

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ С ЭЛЕКТРЕТНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТАХ

¹С.И. Багаев, ¹А.Т. Волочко, ¹Г.В. Марков, ¹И.П. Смягликов,
²А.П. Бурмаков, ²В.Н. Кулешов, ³О.В. Купреева, ³С.К. Лазарук

¹Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Беларусь

В работе приведены экспериментальные исследования электретных свойств покрытий на основе оксида тантала TaO_x , нанесенных на титановые образцы. Проведено исследование скорости релаксации нескомпенсированного заряда покрытий, полученных различными методами. Установлено, что наилучшими электретными свойствами обладают покрытия, синтезированные способом электрохимического оксидирования. Показано, что электретный заряд с поверхностной плотностью $4,4 \cdot 10^{-4}$ Кл/м² сохраняется на протяжении не менее 90 дней.

Ключевые слова: оксид тантала, электретный заряд, титановые имплантаты

FORMATION OF COATINGS WITH ELECTRET PROPERTIES ON TITANIUM IMPLANTS

¹S.I. Bahayeu, ¹A.T. Volochko, ¹G.V. Markov, ¹I.P. Smyaglikov
²A.P. Burmakov, ²V.N. Kuleshov, ³O.V. Kupreeva, ³S.K. Lazarouk

¹Physical-Technical institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

²Belarusian State University, Minsk, Belarus

³Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus

The paper presents experimental studies of the electret properties of coatings based on tantalum oxide TaO_x deposited on titanium samples. The relaxation rate of an uncompensated charge of the coatings obtained by various methods is investigated. It has been found that coatings synthesized by the electrochemical oxidation have the best electret properties. It was shown that the electret charge with a surface density of $4.4 \cdot 10^{-4}$ coulombs/m² remains for at least 90 days.

Keywords: tantalum oxide, electret charge, titanium implants

E-mail: ltm.plasmoteg@gmail.com

Введение

В настоящее время основным материалом для изготовления металлических имплантатов является титан и его сплавы, так как они обладают высокими физико-механическими показателями, среди которых особо следует отметить прочность, коррозионную стойкость, низкую плотность, а также проявляют свойство биосовместимости с живым организмом [1, 2]. Однако в долгосрочном периоде, вследствие протекания коррозионных процессов при взаимодействии металлических частей имплантатов с живыми тканями, может происходить частичное растворение металла, приводящее к воспалительным и аллергическим реакциям в организме, снижению прочности имплантатов [3–5]. Другой проблемой, связанной с титановыми имплантатами, является их биологическая инертность, которая затрудняет протекание процессов остеоинтеграции [6]. Для обеспечения высокого срока службы имплантатов необходимо позаботиться о качественном сцеплении их с костной тканью. Модификация поверхности имплантатов, придание им биоактивных свойств, которые будут положительно влиять на рост клеток-строителей, может существенно улучшить остеоинтеграционные характеристики.

Одним из возможных способов придания биоактивных свойств титановым имплантатам является формирование на их поверхности электретного отрицательного заряда. Применение в медицине близкодействующих статических электрических полей для стимулирования позитивных биологических процессов в организме человека показало свою эффективность [7]. Статические электрические поля создаются с помощью материалов, обладающих электретными свойствами — способностью сохранять нескомпенсированные электрические заряды продолжительное время на поверхности изделия. Такие заряды формируют медленно меняющееся во времени (квазистатическое) электрическое поле. Эффект применения электретных покрытий связывают с тем, что внешнее близкодействующее электрическое поле определенной величины и знака, воздействуя на клеточном уровне, стимулирует рост тканей организма. Для медицинских целей в качестве электретного материала используется оксид тантала (V) Ta_2O_5 , так как он, являясь диэлектриком, имеет высокие механические характеристики и химически инертен. Тонкие пленки Ta_2O_5 обладают хорошими электретными свойствами [8]. Основным методом нанесения покрытий на основе Ta_2O_5 является реактивное магнетронное распыление. Толщина получаемых этим способом пленок может достигать 2 мкм. После специальной обработки они приобретают электретные свойства. В зависимости от основы, на которую происходит нанесение покрытия Ta_2O_5 , время сохранения нескомпенсированного (электретного) заряда может изменяться в очень широких пределах. Например, при нанесении электретного покрытия на диэлектрическую основу, стабильность электретного заряда наблюдается в течение нескольких лет [9], а при нанесении на металлическую основу — не более нескольких суток [10]. Следует отметить, что при магнетронном способе нанесения покрытий возникает ряд трудностей, связанных со сложностью управления и поддержания устойчивости процесса, приводящих к снижению электретных свойств покрытий вследствие их неравномерности по толщине и элементному составу, а также аморфности получаемой пленки. Также при данной технологии возникает трудность в создании сплошного покрытия на поверхности металлических имплантатов с развитой поверхностью. На неровностях развитого микрорельефа происходит нарушение непрерывности электретного слоя, что резко снижает способность сохранения заряда на поверхности. Таким образом, целью данной работы является разработка новых способов нанесения покрытий на основе

оксида тантала на поверхность титана, характеризующихся высокой адгезией, чистотой и равномерными свойствами по всей поверхности, сохраняющих длительное время электретный заряд.

