УДК 533.9;538.9

ВЛИЯНИЕ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ВЫХОД НИКЕЛЯ ИЗ ПОДЛОЖЕК NITI В ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

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

Томский политехнический университет *Институт неорганической химии, Дуйсбург-Эссен университет, Эссен, Германия E-mail: surmenev@tpu.ru

Представлены результаты исследования морфологии поверхности, фазового и элементного состава кальций-фосфатных покрытий на поверхности NiTi, сформированных методом высокочастотного магнетронного распыления, после их растворения в физиологическом растворе или дистиллированной воде. Покрытия, напыленные при мощности 30 Вт, рентгеноаморфны и полностью растворяются в течение 42 дней выдержки в растворе и не оказывают влияния на скорость выхода никеля. Поликристаллические покрытия, полученные при мощности 290 Вт, малорастворимы. Скорость выхода токсичного никеля из поверхностных слоев NiTi в окружающую среду снижается в 7...10 раз.

Ключевые слова:

Никелид титана, кальций-фосфатное покрытие, гидроксиапатит, ВЧ-магнетронное распыление, растворение, выход никеля. *Кеу words:*

Nickel titanium, calcium-phosphate coating, hydroxyapatite, rf-magnetron sputtering, dissolution, nickel release.

Введение

Никелид титана NiTi обладает высокими термомеханическими характеристиками, высокой эластичностью, эффектом «памяти формы». Механические свойства NiTi обуславливают его применение в биомедицинской технике при изготовлении медицинских имплантатов [1]. Типичным примером служат стенты [2, 3], пористые межпозвоночные диски [4] и крепежи [5, 6] для хирургии. Однако проблема биосовместимости NiTi до сих пор не решена [4, 7]. При имплантации NiTi в организм зачастую наблюдаются воспалительные и канцерогенные процессы, связанные с растворением никеля в тканевых жидкостях. Этот металл в виде ионов Ni²⁺ оказывает выраженное хемотаксическое действие на клетки организма [4, 7–9].

Скорость диффузии никеля из имплантатов, изготовленных из различных сплавов (NiTi [9–12], Cu18Ni20Zn 83Cu2Ni10Zn5Sn, [13], 62,5Cu23Ni12Zn2,5Sn и 32Cu66Ni2Fe), исследовалась во многих работах [4, 7, 10]. Отмечается, что скорость выхода никеля зависит от условий проведения эксперимента и от способа подготовки поверхности NiTi. Для уменьшения диффузии никеля предложены различные способы обработки поверхности NiTi: механическая или электрохимическая обработка, химическое травление, тепловое воздействие, облучение лазерным и электронным пучками [7], формирование тонкого оксидного или нитридного слоя для увеличения коррозионной стойкости поверхности [4, 10-12, 14]. Одним из путей, позволяющих исключить или минимизировать высвобождение никеля, является формирование защитного покрытия на его поверхности [15, 16]. Ряд авторов [17, 18] формировали кальций-фосфатное (Ca-P) покрытие на NiTi погружением сплава в перенасыщенный раствор фосфата кальция.

Сформированное с помощью физических методов биосовместимое покрытие снижает скорость выхода никеля из металлических имплантатов, выполненных из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, титановых сплавов (например, Ti6Al4V [19, 20]) и Ni-Ті [21]. Для этого покрытие должно быть слабо растворимым, плотным, беспористым, в сочетании с высокой адгезионной прочностью с металлической матрицей. В работе [21] показано, что сформированное методом ВЧ-магнетронного распыления Са-Р-покрытие перспективно для использования в медицинской практике, т. к. отвечает указанным выше требованиям. Определена также толщина покрытия (1,6±0,4 мкм), обеспечивающая оптимальные значения адгезионной и когезионной прочности Са-Р-покрытия к NiTi.

В данной работе приведены результаты исследования способности Са-Р-покрытия, осажденного методом ВЧ-магнетронного распыления, блокировать выход токсичных ионов никеля из приповерхностных слоев NiTi в окружающую среду (вода; 0,9 % раствор NaCl). Представлены результаты исследования морфологии поверхности и физикохимических свойств покрытий до и после выдержки подложек с покрытием в указанных средах.

