

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИСТЕМЫ «ОКСИДНОЕ ПОКРЫТИЕ / (BT6) ПОДЛОЖКА»,
СФОРМИРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ПЛАЗМЕННО-АССИСТИРОВАННЫМ
МЕТОДОМ**

Н.А. ПРОКОПЕНКО¹, Ю.Ф. ИВАНОВ¹, М.С. ПЕТЮКЕВИЧ², Е.А. ПЕТРИКОВА¹, О.С. ТОЛКАЧЕВ²

¹ Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: nick08_phantom@mail.ru

На сегодняшний день требованиям, которые современная медицина предъявляет к имплантационным материалам, более всего соответствуют нержавеющая аустенитная сталь, титан и некоторые титановые сплавы [1]. Основными достоинствами этих материалов являются их высокая коррозионная стойкость и хорошая биосовместимость, слабая токсичность, низкие коэффициенты термического линейного расширения и теплопроводности, немагнитность, небольшой удельный вес. Титан и его традиционные сплавы являются идеальными биомедицинскими материалами с хорошими механическими свойствами, биосовместимостью и коррозионной стойкостью. Эти материалы в основном используются в ортопедии и зубных имплантатах, таких как пластины, стенты, протезы тазобедренного и коленного суставов, корни зубов и т. д.

Чистый (технически чистый) титан имеет некоторые ограничения, такие как низкая сопротивляемость высоким усталостным нагрузкам и плохая износостойкость [2]. Для повышения механических и трибологических характеристик титана в Уфимском университете науки и технологий (УУНиТ) и Институте физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН разработана технология получения заготовок титана в ультрамелкозернистом (наноструктурном) состоянии, позволяющая существенно повысить механические, трибологические и усталостные характеристики материала [3, 4]. Данный метод, как и многие ему подобные, основанные на термомеханическом воздействии на материал, является ресурсозатратным, что существенно сдерживает его внедрение в реальный сектор экономики.

Во всех случаях, когда прочность технического титана недостаточна, применяют титановые сплавы. В ряде работ, однако, высказываются опасения по поводу применения титановых сплавов для изготовления имплантатов вследствие существования вероятности выхода легирующих элементов на поверхность имплантата, что может привести к интоксикации окружающих тканей [5-8]. Так, в состав сплавов BT-6 и BT-16 входят алюминий, ванадий и молибден, которые сами по себе являются токсичными и при попадании в живые ткани могут привести к нежелательным процессам в организме [8]. Решить данную проблему можно за счет нанесения биоинертных высокоадгезионных покрытий на титановые сплавы, из которых изготовлен имплантат, что может снизить риск возникновения токсических явлений и аллергических реакций вследствие присутствия в исходном материале легирующих добавок. Использование вакуумно-дугового с плазменным ассистированием метода нанесения покрытий на поверхность различных материалов и изделий удовлетворяет этим и другим современным требованиям, предъявляемым к имплантатам, а именно к повышению их механической прочности и сопротивляемости высоким усталостным нагрузкам.

Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании структуры и свойств системы «пленка/(BT6) подложка», вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом.

В качестве материала подложки использовали образцы титанового сплава марки BT6 (до 0,1Si-до 0,6Fe-до 0,1C-(3,5-5,3)V-до 0,05 N-(5,3-6,8)Al-до 0,3Zr, остальное Ti, вес.%) [9]. Образцы имели форму пластинок с размерами 15x15x10 мм. Эксперименты по нанесению оксидных покрытий (оксиды титана и оксиды циркония) проводили на ионно-плазменной установке «КВИНТА», разработанной в лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН [10]. Часть пленок оксидов была сформирована на образцах сплава марки BK8.