Методика исследований

В качестве металлических образцов использовались пластины, изготовленные из титана марки ВТ1-0, размером $2 \times 3 \times 0,1$ см. Предварительно проводилась их механическая полировка до $Ra \leq 0,2$ мкм. Покрyтия формировались методами магнетронного распыления танталовой мишени в Ar или Ar/O₂ атмосфере и электрохимического оксидирования.

При магнетронном распылении после создания в вакуумной камере остаточного давления 10^{-2} Па, поверхность образцов подвергалась ионной очистке в тлеющем разряде в течение 5 минут. Затем осуществлялось нанесение либо металлического тантала (в атмосфере аргона), либо оксида тантала Ta₂O₅ (в смеси аргона и кислорода). Процесс проводился при следующих параметрах: рабочее давление смеси Ar/O₂ в вакуумной камере 0,3 Па; ток магнетронного разряда 0,45–0,5 А; напряжения разряда 380–400 В; диаметр мишени 145 мм, время осаждения 5–10 минут.

Электрохимическое оксидирование образцов с танталовым покрытием проводилось в двухэлектродной ячейке с помощью источника питания постоянного тока Б5-49 в 10 % водном растворе фосфорной кислоты (хч) при рабочих напряжениях от 40 до 200 В в течение 1–5 минут.

Электризация образцов выполнялась в коронном разряде. Для реализации этого способа использовалось устройство, схема которого показана на рис. 1.

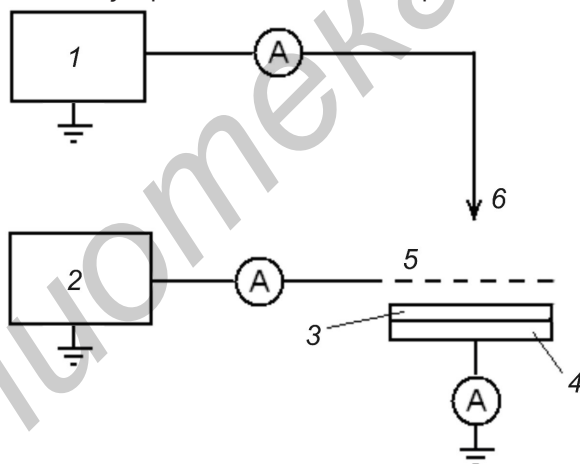


Рис. 1. Устройство коротрона: 1 — источник высокого напряжения (до 10 кВ); 2 — источник постоянного напряжения сетки (до 500 В); 3 — электризуемый образец; 4 — нижний электрод; 5 — сетка; 6 — игла

Для электризации образец помещается проводящей стороной на заземленную электрод-подставку 4. Игла 6 располагается на расстоянии нескольких миллиметров над свободной поверхностью диэлектрика и соединена с источником высокого напряжения. Полярность на игле зависит от необходимого знака заряда электрета. Между иглой и образцом расположена металлическая сетка 5. На сетку от вспомогательного источника 2 относительно «земли» подают потенциал, равный необходимому поверхностному потенциалу электрета и совпадающий по знаку с полярностью иглы. При включении источника высокого напряжения поток ионов коронного разряда устремляется сквозь сетку к образцу. По мере зарядки, потенциал поверхности электрета

относительно «земли» повышается. Пока он ниже потенциала сетки, ионы продолжают достигать поверхности диэлектрика, обеспечивая дальнейший его рост. Но как только потенциалы поверхности и сетки сравниваются, электрическое поле между сеткой и электретом исчезнет. Ионы не будут двигаться к поверхности образца, поскольку будут разряжаться на сетке прибора. Таким образом, применение сетки позволяет зарядить электрет до нужного значения поверхностного потенциала. В данной работе электризация титановых образцов с покрытиями осуществлялась при следующих условиях: напряжение сетки составляло — 20 В, сила тока на сетку — 10 мкА, время обработки — 2 минуты.

Величина электретного заряда измерялась с помощью разработанного устройства, реализующего компенсационный метод вибрирующего зонда. Схема устройства представлена на рис. 2.

