

УДК 533.9;538.9

ВЧ-МАГНЕТРОННЫЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАТЕРИАЛАХ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Р.А. Сурменев, М.А. Сурменева, В.Ф. Пичугин, М. Эппле*

Томский политехнический университет

*Институт неорганической химии, Университет Дуйсбург-Эссен, г. Эссен, Германия

E-mail: surmenev@tpu.ru

Методом высокочастотного магнетронного распыления получены кальций-фосфатные покрытия на титане ВТ 1-0 и нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Установлено, что в зависимости от мощности разряда и величины электрического отрицательного смещения на подложке возможно получать или аморфные, или кристаллические покрытия из гидроксиапатита с величиной отношения кальция к фосфору Ca/P , регулируемой в интервале 1,5...3,9.

Ключевые слова:

ВЧ-магнетронное распыление, биосовместимое покрытие, гидроксиапатит, медицинское материаловедение.

Key words:

Rf-magnetron sputtering, biocompatible coating, hydroxyapatite, medical materials science.

Введение

В современной имплантологии для исправления дефектов костной основы или замены ее поврежденных участков широко применяют имплантаты. Имплантаты, контактируя с биологически активными средами, неизбежно подвергаются коррозии и разрушению. Проблема отторжения медицинских имплантатов является актуальной [1], т. к. при использовании медицинских изделий часто не достигается требуемое взаимодействие искусственных поверхностей с костной тканью. Комбинация «имплантат+биосовместимое покрытие» позволяет объединить высокие механические свойства материала основы и биологические качества покрытия, которые придают поверхности имплантата свойства, максимально приближенные к свойствам костной ткани, что улучшает способность имплантата интегрироваться с организмом.

Основными методами, используемыми для формирования биосовместимых покрытий, являются: плазменное напыление, лазерная абляция, микродуговое оксидирование, электрофорез, золь-гель метод и т. д. [1–4]. Эти методы имеют определенные ограничения: несбалансированность по элементному составу, сложность контроля фазового состава, низкая величина адгезионной прочности покрытия, ограниченность в выборе материала основы и т. д. [5].

Известно, что метод высокочастотного магнетронного распыления (ВЧ-распыления) позволяет получать покрытия с высокой величиной адгезионной прочности [6]. При использовании магнетронного распыления на свойства покрытий оказывают влияние: величина отрицательного электрического смещения на подложке, мощность разряда, давление рабочего газа [7]. Однако, в литературе недостаточное внимание уделено комплексному исследованию свойств материала мишени, состава плазмы ВЧ-разряда, влиянию мощности плазмы разряда и дополнительного отрицательного смещения на свойства кальций-фосфатных покрытий.

В настоящей работе приведены результаты исследования состава плазмы ВЧ-разряда, а также элементного и фазового состава кальций-фосфатных покрытий, сформированных при различных значениях мощности разряда, отрицательного электрического смещения на подложке и времени напыления.

Материалы и методы

Для напыления кальций-фосфатных покрытий использовалась промышленная установка 08ПХО-100Т-005 с магнетронным источником. Рабочая частота ВЧ-генератора 5,28 МГц. Мишень для распыления приготовлена путем прессования и последующего спекания синтетического стехиометрического гидроксиапатита (ГА) – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ на воздухе при температуре 1100 °С в течение 1 ч. Согласно данным рентгеновской дифракции, материал мишени является однофазным и представляет собой высококристаллический гидроксиапатит с величиной отношения кальция к фосфору $Ca/P=1,67\pm0,02$. Никаких рефлексов, отнесенных к другим кальций-фосфатным материалам или оксиду кальция, не обнаружено [1].

Режимы напыления покрытий приведены в табл. 1; рабочее давление аргона 0,1 Па (предельное давление в вакуумной камере 10^{-4} Па), расстояние между мишенью и подложками 40 мм. Перед напылением проводилось кипячение образцов в CCl_4 ; сушка газообразным азотом в парах изопропилового спирта, промывка в дистиллированной воде.