Методика эксперимента

Для напыления Ca-P-покрытий использовалась промышленная установка 08ПХО-100Т-005 с магнетронным источником (рабочая частота ВЧ-генератора 5,28 МГц). Для нанесения покрытий установлены следующие параметры: рабочее давление – 0,1 Па (предельное давление в вакуумной камере – 10⁻⁴ Па), расстояние между мишенью и подложками – 40 мм, время напыления – 2 ч., рабочий газ: аргон, кислород. Формирование покрытий происходило при ВЧ-мощности 30, 290 Вт. Температура поверхности подложки во время напыления Ca-P- покрытия измерялась хромель-копелевой термопарой и при мощности 30 Вт была 130 °С, а при мощности 290 Вт имела значение 300 °С. Поверхность образцов была полностью закрыта покрытием.

Мишень для распыления была приготовлена из синтетического гидроксиапатита (ГА) – Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. В качестве подложек использован сплав никелида титана NiTi (аустенитная фаза, *«medical grade»*, *Memory Metalle GmbH*, Германия). Температуры фазовых переходов: A_p =21,5 °C (эндотермический пик при 0,2 °C) и M_p =16,4 °C.

Пластина NiTi разрезалась на образцы $(10 \times 10 \text{ мм}^2)$ с использованием механических настольных пресс-ножниц (метод холодной резки металла). Перед напылением проводилось кипячение образцов в CCl₄; сушка газообразным азотом в парах изопропилового спирта, промывание в дистиллированной воде.

Исследования выхода никеля проводились в стационарных условиях, моделирующих зону асептического воспаления, неизбежно возникающего после имплантации любых изделий: кислая среда, отсутствие направленного движения жидкости (отек ткани). Культивирование проводилось в 0,9 % стерильном растворе NaCl в течение 6 недель при 37 °С согласно требованиям ГОСТ Р ИСО 10993-5 (1992 г.). Кроме того, для измерения выхода никеля применялась дистиллированная вода (Pure-lab Ultra Instrument – ELGA). Для приготовления соляного раствора 0,9 % NaCl использовался ультрачистый порошок NaCl, полученный от *Merck* (Suprapur[®]); максимальная концентрация никеля Ni в порошке NaCl составляла 0,01 ppm в соответствии с данными производителя. Концентрация никеля во всех растворах перед экспериментами была ниже предела обнаружения прибора 0,2 ppb. По прошествии определенных интервалов времени 1 мл раствора изымался для измерения концентрации никеля. Этот объем не восполнялся, чтобы исключить загрязнение раствора. Кумулятивная масса никеля на единицу поверхности (мкг/см²) рассчитывалась согласно формуле:

$m_{\rm Ni} = (V_p \cdot C_{\rm Ni}) / S_{noe.},$

где V_p – объем раствора, 60 мл; C_{Ni} – концентрация в единицах ppb (1 ppb=1 мкг/л); S_{noe} – площадь поверхности, 2,08 см²; m_{Ni} – кумулятивная масса никеля, мкг/см².

Средняя скорость выхода никеля за промежуток времени от t_i до t_{i-1} между двумя измерениями концентрации рассчитывалась согласно уравнению

$$v_{i,i-1} = (m_i - m_{i-1})/(t_i - t_{i-1}), i=1, 2, ..., 7,$$

где m_i и m_{i-1} — кумулятивная масса никеля в соответствующие моменты времени t_i и t_{i-1} .

Для определения концентрации никеля использовался метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС, прибор АА-спектрометр М-серии с графитовой печкой GF 95).

Морфологию поверхности и элементный состав Са-Р-покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) ESEM Quanta 400 FEG from FEI, со встроенным EDX-анализатором (EDS analysis system Genesis 4000, S-UTW-Si(Li)detector), работающим в условиях высокого вакуума (10⁻⁵ Па). Перед исследованием образцы покрывались золотом и палладием. Фазовый состав покрытий определялся методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Siemens Diffraktometer D500 (Си K_{α} -излучение с λ =1,5406 Å при 40 кВ и 20 мА). Для интерпретации дифрактограмм использовалась база данных International Center for Diffraction Data (ICDD): номер карточки для синтетического ГА (9-432); для никелида титана (кубическая аустенитная фаза) (18-0899). Полученные дифрактограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа с использованием программного комплекса Powder Cell 2.4.

