

УДК:539.141;537.868

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ СИНТЕЗА
ОКСИДОВ ТИТАНА С УЛУЧШЕННОЙ БИОСОВМЕСТИМОСТЬЮ****Т.М. Васильева, И.В. Соколов***

Московский физико-технический институт, 141700 Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9
E-mail: tmvasilieva@gmail.com

* ГНЦ ФГУП «Исследовательский центр им. М.В. Келдыша», 125438, г. Москва, ул. Онежская, 8

Аннотация

Экспериментально изучены преимущества электронно-лучевой плазмы (ЭЛП) для биомедицинских приложений. Были синтезированы покрытия из биоактивного оксида титана в ЭЛП кислородом на поверхности титановой подложки. Все параметры ЭЛП были регулированы путем подбора плотности и давления кислорода пучка тока. Температура образца находилась в диапазоне 250-750 °С, а также варьировалась продолжительность обработки. Биологическую активность синтезированных TiO₂-покрытий характеризуют измерения угловых контактов воды и способности, чтобы осадить гидроксипатита (основного компонента неорганических костей) из модельного раствора, который моделировал состав тела организма. Образцы с плазмохимически синтезированными TiO₂-покрытиями были более гидрофильными, чем необработанный титан. Эффект был стабильным в течение двух недель, а затем из-за смачиваемости ухудшается. ЭЛП-стимулированной TiO₂ синтеза гидроксипатита улучшает образование на поверхности плоскости титановой подложки. Синтез ЭЛП-стимулированного TiO₂ является перспективным методом для получения биоактивных покрытий на поверхности титановых медицинских стоматологических и костных имплантатов.

Ключевые слова: электронно-пучковая плазма, оксид титана, синтез, биосовместимость, реактор

Введение

Благодаря своим уникальным свойствам композиционные материалы основе титана и изделия с покрытиями из соединений титана весьма перспективны для медико-биологических применений, вследствие их способности повышать биосовместимость костных и дентальных имплантатов [1], уменьшать адгезию тромбоцитов крови к поверхности сосудистых стентов и искусственных сердечных клапанов [2]. Нанотрубки с TiO₂-покрытием могут быть перспективным материалом для адресной доставки лекарственных препаратов [3].

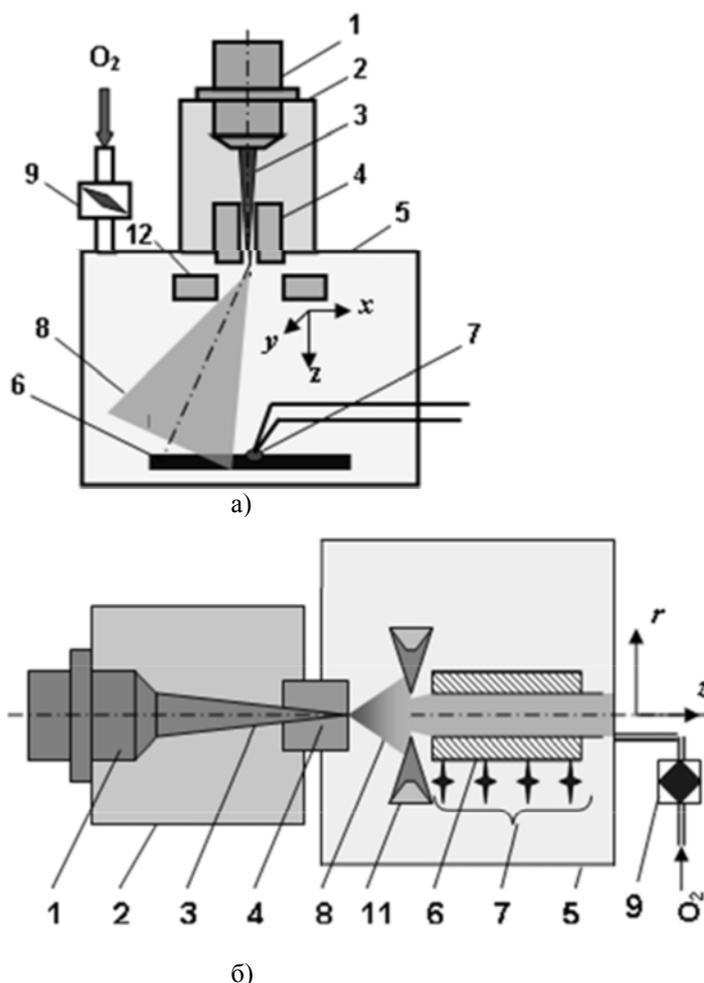
Установлено, что биологическая активность титановых материалов и имплантатов связана формированием на их поверхности тонкого слоя оксида титана (IV). Однако при контакте с внутренней средой живого организма пленка TiO₂ может подвергаться коррозии, что провоцирует воспалительные и аллергические реакции и отторжение имплантата.