Таблица 1. Режимы напыления покрытий

Мощность, Вт	Смещение, В	Время напыления, мин
30; 290	З.П. ¹ ; –50; –100	15; 30; 120; 180

¹ З.П. – заземленный подложкодержатель

Изучение морфологии поверхности покрытий проводилось методом сканирующей электронной

микроскопии), а элементный анализ — методом энергорассеивающей спектроскопии (EDX-метод) с использованием электронного микроскопа *ESEM Quanta 400 FEG from FEI* со встроенным EDX-анализатором (*EDS analysis system Genesis 4000, S-UTW-Si(Li) detector*). Подложки для исследования морфологии и элементного состава покрытий: титан BT1-0, нержавеющая сталь 12X18H10T). Анализ молекулярных связей в покрытиях осуществлялся с использованием метода Фурье ИК-спектроскопии (*Bruker Vertex 70 FTIR Instrument*). В качестве подложек для ИК-спектроскопии использовались монокристаллы KBr. Химический состав плазмы исследовался методом оптической эмиссионной спектроскопии (спектрофотометр *USB 2000*). Спектры излучения плазмы получены в диапазоне 200...860 нм. Расшифровка спектров проводилась с использованием диаграмм Гротриана [8]. Фазовый состав покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа в геометрии Брэгга-Брентано (дифрактометр *Siemens D 500*, подложки: Si, титан BT1-0, нержавеющая сталь 12X18H10T). Размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном плоскостям дифракции, рассчитывался согласно [9]

$$R_{hkl} = k\lambda(\beta\cos\Theta)^{-1},$$

где R_{hkl} — размер кристаллита в направлении, перпендикулярном плоскостям дифракции hkl ; k — константа (принята за 1); λ — длина волны анализирующего рентгеновского пучка; Θ — угол под которым наблюдается дифракция, $\beta = B_{1/2} - b_{1/2}$ — истинная ширина линии; $B_{1/2}$ и $b_{1/2}$ — экспериментальная ширина и инструментальное уширение дифракционного пика на полувысоте интенсивности.

Измерение толщины покрытий проводилось на электронном микроскопе по снимкам поперечных шлифов покрытий. В качестве подложек использовались пластины титана BT1-0.

Результаты и их обсуждение

Поверхность ВЧ-магнетронных пленок является однородной, плотной, не содержит видимых дефектов, трещин и сколов по всей площади (рис. 1). Основными элементами рельефа являются островки в виде куполообразных зерен. Исследования динамики роста покрытия показывают, что на начальных этапах роста (15 мин напыления) покрытие полностью закрывает поверхность подложки.

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что структуру покрытий при заданных параметрах напыления определяют мощность разряда и время напыления. Влияния электрического смещения на структуру покрытий не выявлено. Напыляемые при мощности 30 Вт покрытия рентгеноаморфны. Только после 180 мин напыления появляется рефлекс при $25,8^\circ$, характерный для кристаллического кальций-фосфата.

Использование мощности 290 Вт позволяет получать как аморфные (15, 30 мин напыления), так и

кристаллические покрытия со структурой ГА с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении (002). Это характерно для всех использованных в работе подложек и согласуется с данными [7]. С увеличением времени напыления в интервале 30...180 мин степень кристалличности покрытий увеличивается (рис. 2), появляются рефлексы ГА при $25,8^\circ$ (002), $53,1^\circ$ (004), $31,8^\circ$ (211), $32,2^\circ$ (112), $32,9^\circ$ (300), причем последние три рефлекса перекрываются. Кроме рефлексов, соответствующих кристаллическому ГА, на дифрактограммах не обнаружены рефлексы, относящиеся к другим кальций-фосфатам (трикальций-фосфат, тетракальций-фосфат и т. д.) или кристаллическому CaO. Средний размер кристаллитов для направления (002) рассчитывался по приведенной выше формуле и после 180 мин напыления составил 48 нм. Средний размер кристаллитов в направлении (002) для ГА-мишени — 70 ± 3 нм.