Для определения толщины покрытия часть образца маскировалась в процессе напыления для получения границы раздела покрытие-подложка. Толщина покрытий определялась на механическом профилометре Talysurf 5 (*Tyler-Hobson, England*) Толщина напыленных покрытий составляла 0,6±0,1 мкм для мощности 290 Вт и 0,10±0,02 мкм для мощности 30 Вт. Толщина покрытий определялась также по фотографиям шлифов поперечных срезов покрытий на кремниевых подложках.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы Са-Р-покрытий. На дифрактограммах покрытий, сформированных ВЧ-магнетронным распылением при мощности 290 Вт, присутствуют рефлексы ГА при 25,9° (002), 31,7° (211), 32,1° (112), 32,9° (300). Са-Р-покрытие, сформированное при мощности 290 Вт, является поликристаллическим со структурой ГА, в то время как покрытие, сформированное при мощности 30 Вт, является рентгеноаморфным.

Данный факт может быть объяснен более высокой температурой подложки при мощности 290 Вт, что обуславливает высокую подвижность адатомов на поверхности и стимулирует процесс кристаллизации. ВЧ-мошность 30 Вт не обеспечивает температуры подложки, способствующей диффузии адатомов. Следует отметить, что атмосфера рабочего газа не влияет на структуру покрытий. Для обоих режимов распыления (30 и 290 Вт) отсутствуют отличия дифрактограмм для покрытий, нанесенных в атмосфере аргона или кислорода. С учетом уширения дифракционных рефлексов рассчитывались среднее значение размера области когерентного рассеяния, которое оказалось равным 50±10 нм, и средняя величина внутренних упругих напряжений $\Delta d/d = (7 \pm 1) \cdot 10^{-3}$, образование которых связано с процессом осаждения покрытий.



Рис. 1. Дифрактограммы Са-Р-покрытий, сформированных при мощности 30 и 290 Вт в атмосфере аргона. Вертикальными линиями обозначены рефлексы для гидроксиапатита (№ 09-432)

Типичная морфология поверхности магнетронных Са-Р-покрытий до и после погружения в жидкость и спектры энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) представлены на рис. 2, *a*, *б*, *в*. Поверхность покрытий является однородной, плотной, не содержит видимых дефектов, трещин и сколов, нанесенное покрытие повторяет рельеф поверхности подложки NiTi (рис. 2, *a*). Энергорассеивающий рентгеновский анализ показал присутствие кальция, фосфора и кислорода, что свидетельствует о наличии кальций-фосфатного слоя на поверхности подложки (рис. 3, *г*). При этом до погружения в растворы отношение Ca/P равно 1,67...1,70. Отметим, что теоретическое значение Ca/P для гидроксиапатита равно 1,67. Исследование морфологии поверхности Ca-P-покрытий после 6 недель биодеградации в соляном растворе (аналогичные результаты получены для воды) продемонстрировало частичное отслоение покрытия (рис. 3, δ), сформированного при мощности 290 Вт. Исследование элементного анализа покрытия (290 Вт) показало снижение содержания в нем кальция и фосфора (рис. 3, δ).

Уменьшение отношения Са/Р после 6 недельного погружения в жидкость до значения 1,56...1,65 может быть следствием формирования в процессе напыления покрытия аморфного оксида кальция СаО, имеющего высокую скорость растворения. Результаты СЭМ показали, что сформированное при мощности 30 Вт покрытие растворяется после 6 недель погружения его в экспериментальные жидкости. В этом случае, согласно элементному анализу, кальций и фосфор на поверхности NiTi не обнаружены, что свидетельствует о полном растворении Са-Р-слоя (рис. 2, е). Высокая скорость биодеградации покрытий обусловлена их аморфной структурой. Отличий между свойствами Са-Р-покрытий, сформированных при 30 и 290 Вт в атмосфере рабочего газа Ar или O₂, не выявлено.

Подобное поведение Ca-P-покрытий при нахождении их в растворах согласуется с результатами, представленными на рис. 3, где приведены усредненные зависимости кумулятивного выхода ионов никеля из подложек с покрытием и без покрытия в воду и соляной раствор. Данные о скорости выхода никеля для подложек, напыленных в двух



Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности и ЭДРА-спектры покрытий, напылённых при 290 Вт в исходном состоянии (a, r), после культивирования в соляном растворе (б, д) и напыленных при мощности 30 Вт после 42 дней культивирования в соляном растворе (в, е)



Рис. 3. Кумулятивный выход никеля для покрытий, сформированных при мощности: а) 290 и б) 30 Вт. Продолжительность экспериментов 42 дня. Для сравнения приведены результаты выхода никеля для образцов NiTi без покрытия

различных экспериментальных режимах, приведены в таблице.

