучения, *б* — после облучения ионами N⁺ дозой $1,2 \cdot 10^{16}$ ион/см².

Шероховатость поверхности титана до облучения имеет развитый рельеф рис. 3, который после облучения уменьшается. Отличительная особенность синтезируемого покрытия поверхности ионно-имплантированного титана — беспористость.

Морфология электроплазменных ГА покрытий, напылённых на титановую основу, после облучения ионами N⁺ дозой $6 \cdot 10^{15} - 1,8 \cdot 10^{16}$ ион/см² также изменяется: на сферических частицах ГА диаметром около 1 – 5 мкм формируются волокна трубчатого вида диаметром около 50 – 150 нм (рис. 4). Относительный объем трубок экспериментально определить трудно.

Проведено исследование элементного состава сферических частиц ГА с волокнами трубчатой формы по элементам составляющим ГА (углерод, фосфор, кислород, кальций) методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (табл. 2). Содержание углерода после ионно-лучевой обработки увеличивается почти в два раза, а фосфора — уменьшается, хотя это не подтверждается результатами других авторов.

Инфракрасное спектроскопическое исследование облученных электроплазменных ГА покрытий показало, что после ИЛО синтезируются углеродные наноструктурные формы, их наличие подтверждается спектральными пиками в области 2780 – 2925 см⁻¹ (рис. 5б), которые соответствуют валентным колебаниям СН-групп.

Таблица 2

Образец	Химический элемент			
	С	О	Р	Са
Необлученный	16,94	37,80	17,34	27,92
Облученный	36,75	38,14	6,61	18,51

Выводы

Изменения твердости титана основы ВТ1-00, согласно физической модели [6] происходит за счет

образования и накопления радиационных дефектов, образования вторых фаз [7] в приповерхностном слое. Вторая причина, влияющая на характер повышения физико-механических свойств облучаемых материалов — образование на поверхности на микроуровне углеродсодержащего алмазоподобного беспористого покрытия, на наноуровне — синтезируемого в виде углеродных нановолокон, образование которых происходит за счет ионизации и диссоциации, имплантируемые ионами азота (энергия 110 кэВ, доза $1,2 \cdot 10^{16}$ ион/см²), адсорбированных молекул газа СО, СН, введенных в вакуумную камеру; возникновением заряженных радикалов, процесс сшивки которых обеспечивается туннелирующими электронами и стимулируется энергетическим воздействием ускоренных ионов азота.

Работа выполнена при поддержке фонда содействия малых форм предприятий в научно-технической сфере “Разработка технологии ионно-лучевой модификации композиционных покрытий с наноструктурными элементами и модернизация плазмохимической установки” Государственный контракт № 9553 р/14177 от 04 июля 2011 года; “Разработка технологии модификации композиционных биосовместимых покрытий на основе наноуглеродных волокон с применением модернизированной электроплазменной установки” Государственный контракт №11020р/17111 от 31.08.2012 года; Научно-исследовательскому проекту “Проведение фундаментальных и прикладных научных исследований и экспериментальных разработок” по теме: “Исследование физических механизмов и технических средств создания многофункциональных наноструктурированных материалов и покрытий, обеспечивающих управляющую доставку активных компонентов в зону взаимодействия”.

Литература

1. Catledge S.A., Fries M. Nanostructured surface modification for biomedical implants. Encyclopedia of Nanotechnology, 2003, v. 10, p. 1 – 22.
2. Ahn E.S., Gleason N.J. The effect of zirconia reinforcing agents on the hydroxyapatite-based nanocomposites. Journal of the American Ceramic Society, 2005, v. 88, p. 3374 – 3379.
3. Муктаров О.Д., Перинский В.В., Лясников В.Н., Перинская И.В. ИК-спектроскопическое исследование поверхности титана типа ВТ1-00 облученными ускоренными ионами азота. Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений. Сб. науч. трудов школы конференции, 26 сентября – 01 октября 2011 г., Тольятти: ТГУ, 2011, с. 201 – 202.
4. Лясников В.Н., Муктаров О.Д. Ионно-лучевая технология наноструктурирования гидроксипатитовых плазмонапыленных покрытий. Вестник Саратовского государственного технического университета, 2012, № 2 (66), вып. 2, с. 92 – 96.
5. Лясников В.Н., Муктаров О.Д. Исследование влияния ионной имплантации азота при создании наномодифицированной поверхности титановых дентальных имплантатов. Вестник Саратовского государственного технического университета, 2012, № 2 (66), вып. 2, с. 96 – 102.
6. Муктаров О.Д., Перинский В.В., Лясников В.Н., Перинская И.В. Электронно-микроскопическое исследование поверхности титана типа ВТ1-00 облученного ускоренными ионами азота. Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений. Сб. науч. трудов школы конференции, 26 сентября – 01 октября 2011 г., Тольятти: ТГУ, 2011, с. 201 – 207.
7. Перинский В.В., Лясников В.Н., Перинская И.В., Муктаров О.Д. Механизмы влияния ионной имплантации химически инертной примеси при создании наноразмерного состояния материалов. Вестник Саратовского государственного технического университета, 2011, № 1 (53), вып. 2, с. 56 – 61.
8. Перинский В.В., Муктаров О.Д., Перинская И.В., Лясников В.Н. Способ изготовления внутрикостного стоматологического имплантата с ионно-лучевой модификацией плазмонапыленного многослойного биоактивного покрытия. Патент РФ № 2458707, 2012.

Статья поступила в редакцию 19.03.2013 г.

Перинская Ирина Владимировна — Саратовский государственный технический университет имени Ю.А.Гагарина, кандидат технических наук, доцент. Специалист в области технологии легирования; технологии модифицирования материалов на молекулярном уровне с целью придания им заданных свойств ионно-лучевыми методами. E-mail: perinskayaiv@rambler.ru.

Лясников Владимир Николаевич — Саратовский государственный технический университет имени Ю.А.Гагарина, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области физико-химических и механических свойств материалов и покрытий; структуры и свойств биокomпозиционных материалов и покрытий; разработки и использования комплексных методов и аналитической аппаратуры при изучении физико-химических и газовакуумных свойств материалов и покрытий, используемых в биомедицинском и электронном аппарато- и приборостроении. E-mail: fntm@sstu.ru.

Перинский Владимир Владимирович — Саратовский государственный технический университет имени Ю.А.Гагарина, доктор технических наук, профессор кафедры «Физическое материаловедение и технологии новых материалов». Специалист в области технологии легирования; технологии модифицирования материалов на молекулярном уровне с целью придания им заданных свойств ионно-лучевыми методами. E-mail: pvv175@rambler.ru.

Муктаров Орынгали Джулдгалиевич — Саратовский государственный технический университет имени Ю.А.Гагарина, аспирант, инженер патентно-лицензионного отдела центра трансфера и технологии и коммерциализации объектов интеллектуальной собственности. Специалист в области ионно-лучевых технологий. E-mail: muktarov@list.ru.