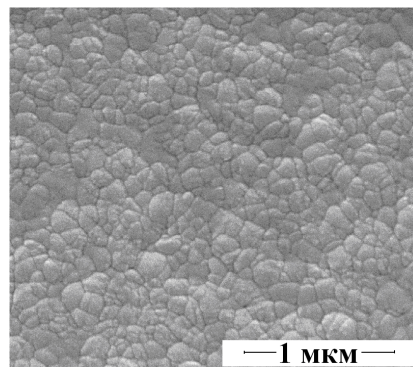


Рис. 1. РЭМ-фотография покрытия. ВЧ-мощность – 290 Вт, время напыления 180 мин

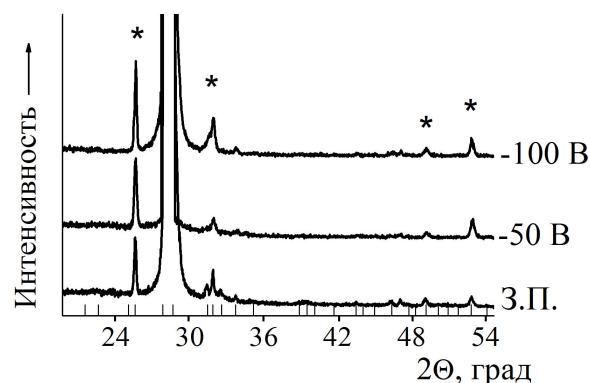


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий. Мощность – 290 Вт, время напыления: 180 мин. * – рефлексы ГА. Вертикальные линии – рефлексы для ГА-мишени

Исследования спектрального состава излучения плазмы ВЧ-разряда показывают, что основными линиями элементов и соединений, входящих в состав плазмы при распылении ГА-мишени, кроме линий излучения рабочего газа, являются линии ионов CaO^+ , PO_4^{3-} , Ca^+ , O^+ . Часть обнаруженных линий излучения может быть отнесена к положительным ионам PO_3^+ , образование которых происходит в результате потери молекулярным ионом PO_4^{3-} одного слабо связанного иона кислорода со-

гласно реакции $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PO}_3^+ + \text{O}^-$. Таким образом, содержание кальция и фосфора в покрытии определяется наличием молекулярных ионов CaO^+ , PO_4^{3-} , Ca^+ , O^+ в плазме ВЧ-разряда, что соответствует литературным данным [7].

ИК-спектры поглощения показывают присутствие в покрытиях молекулярных связей, типичных для ГА (рис. 3). Наряду с этим происходит изменение параметров линий (амплитуда, ширина на полувысоте интенсивности), что вызвано изменением в окружении ионов PO_4^{3-} в составе элементарной ячейки и ориентации кристаллитов в составе покрытия. Это подтверждают результаты, представленные на рис. 3, а также литературные данные [10]. В спектрах поглощения типичными являются линии, соответствующие деформационным и валентным колебаниям ионов PO_4^{3-} при 570 см^{-1} (ν_4), 601 см^{-1} (ν_4) и 1031 см^{-1} (ν_3) [11]. Процесс напыления приводит к частичной потере части групп О-Н, что обнаружено для всех режимов напыления (слабо разрешаются полосы колебаний ионов О-Н при 631 и 3571 см^{-1}). Структура покрытия в данном случае соответствует частично дегидроксилованному ГА с химической формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\text{V}_x$, где V – вакансии ($0 < x < 1$) [12].