Исследование структуры и элементного состава образцов осуществляли методами сканирующей (прибор Philips SEM-515 с микроанализатором EDAX ECON IV) и просвечивающей дифракционной (прибор JEM 2100F, JEOL) электронной микроскопии. Фольги (объекты исследования методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии) изготавливали ионным утонением (установка Ion Slicer EM-091001S, утонение осуществляется ионами аргона) пластинок, вырезанных из массивных образцов на установке Isomet Low Speed Saw перпендикулярно поверхности модифицирования, что позволяло проследить изменение структуры, элементного и фазового состава материала по мере удаления от поверхности образца (поверхности формирования пленки). Исследование фазового состава и структурных параметров системы «пленка/подложка» проводили на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Использовали базу данных PDF 4+, а также программу полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Трибологические испытания (определяли параметр износа и коэффициент трения) образцов осуществляли на трибометре TRIBOtechnic (условие сухого трения при комнатной температуре, контртело – шарик ШХ15 диаметром 6 мм, диаметр трека 2 мм, скорость вращения образца 2,5 см/с, нагрузка на индентор 4 Н, количество оборотов 8000). Измерение микротвердости осуществляли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,3 Н.

Характерное изображение структуры пленки, полученное методами сканирующей электронной микроскопии, представлено на рисунке 1. На поверхности покрытия наблюдается капельная фракция. Средние размеры капель пленки оксида титана 12 мкм; пленки оксида циркония – 15 мкм. Однако, количество капель на единице площади поверхности пленки выше для пленки оксида титана, по сравнению с пленкой оксида циркония. Установлено, что количество капель на единице площади поверхности пленки и их размеры являются регулируемой величиной и зависят от тока плазмогенератора с накалимым катодом (ПИНК).

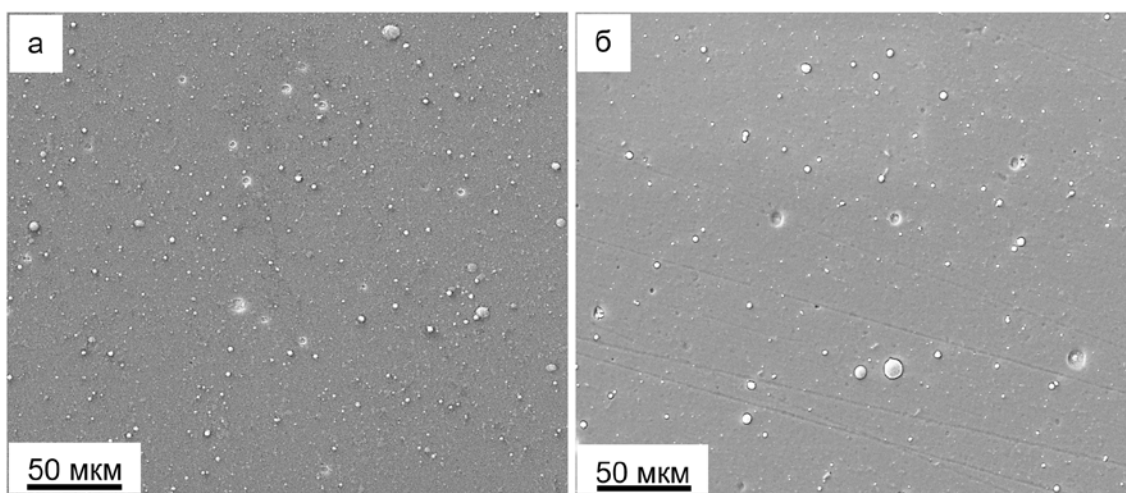


Рисунок 1. Фотографии поверхности образца, полученные методами сканирующей электронной микроскопии: а) пленка оксида титана; б) пленка оксида циркония

Методами микрорентгеноспектрального анализа показано, что основными химическими элементами сформированных пленок являются кислород и титан (рисунок 2, а), либо кислород и цирконий (рисунок 2, б). Микрокапли, присутствующие на пленке, имеют практически такой же элементный состав, что и пленка.

Результаты рентгеноструктурного анализа пленок свидетельствуют о том, что полученные пленки являются однофазными материалами и содержат диоксид титана либо диоксид циркония.