Таким образом, для повышения биосовместимости титановых материалов необходимо увеличить толщину оксидного слоя, а также улучшить характеристики его микрорельефа.

Для решения этой задачи используются различные методы, в том числе и магнетронное распыление, иммерсионная ионная имплантация, плазменное напыление и др., которые в основном базируются на осаждении тонких слоев оксидов титана на специально структурированную поверхность [4, 5, 6, 7].

В настоящей работе в качестве перспективного подхода к получению биосовместимых TiO₂-покрытий предлагаются методы плазменно-стимулированного синтеза оксидов титана в электронно-пучковой плазме.

Одним из важных преимуществ пучково-плазменных технологий перед традиционными методиками (см., например, [8]) является возможность формирования однородных покрытий на изделиях сложной геометрии, при этом обычно не требуются какие-либо механические манипуляторы, обеспечивающие перемещение изделия в процессе нанесения покрытия.



- 1 – электронно-лучевая пушка; 2 – высоковакуумная камера; 3 – электронный пучок (ЭП);
 4 – выводное устройство; 5 – рабочая камера; 6 – титановый образец, подлежащий обработке;
 7 – термосенсор(ы); 8 – электронно-пучковая плазма; 9 – натекатель;
 11 – водоохлаждаемая диафрагма; 12 – система сканирования ЭП.

Рис. 1 – Схема пучково-плазменного реактора и ЭПП-стимулированный синтез оксидных покрытий на а) плоских титановых образцах и б) внутренней поверхности титановых труб

Методика проведения экспериментов

Для управляемого плазменно-стимулированного синтеза оксидов титана был использован электронно-пучковый плазмохимический реактор (ЭППР). Рис. 1а иллюстрирует принцип действия такого реактора. Сфокусированный непрерывный электронный пучок (ЭП) 3, генерируемый электронной пушкой 1 в высоковакуумной камере 2, вводится в рабочую камеру 5, заполненную плазмообразующим газом, через выводное окно 4. При прохождении через газ ЭП рассеивается при упругих столкновениях, а энергия быстрых электронов постепенно уменьшается во время различных неупругих процессах взаимодействия со средой (ионизация, возбуждение, диссоциа-

ция). В результате генерируется облако 8 электронно-пучковой плазмы (ЭПП), все параметры которого являются функциями координат x , y и z (z – ось инжекции ЭП). Электромагнитная отклоняющая система 12, которая находится внутри рабочей камеры вблизи выходного сечения выводного окна, может отклонять ЭП по осям x и y и, таким образом, контролировать пространственное распределение частиц плазмы по реакционному объему. Рабочая камера предварительно эвакуировалась до остаточного давления $\sim 10^{-2}$ Торр и затем заполнялась плазмообразующим газом, в качестве которого использовался химически чистый кислород, до давления 1-10 Торр.

Плоские образцы, изготовленные из титанового сплава ВТ-1-00 и подвергнутые пред-

варительной механической и химической обработке, устанавливались в реакционной зоне ЭППР, как это показано на рис. 1а. Миниатюрный термосенсор 7 был вставлен в центр плоскости подложки для мониторинга температуры материала в процессе обработки.