Кривые зависимости скорости выхода Ni сквозь поликристаллическое Са-Р- покрытие, полученное при мощности 290 Вт, от времени погружения описываются логарифмическим законом с выходом в зону насыщения после 3-4 недель выдержки в биологической жидкости. В зависимости от физикохимических параметров (степень кристалличности, растворимости, морфологии) Са-Р-покрытия скорость выхода никеля принимает разные значения. Так увеличение концентрации никеля в течение первых 7 дн. (рис. 3, а) может быть связано с тем, что сформированное при мощности 290 Вт покрытие содержит в своем составе аморфный оксид кальция CaO, скорость растворения которого значительно выше, чем кристаллического ГА. Растворение аморфного оксида кальция СаО приводит к появлению открытых участков подложки.

В [7] описаны коррозийные свойства никелида титана и показано, что он в средах, моделирующих физиологические жидкости, хорошо пассивируется. После этого скорость выхода никеля для образцов, напыленных при мощности 290 Вт, замедляется до величины 0,4...0,5 нм/(см²-день). Логической интерпретацией полученных данных может быть следующая цепочка событий: растворение оксида кальция CaO, образование пассивирующего слоя на открытых участках NiTi, постепенное растворение Са-Р-слоя [7].

Таблица. Выход ионов никеля Nⁱ⁺ для дистиллированной воды и 0,9 % раствора NaCl

Режим напыления	Средняя скорость выхода ионов ни- келя, нг/(см²·день)			
	Вода		0,9 % раствор NaCl	
	Дни, 0-7	Дни, 7-42	Дни, 0-7	Дни, 7-42
290 Вт / аргон и кислород	7,7±0,1	0,4±0,1	6,9±0,1	0,5±0,1
30 Вт / аргон и кислород	18,8±1,3	3,6±0,3	18,7±0,9	2,4±0,3
NiTi без покрытия	14,5±1,7	4,4±0,3	15,3±1,7	3,4±0,4

Согласно полученным данным (рис. 3, δ , и таблица) Са-Р-покрытие, напылённое при мощности 30 Вт, не приводит к значительному снижению скорости выхода никеля из подложек NiTi. Скорость выхода никеля через покрытие, напылённое при мощности 290 Вт, в 7...10 раз ниже значения, полученного для подложек NiTi без покрытия и с покрытием, сформированным при мощности 30 Вт. Значительных отличий в скорости выхода никеля в дистиллированную воду и 0,9 % раствор хлорида натрия не обнаружено.

Заключение

Исследованы морфология поверхности, фазовый и элементный состав кальций-фосфатных покрытий