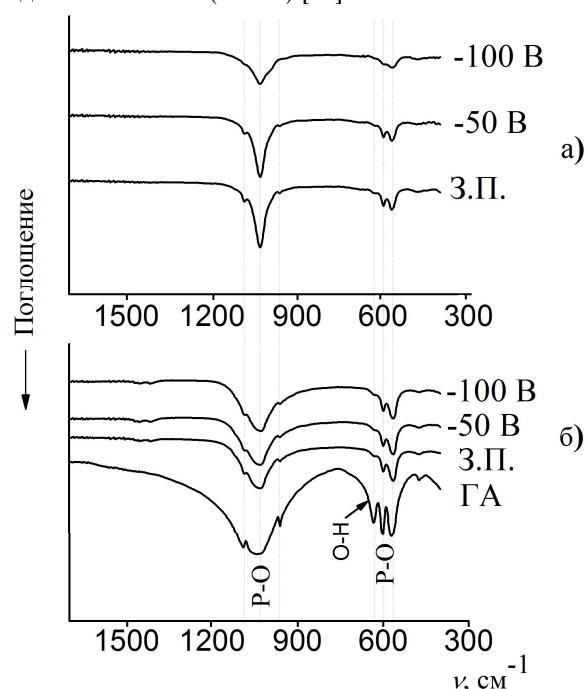


Рис. 3. ИК-спектры покрытий. Время напыления – 180 мин. Поз. 1, мощность: а) 30; б) 290 Вт. ГА – спектр мишени. Подложка – KBr

Анализ элементного состава показал, что покрытия состоят из кальция, фосфора, кислорода с небольшой примесью углерода, т. е. элементный состав покрытий соответствует составу исходной мишени для распыления и не зависит от выбора режима напыления. Соотношение элементов в покрытиях, в частности Ca/P, зависит от мощности, напряжения смещения на подложке и времени напыления (толщины покрытий). Изменение отно-

шения Ca/P от толщины покрытий, напыленных при мощности 290 и 30 Вт, приведено в табл. 2.

Установлено, что увеличение отрицательного электрического смещения приводит к увеличению отношения Ca/P. Рост толщины покрытия сопровождается уменьшением отношения Ca/P, что также обнаружено авторами работы [13], где они объясняют это распылением атомов фосфора из покрытия налетающими отрицательными ионами кислорода, максимальная энергия которых эквивалентна разности потенциалов в катодном промежутке.

Таблица 2. Зависимость отношения Ca/P от параметров напыления покрытий

ВЧ-мощность, Вт	Смещение, В	Время напыления покрытий, мин	Толщина, нм	Отношение Ca/P
30	З.П.	30	20±10	2,01±0,03
		120	100±15	1,86±0,04
		180	150±15	1,84±0,04
	-50	30	20±10	2,5±0,03
		120	80±10	2,25±0,04
		180	140±15	2,12±0,03
	-100	30	20±10	3,90±0,04
		120	70±10	3,62±0,03
		180	100±15	3,41±0,03
290	З.П.	30	120±15	2,15±0,04
		120	515±20	1,67±0,04
		180	815±20	1,58±0,04
	-50	30	105±15	2,19±0,03
		120	560±20	1,76±0,04
		180	870±25	1,53±0,04
	-100	30	100±15	2,34±0,04
		120	650±20	1,86±0,03
		180	990±20	1,56±0,04

Приведенные в табл. 2 экспериментальные данные зависимости отношения Ca/P от толщины покрытия могут быть объяснены тем, что определяющим фактором в преимущественном распылении атомов фосфора или кальцийсодержащих соединений с поверхности конденсации является структура покрытия, причем при температуре подложки недостаточной для начала процесса кристаллизации покрытие аморфно, поэтому эффективно распыляется налетающими частицами из плазмы. Увеличение отрицательного смещения при З.П.; -50 В; -100 В приводит к обогащению покрытия кальцием и, соответственно, увеличению эффективности распыления атомов фосфора. При напылении покрытия (мощность 290 Вт) при температуре подложки достаточной для начала процесса кристаллизации происходит образование химических связей в покрытии, что приводит к уменьшению эффективности распыления из формирующегося покрытия атомов фосфора (после 180 мин. напыления отношение $\text{Ca/P} < 1,67$).

Резюмируя полученные данные по составу кристаллических покрытий, можно заключить, что избыток кальция в покрытиях ($\text{Ca/P} > 1,67$) объясняется присутствием (кроме основной фазы ГА)

аморфного СаО, что также наблюдалось в [14]. Режимы напыления, при которых $\text{Ca/P} < 1,67$ (табл. 2), ведут к получению покрытий со структурой близкой к кальций-дефицитному ГА с химической формулой $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, где $0 < x < 1$ [12, 15].