ЭПП-стимулированный синтез оксидных покрытий на внутренней поверхности трубчатых образцов проводили по следующей процедуре (Рис. 2б): в рабочей камере 5 размещался отрезок трубы $22 \times 1,5$ из сплава ВТ1-00 длиной $L = 100$ мм. Труба устанавливалась так, чтобы ее ось совпадала с направлением инъекции пучка. Образец помещался внутрь цилиндрического держателя, выполняющего одновременно функцию теплозащитного кожуха, который плотно охватывал наружную поверхность трубы. Перед входным отверстием трубы устанавливалась охлаждаемая проточной водой диафрагма 11, которая обеспечивала локализацию плазмы внутри трубы. Для того, чтобы контролировать продольное распределение температуры стенки трубы в держатель были вмонтированы термосенсоры 7 (Допустимое различие температур контрольных точек поверхности образца составляло ± 10 К).

Расстояние между выводным окном и титановой подложкой (или входным торцом трубы), z_0 , зависело от давления газа в рабочей камере; параметры сканирования ЭП подбирались экспериментально таким образом, чтобы обеспечить равномерный нагрев обрабатываемой поверхности. Требуемая температура образца T_s достигалась регулировкой силы тока пучка I_b ($1,0 < I_b < 100$ мА). Дополнительно к термосенсорам T_s контролировалась бесконтактным инфракрасным пирометром Optris LS (Optris GmbH, Германия). Все образцы были обработаны в пределах $T_s = 250-750 \pm 5$ °С. Оптимальное время обработки τ было найдено экспериментально и варьировалась от 5 до 15 мин.

Образцы для ЭПП-обработки предварительно подвергались многостадийной механической полировке, последовательной промывке в ультразвуковой ванне в ацетоне, изопропиловом спирте и дистиллированной воде, травлению в смеси концентрированных соляной и серной кислот и окончательной промывке в дистиллированной воде. В качестве контрольных образцов сравнения использовали исходный титан и титан, протравленный в смеси кислот.

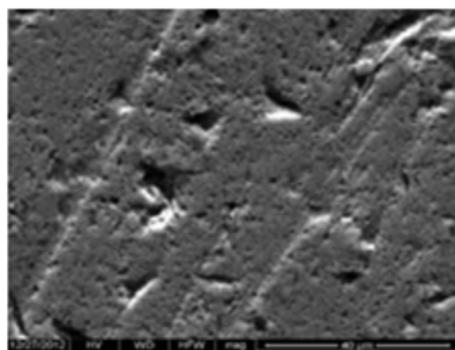
Микрорельеф полученного оксидного слоя, его кристаллическую структуру и химический состав исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS), рентгеноструктурного фазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеивания света. Биосовместимость покрытий была охарактеризована с помощью измерения контактного угла смачивания и способности преципитировать гидроксиапатит (основной неорганический компонент кости) из раствора, моделирующего состав межклеточной жидкости организма (SBF).

Результаты и их обсуждение

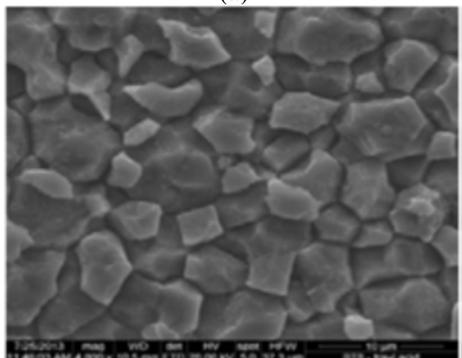
На рис. 2 приведены фотографии поверхности плоских образцов, на поверхности которых был синтезирован оксидный слой. Структура полученной оксидной пленки зависела от условий обработки: толщина оксида титана была наибольшей при ЭПП-обработке в течение 15 мин при температуре 550 °С, пленка состояла из гранул с характерным размером 10 мкм, причем гранулы были достаточно плотно упакованы. Пленка оксида титана на образце, обработанном в течение 15 мин при температуре 330 °С, также состояла из гранул с характерным размером 10 мкм, однако между гранулами имелись сильные трещины шириной порядка 1 мкм.

Плазмохимическая обработка титановых образцов увеличивала толщину пленки оксида титана на их поверхности по сравнению с образцами, подвергнутыми только химическому травлению в смеси концентрированных кислот, что было показано при EDS.