на поверхности NiTi, сформированных методом высокочастотного магнетронного распыления, после нахождения их в физиологическом растворе или дистиллированной воде. Установлено, что скорость выхода ионов никеля Ni²⁺ в биологически активные среды через Ca-P-покрытие тесно связана со структурой покрытий, которая в свою очередь зависит от параметров процесса напыления. Выявлено, что поликристаллическое Ca-P-покрытие толщиной 500±20 нм, сформированное при ВЧ-мощности 290 Вт, приводит к уменьшению содержания никеля в экспериментальных жидкостях в 7...10 раз по сравнению с подложками без Ca-P-покрытия. Рентгено-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Yahia L. Shape memory implants. Berlin: Springer, 2000. 349 p.
- Orthodontic materials. Scientific and clinical aspects / Ed. by W.A. Brantley, T. Eliades. – Stuttgart: Thieme, 2001. – 310 p.
- Ding X., Tay B.K., Tan H.S., Lau S.P., Cheung, W.Y., Wong, S.P. Preferential orientation of titanium carbide films deposited by a filtered cathodic vacuum arc technique // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V. 138. – № 2–3. – P. 301–306.
- Bansiddhi A., Sargeant T.D., Stupp S.I., Dunand D.C. Porous NiTi for bone implants // A review. Acta Biomater. – 2008. – V. 4. – P. 773–782.
- Barouk L.S. Osteotomies of the great toe // J. Foot Surg. 1992. V. 31. – P. 388–399.
- Krone L., Mentz J., Bram M., Buchkremer H.P., Stover D., Wagner M., Eggeler G., Christ D., Reese S., Bogdanski D. a. o. The potential of powder metallurgy for the fabrication of biomaterials on the basis of nickel-titanium: A case study with a staple showing shape memory behaviour // Adv. Eng. Mater. – 2005. – V. 7. – P. 613–619.
- Shabalovskaya S., Anderegg J., Van Humbeeck J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications // Acta Biomater. – 2008. – V. 4. – № 3. – P. 447–467.
- Wever D.J., Veldhuizen A.G., Sanders M.M., Schakenraad J.M., Van Horn J.R. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickeltitanium alloy // Biomaterials. – 1997. – V. 18. – P. 1115–1120.
- Arndt M., Scully T., Bourauel C. Nickel ion release from orthodontic NiTi wires under simulation of realistic in-situ conditions // J. Mater. Sci. – 2005. – V. 40. – P. 3659–3667.
- Peitsch T., Klocke A., Kahl-Nieke B., Prymak O., Epple M. The release of nickel from orthodontic NiTi wires is increased by dynamic mechanical loading but not constrained by surface nitridation // J. Biomed. Mater. Res. A. 2007. V. 82. № 3. P. 731–739.
- Yeung K.W.K., Chan R.Y.L., Lam K.O., Wu S.L., Liu X.M. a. o. In vitro and in vivo characterization of novel plasma treated nickel titanium shape memory alloy for orthopedic implantation // Surf. Coat. Technol. – 2007. – V. 202. – P. 1247–1251.
- Liu X.M., Wu S.L., Chu P.K., Chung C.Y., Chu C.L. In vitro corrosion behavior of TiN layer produced on orthopedic nickel-titanium shape memory alloy by nitrogen plasma immersion ion implantation using different frequencies // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 2463–2466.

аморфное Ca-P-покрытие толщиной 100±10 нм, напылённое при мощности 30 Вт, после 6 недель погружения в реагенты полностью растворяется. Не обнаружено влияния атмосферы рабочего газа (аргон, кислород) при формировании покрытий на содержание никеля в биологических жидкостях (дистиллированная вода, соляной раствор).

Авторы выражают благодарность А.В. Канскому и С.И. Твердохлебову за приготовление мишени для распыления, а также С. Букерше, К. Браунер и В. Хильтенкамп за плодотворные дискуссии и помощь в выполнении исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-02-99035-р офи).

- Milosev I., Kosec T. Metal ion release and surface composition of the Cu-18Ni-20Zn nickel-silver during 30 days immersion in artificial sweat // Appl. Surf. Sci. – 2007. – V. 254. – № 2. – P. 644–652.
- Chan Y.L., Wu S.L., Liu X.M., Chu P.K., Yeung K.W.K., Lu W.W., Ngan A.H.W., Luk K.D.K., Chan D., Cheung K.M.C. Mechanical properties, bioactivity and corrosion resistance of oxygen and sodium plasma treated nickel titanium shape memory alloy // Surf. Coat. Technol. – 2007. – V. 202. – P. 1308–1312.
- Wever D.J., Veldhuizen A.G., de Vries J., Busscher H.J., Uges D.R.A., Van Horn J.R. Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy // Biomaterials. – 1998. – V. 19. – P. 761–769.
- Jiang H.C., Rong L.J. Effect of hydroxyapatite coating on nickel release of the porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS method // Surf. Coat. Technol. – 2006. – V. 201. – P. 1017–1021.
- Choi J., Bogdanski D., Koller M., Esenwein S.A., Muller D., Muhr G., Epple M. Calcium phosphate coating of nickel-titanium shape-memory alloys. Coating procedure and adherence of leukocytes and platelets // Biomaterials. – 2003. – V. 24. – № 21. – P. 3689–3696.
- Prymak O., Bogdanski D., Esenwein S.A., Koller M., Epple M. Ni-Ti shape memory alloys coated with calcium phosphate by plasma-spraying. Chemical and biological properties // Mat.-Wiss. u. Werkstofftech. – 2004. – V. 35. – P. 346–351.
- 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.
- 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.
- Pichugin V.F., Surmenev R.A., Shesterikov E.V., Ryabtseva M.A., Eshenko E.V., Tverdokhlebov S.I., Prymak O., Epple M. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel-titanium by rf-magnetron sputtered deposition: composition, structure and micromechanical properties // Surface & Coatings Technology. - 2008. – V. 202. – № 16. – P. 3913–3920.

Поступила 16.06.2009 г.