Заключение

Показано, что метод ВЧ-магнетронного распыления позволяет формировать на поверхности медицинских имплантатов на основе нержавеющей стали 12Х18Н10Т или титана ВТ1-0 гидроксиапатитовые покрытия с величиной отношения $\text{Ca/P} = 1,5 \dots 3,9$. Покрытия, напылённые при мощ-

ности 30 Вт, имеют аморфную структуру. Увеличение мощности ВЧ-разряда до 290 Вт позволяет получать покрытия с нанокристаллической структурой вследствие более высокой температуры подложки в процессе напыления. Изменение мощности ВЧ-разряда и величины отрицательного электрического смещения на подложке дает возможность формировать покрытия для конкретного медицинского приложения с необходимой структурой и регулируемой величиной отношения Ca/P .

Авторы выражают благодарность А.В. Канскому за помощь в выполнении исследований, а также С.И. Твердохлебову за помощь в приготовлении мишени для распыления. Работа поддержана РФФИ (грант 09-02-99035-р_офи) и государственным контрактом ФЦП № 02.512.11.2285.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. – Томск: СТТ, 2001. – 480 с.
2. Шашкина Г.А., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р. Формирование биокерамических покрытий с высоким содержанием кальция на титане // Перспективные материалы. – 2005. – № 1. – С. 41–46.
3. De Sena L.A., de Andrade M.C., Rossi A.M., Soares G.D.A. Hydroxyapatite deposition by electrophoresis on titanium sheets with different surface finishing // J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.). – 2002. – V. 60. – № 1. – P. 1–7.
4. Gross K.A., Berndt C.C. Thermal processing of hydroxyapatite for coating production // J. Biomed Mater Res. – 1998. – V. 39. – № 4. – P. 580–587.
5. Sun L., Berndt C.C., Gross K.A., Kucuk A. Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasma-sprayed Hydroxyapatite coatings // J. Biomed. Mater. Res. – 2001. – V. 58. – № 5. – P. 570–592.
6. Nelea V., Morosanu C., Iliescu M., Mihailescu I.N. Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF-magnetron sputtering // Surface&Coatings Technol. – 2003. – V. 173. – № 2–3. – P. 315–322.
7. Xu S., Long J., Sim L., Diong C.H., Ostrikov K. RF Plasma Sputtering Deposition of Hydroxyapatite Bioceramics: Synthesis, Performance, and Biocompatibility // Plasma Proc. Polym. – 2005. – V. 2. – P. 373–390.
8. Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. – 2005. – [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://www.hbcpnet-base.com/>. – 17.06.2009.
9. Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов Л.В. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах. – Екатеринбург: Изд-во Уральского государственного технического университета: УПИ, 2005. – 23 с.
10. Хамчуков Ю.Д., Клубович В.В., Потапенко И.П., Батраков Н.Ф., Бобровский В.В., Шашков С.Н. Нанесение покрытий на титан методом распыления таблетированного карбонат-гидроксиапатита в плазме ВЧ-разряда // Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 1. – С. 55–59.
11. Эппле М. Биоматериалы и биоминерализация. – Томск: Ветер, 2007. – 144 с.
12. Сурменев Р.А. Формирование биосовместимых кальций-фосфатных покрытий методом высокочастотного магнетронного распыления: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2008. – 19 с.
13. Feddes B., Wolke J.G.C., Jansen J., Vredenberg A.M. Radio frequency magnetron sputtering deposition of calcium phosphate coatings: The effect of resputtering on the coating composition // J. of Applied Physics. – 2003. – V. 93. – № 12. – P. 9503–9508.
14. Long J., Sim L., Xu S., Ostrikov K. Reactive Plasma-Aided RF Sputtering Deposition of Hydroxyapatite Bio-implant Coatings // Chem. Vap. Deposition. – 2007. – V. 13. – № 6–7. – P. 299–306.
15. Dorozhkin S., Eppel M. Die biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten // J. Angew. Chem. – 2002. – V. 114. – № 17. – P. 3260–3277.

Поступила 17.06.2009 г.