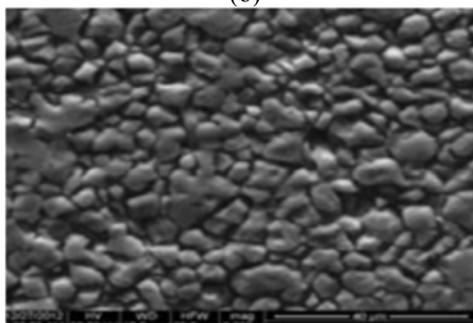
Результаты ИК-спектроскопии поверхности пластинок показали, что поверхностном слое всех обработанных образцов присутствует оксид титана TiO_2 в виде рутила. Зависимость толщины оксидного слоя от температуры во время обработки была подтверждена при рентгеноструктурном анализе внутренней поверхности трубы. Сравнивались дифрактограммы образцов, обработанных в двух режимах, одинаковых по давлению кислорода ($P = 4,3 \pm 0,1$ Торр) и длительности обработки ($\tau = 5$ мин), но значительно отличающихся по мощности электронного пучка ($I_b = 18$ мА и 9 мА при одном и том же ускоряющем напряжении электронной пушки 28 кВ). В первом режиме установившаяся температура поверхности была 415 ± 5 °С, а во втором – 275 ± 5 °С.



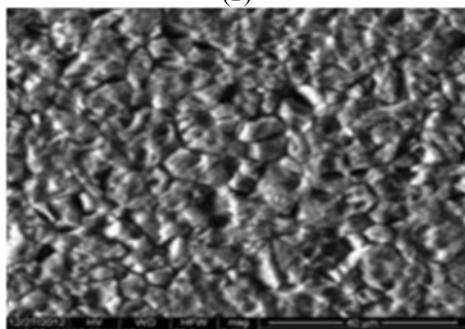
(а)



(б)



(в)



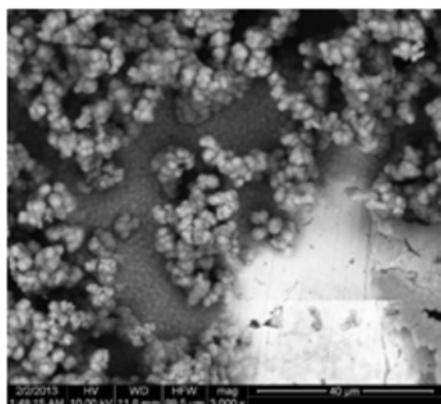
(г)

а) – исходный образец, б) – образец после кислотного травления, в) – образец после кислотного травления обработанный в ЭПП при 330 °С, г) образец после кислотного травления – обработанный образец в ЭПП при 550 °С. Условия обработки: $P = 5$ Торр, $E_b = 30$ кэВ, $I_b = 10$ мА

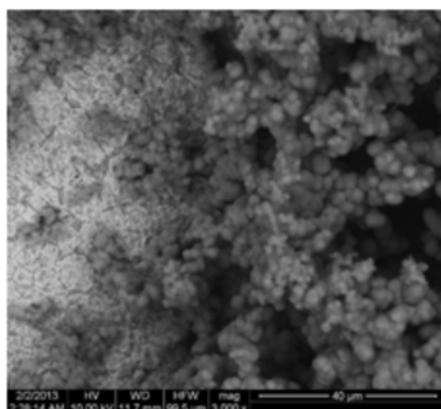
Рис. 2 – SEM-Фотографии поверхности плоских титановых образцов (увеличение $\times 2000$)

Было установлено, что дифрактограммы качественно не отличаются (преимущественно формировался TiO_2 с кристаллической структурой рутила, рис. 3), но относительно пониженное содержание диоксида титана в образце,

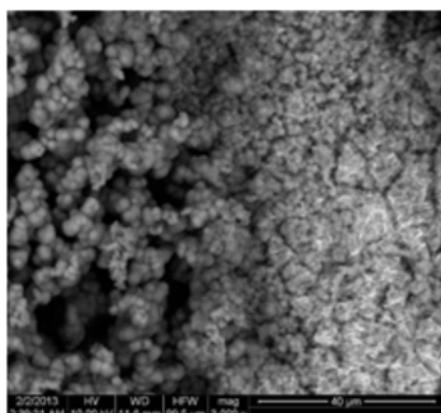
обработанным при 415 ± 5 °С, по сравнению с образцом, обработанным при 275 ± 5 °С, свидетельствует о меньшей толщине окисленного слоя, синтезированного при пониженной температуре.