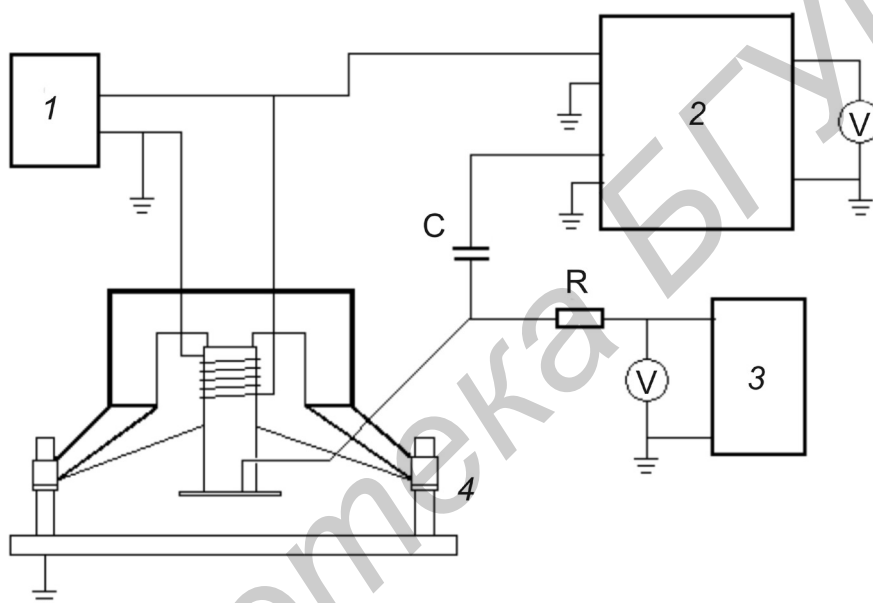


Рис. 2. Блок-схема устройства измерения электретного потенциала:
 1 — генератор ГЗ-120 ($f = 120$ Гц); 2 — синхронный усилитель;
 3 — регулируемый источник постоянного напряжения;
 4 — электромеханическая часть

Принцип работы устройства заключается в том, что генератор 1 обеспечивает синусоидальные колебания подвижного электрода. Вследствие изменения индуцированного на электроде заряда, возникает электрический ток той же частоты, который подается на усилитель 2. В качестве опорного сигнала на синхронный усилитель поступает сигнал с генератора. Регулируемый источник 3 обеспечивает компенсирующее поле. Для отсекающей постоянной составляющей сигнала (от источника 3), подаваемого на усилитель, используется конденсатор С. Сигнал, поступающий на усилитель от подвижного электрода, совпадает по частоте с сигналом от генератора. Использование синхронного усиления позволяет эффективно отфильтровывать сигналы шумов и наводок с частотами, отличными от частоты опорного сигнала, что существенно повышает чувствительность измерения электретного потенциала.

В рамках работы было рассмотрено несколько способов нанесения покрытий на основе оксида тантала, включающих магнетронное распыление и электрохимическое оксидирование. В табл. 1 указаны способы получения покрытий на основе оксида тантала и чередование слоев в покрытиях.

Табл. 1

Способы получения покрытий на основе оксида тантала

№ п/п	Способ нанесения	Чередование слоев в покрытиях
1	Методом реактивного магнетронного распыления на поверхность титана в атмосфере Ar/O ₂ наносился слой оксида тантала	Ta ₂ O ₅
		Ti
2	Методом магнетронного распыления на первом этапе наносился слой металлического тантала в атмосфере аргона, на втором этапе в камеру напускалась газовая смесь Ar/O ₂ (1,2/1) и проводилось осаждение оксида тантала	Ta ₂ O ₅
		Ta
		Ti
3	На первом этапе методом электрохимического оксидирования на титане формировался слой оксида титана толщиной 180 нм, на втором этапе методом магнетронного распыления в Ar/O ₂ атмосфере наносился слой оксида тантала	Ta ₂ O ₅
		Ti O ₂
		Ti
4	На первом этапе методом магнетронного распыления наносился слой металлического тантала на титан, на втором этапе методом электрохимического оксидирования формировался слой оксида тантала	Ta ₂ O ₅
		Ta
		Ti

Экспериментальные данные и их обсуждение

В результате проведенных исследований было обнаружено, что электретные свойства пленок на основе оксида тантала сильно зависят от способа их формирования. В случае нанесения на титановый образец оксидной пленки TaO_x методом реактивного магнетронного распыления (способ 1, табл. 1) способность удерживать некомпенсированный поверхностный заряд очень низкая. В коронном разряде данный образец поляризуется до значения поверхностного напряжения –15 В (табл. 2). Спустя 24 часа значение поверхностного потенциала падает в 10 раз и составляет –1,5 В. Через 9 дней поверхностный заряд на образце не регистрируется.