Таким образом, продемонстрирована возможность формирования на поверхности титанового сплава марки ВТ6 вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом пленок оксидов титана и оксидов циркония толщиной до 5 мкм. Показано, что процесс

осаждения пленки сопровождается формированием капельной фракции. Размеры капель и их относительное содержание на поверхности пленки являются регулируемой величиной, зависящей как от элементного состава пленки, так и от режимов ее осаждения.

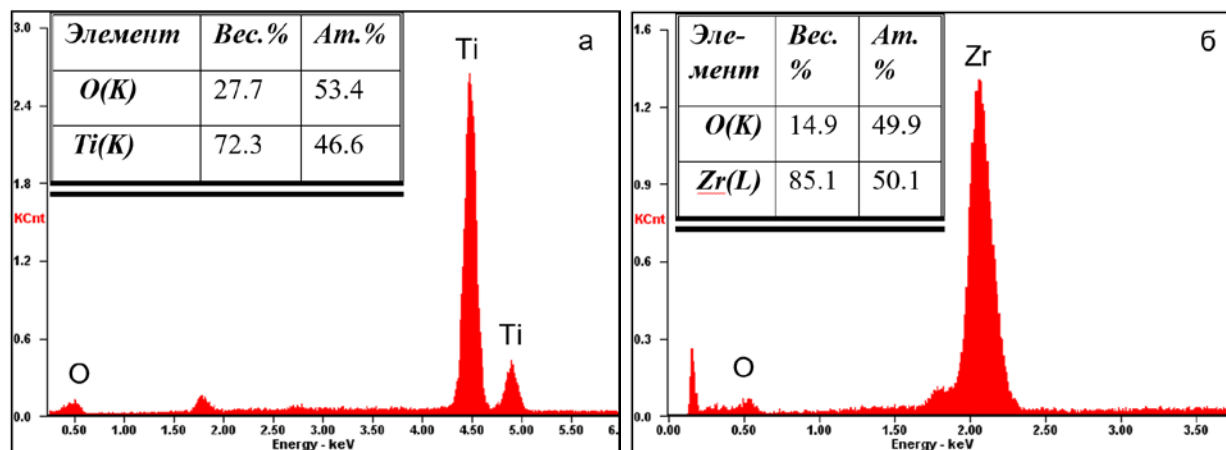


Рисунок 2. Энергетические спектры, полученные при микрорентгеноспектральном анализе (в таблицах приведен элементный состав пленок): а) пленка оксида титана; б) пленка оксида циркония

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-69-00074).

В работе применялось оборудование ЦКП НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. ГОСТ ISO 10993-18-2011. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 19 с.
2. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник. – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.
3. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией – Москва: Логос, 2000. – 272 с.
4. Курзина И.А., Божко И.А., Ерошенко А.Ю., Калашников М.П., Шаркеев Ю.П. Эволюция структуры и механических свойств ультрамелкозернистого титана // Материаловедение. - 2010. – № 5. – С. 48–54.
5. Eisenbarth E., Velten D., Schenk-Meuser K. et al. Interactions between Cells and Titanium Surfaces // Biomolecular Engineering. – 2002. – V. 19. – P. 243–49.
6. Kim D.J., Lee M.H., Lee D.Y., Han J.S. Mechanical Properties, Phase Stability, and Biocompatibility of (Y, Nb)-TZP/Al(2)O(3) Composit Abutments for Dental Implant // Journal of Biomedical Materials Research. – 2000. – V. 53. P. 438–443.
7. Ratner B.D. New Ideas in Biomaterials Science – A Path to Engineered Biomaterials // Journal of Biomedical Materials Research. – 1993. – V. 27. – P. 837–850.
8. Velten D., Biehl V., Aubertin F. et al. Preparation of TiO(2) Layers on Cp-Ti and Ti6Al4V by Thermal and Anodic Oxidation and by Sol-gel Coating Techniques and Their Characterization // Journal of Biomedical Materials Research. – 2002. – V. 59. – P. 18–28.
9. Титан и сплавы титановые деформируемые. ГОСТ 19807-91.
10. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов / под общ. ред. Н.Н. Коваля и Ю.Ф. Иванова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 312 с.