(а)



(б)



(в)

а) – исходный образец, б) – образец после кислотного травления, в) – образец, обработанный в ЭПП при 550 °С без предварительного кислотного травления. Условия обработки: $P = 5$ Торр, $E_b = 30$ кэВ, $I_b = 10$ мА

Рис. 3 – SEM-фотографии гидроксиапатита, сформировавшегося поверхности плоских титановых образцов (увеличение $\times 3000$).

Измерение контактного угла смачивания для воды на плоских образцах титана до и после ЭПП-обработки показало, что образцы после кислотного травления и образцы с плазмохимически синтезированным TiO_2 -покрытием были более гидрофильными, чем необработанный титан. Эффект был стабильным в течение 48 часов, после чего наблюдалась дегра-

дация смачиваемости. После этого периода наблюдалось незначительное ухудшение гидрофильности образцов с плазмохимически синтезированным TiO_2 , однако у образцов, подвергнутых ЭПП-обработке, полного исчезновения гидрофильности не происходило. В тоже время гидрофильность образцов, подвергнутых только кислотному травлению, че-

рез 21 день стала одинаковой с необработанной титановой подложкой.

Таким образом, посредством ЭПП- стимулированного синтеза может быть получено покрытие из оксида титана, обладающее высокой смачиваемостью и стабильностью гидрофильных свойств при хранении.

Морфология гидроксиапатита, осаждаемого на поверхности титановых образцов после их инкубации образцов в SBF показана на рис. 3. Все изученные образцы преципитировали гидроксиапатит из SBF на своей поверхности.

Гидроксиапатит на контрольном образце титана состоял из разрозненных дискретных кластеров, в то время как ЭПП-стимулированный синтез оксида титана на поверхности улучшал равномерность формирования слоя гидроксиапатита. Слой гидроксиапатита наибольшей толщины и равномерности формировался на поверхности образца, обработанного в ЭПП при 550 °С (предварительное кислотное травление). Осажденный гидроксиапатит формировал макропористые образования удлиненной формы, диаметром ~ 50-100 нм. Значительное число образований обнаруживало тенденцию к агрегации и образованию кластеров диаметром ~ 3 мкм.

Состав ЭПП кислорода, пространственное распределение температуры образца и величина потоков химически активных частиц плазмы были вычислены с помощью компьютерного моделирования. Наиболее интенсивными оказались потоки атомарного и синглетного кислорода, таким образом, именно эти частицы могут вносить наиболее значительный

вклад в образование биосовместимых оксидных TiO покрытий [9].

Таким образом, с помощью пучково-плазменных технологий возможно получение покрытий из оксидов титана, обладающих не только улучшенными поверхностными характеристиками, но и проявляющих биологическую активность, что делает их многообещающим для получения высоко биосовместимых титановых медицинских ортопедических и дентальных имплантатов.

Литература

1. Iwaya Y., Machigashira M., Kanbara K. // *Dental Mater. J.*, 2008 V.27. P. 415.
2. Huang N., Leng Y.X., Yang P. // *The 31st IEEE International Conference on Plasma Science Baltimore, Maryland, USA 2004* P. 355.
3. Ding D., Ning C., Huang L. // *Nanotechnology*, 2009 V.20. P.5103.
4. Dudek A. // *Arch. Metall. Mater.*, 2011. V. 56. P. 135.
5. Boyd A.R., Burke G.A., Duffy H., Holmberg M., O'Kane C., Meenan B.J., Kingshott P. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2011. V. 22. P.71.
6. Katayama H., Katto M., Nakayama T. // *Surf. Coat. Technol.*, 2009. V. 204. P.135.
7. Boyd A.R., Burke G.A., Duffy H., Holmberg M., O'Kane C., Meenan B.J., Kingshott P. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2011. V. 22. P.71.
8. Михайлова Е. А. // *Машиностроение*. 2006. N4. С.32.
9. Васильева Т.М., Лысенко С.Л., Кукареко В.А. // *Физика и химия обработки материалов*. 2010. N5. С.29.

APPLICATION OF ELECTRON-BEAM PLASMA FOR SYNTHESIS OF TITANIUM OXIDES WITH IMPROVED BIOCOMPATIBILITY

T.M. Vasilieva, I.V. Sokolov*

Moscow Institute of Physics and Technology, 141700, Moscow Region., Dolgoprudny, Institutskiy lane 9
*SRC « M.V. Keldysh Research Center» 125438, Moscow, Onegskiy stt., 8

Abstract

Advantages of the electron-beam plasma (EBP) for bio-medical applications were experimentally studied. The bio-active titanium oxide coatings were synthesized in the EBP of oxygen on the surface of plane titanium substrates. All EBP parameters were controlled by adjusting the beam current density and oxygen pressure. The sample temperature was within the range 250-750 °C, the treatment duration was varied as well.

The bioactivity of synthesized TiO₂-coatings was characterized by: the water contact angle measurements and the ability to precipitate hydroxyapatite (the main inorganic component of bones) from the model solution which simulated the composition of the body fluid. The samples with plasmachemically synthesized TiO₂-coatings were more hydrophilic than untreated titanium. The effect was stable during two weeks and then the degradation of the wettability began. The EBP-stimulated TiO₂ synthesis improved the hydroxyapatite formation on the surface of plane titanium substrates. The EBP-stimulated TiO₂ synthesis is promising technique to produce bioactive coatings on the surface of titanium medical dental and bone implants.

Keywords: electron-beam plasma, titanium oxide synthesis, biocompatibility, reactor

ЖАҚСАРТЫЛҒАН БИОҮЙЛЕСІМДІЛІКПЕН ТИТАН ОКСИДТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ ҮШІН ЭЛЕКТРОНДЫ-ШОҚТЫҚ ПЛАЗМАНЫ ҚОЛДАНУ

Т.М.Васильева, И.В.Соколов*

Физика және технологиялар Мәскеу институты, 141700, Мәскеу облысы, Dolgorudniy, Институтский пер., 9
E-mail: tmvasilieva@gmail.com

* «М.В. Келдыш атындағы Ғылыми-зерттеу орталығы», 125438, Мәскеу, Онежская к., 8

Аннотация

Биомедициналық қосымшаларға арналған электроды-сәулелік плазманың (ЭСП) артықшылығы тәжірибелік зерттелді. Титан табаншаның беттік қабатын оттегімен ЭСП арқылы биоактивті титан оксидінен жабынды синтезделінді. Ток шоғына оттегінің қысымы мен тығыздығын таңдау жолымен ЭСП-нің барлық параметрлері реттелінді. Үлгінің температурасы 250-750 °С аралығында болды, сонымен қатар өңдеу ұзақтығы өзгертіліп отырды. Синтезделген TiO₂-жабындының биологиялық белсенділігі сипатталады: дененің организмін құрайтын моделі болып табылатын модельді ерітіндіден гидрокапатитті (бейорганикалық сүйектің негізгі компоненті) отырғызу үшін судың контактісі мен мүмкіндігін бұрыштық есептеулері. Плазмохимиялық әдіспен синтезделінген TiO₂-жабындылары өңделмеген титанға қарағанда гидрофильдірек екені анықталды. Бұл эффект екі апта аралығында тұрақты болды, бірақ жуылуға байланысты нашарлайды. Титан жабындының беттік қабатының жазықтығында ЭСП-қоздырылған гидроксипатиттің TiO₂ синтезі кезінде түзілу жоғарылайды. Медициналық стоматологиялық және сүйектік имплантанттар ретінде қолданылатын титан жабындыларының беттік қабатында биоактивті қабықша алу үшін ЭСП-қоздырылған TiO₂ синтезі перспективті әдіс болып табылады.

Түйінді сөздер: электронды-сәулелі плазма, титан оксиді синтез, Биосовместимость, реактор