Для увеличения времени релаксации электретного заряда на титановых образцах было предложено использование промежуточных слоев (подслоя). При использовании промежуточного слоя в виде металлического тантала толщиной 0,3–0,4 мкм (способ 2, табл. 1) было достигнуто увеличение длительности сохранения электретного потенциала. Как видно из табл. 2 для такого образца начальный электретный потенциал составляет величину –17,2 В, а его полная релаксация происходит в течение 20 дней. По способу 3, табл. 1 в качестве подслоя выступает оксид титана TiO_x, толщиной 150–180 нм, полученный в результате электрохимического оксидирования поверхности титана. Далее методом реактивного магнетронного распыления на его поверхность наносился слой оксида тантала TaO_x. Максимальный потенциал после выдержки в коронном разряде для этого типа образца достигал значения –2,95 В. Электретный потенциал в течение суток уменьшился более чем в 20 раз и составил –0,13 В, через 9 дней потенциал на поверхности не фиксировался.

Как было указано выше, причинами, приводящими к снижению электретных свойств у покрытий, являются неравномерность по толщине и элементному составу оксида тантала TaO_x . Тот факт, что при электризации в коронном разряде не достигался максимально возможный потенциал, свидетельствует о наличии дефектов и неоднородностей в пленке, приводящих к стеканию зарядов в подложку. Неоднородности создают на поверхности подложки области с более высокой напряженностью электрического поля при электризации, что может приводить к пробое пленки и стеканию заряда на подложку. Поэтому, учитывая способность электрохимического метода равномерно по всей поверхности получать покрытие, было предложено формировать покрытия на основе оксида тантала с помощью электрохимического оксидирования (способ 4, табл. 1). На первой стадии, на поверхности имплантата формируется пленка тантала толщиной до 0,5 мкм. На второй стадии методом электрохимического оксидирования формируется слой TaO_x . Следует отметить, что после электрохимического оксидирования, на поверхности уже обнаруживается поверхностный потенциал, равный $-0,4$ В. Наличие поверхностного заряда в слое можно объяснить внедрением в формируемое покрытие анионов из электролита. При этом анионы равномерно распределяются по толщине оксидного слоя [11], что обеспечивает преимущества электрохимического оксидирования перед другими методами. Последующая обработка в коронном разряде приводит к незначительному повышению поверхностного напряжения (до $-0,48$ В), что свидетельствует о том, что электретный заряд в основном формируется внедренными из электролита анионами. Согласно работе [12], внедренные в покрытие компоненты электролита действуют как донорные центры в запрещенной зоне оксида тантала и могут выступать в роли электронных ловушек. В то же время изоляционный характер самого оксида тантала обеспечивает относительную стабильность объемного заряда. Установлено, что, для данного типа образца достигается длительное время сохранения электретного потенциала. С течением времени поверхностный потенциал также как и для других типов образцов уменьшается, однако скорость его релаксации значительно ниже. Через 24 часа поверхностное напряжение снижается в 1,5 раза (до $-0,32$ В), через 9 дней — в 2 раза (до $-0,2$ В), через 90 дней — в 3,4 раза (до $-0,11$ В).

Табл. 2

Электретный потенциал покрытий на основе оксида тантала TaO_x в зависимости от времени хранения и способа формирования

Способ	$U_{\text{элект}} (\text{исх.})$, В	$U_{\text{элект}}$, В				
		0 дней	1 день	9 дней	20 дней	90 дней
1	0,0	-15	-1,5	0	0	0
2	0,0	-17,2	-10,1	-0,8	0	0
3	0,0	-2,95	-0,13	0	0	0
4	-0,4	-0,48	-0,32	-0,2	-0,14	-0,11

Зная потенциал поверхности можно вычислить плотность поверхностного заряда. Расчет производился в соответствии с формулой:

$$\sigma_{\text{эфф}} = \epsilon_0 \epsilon_3 V_k / L,$$

где $V_k = -0,4$ В — компенсирующее напряжение, $\epsilon_3 = 21-25$ — диэлектрическая проницаемость Ta_2O_5 , $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная, $L = 200$ нм — толщина электретного слоя. Полученное значение плотности поверхностного заряда составляет $4,4 \cdot 10^{-4}$ Кл/м².

Заклучение

Предложен перспективный способ нанесения покрытий на основе оксида тантала, обладающих электретыными свойствами. На первом этапе на поверхность имплантата наносится слой тантала толщиной 0,3–0,4 мкм, на втором этапе электрохимическим способом создается покрытие оксида тантала. Сформированный электретенный потенциал в слое оксида тантала имеет отрицательное значение, сохраняется на протяжении более 90 дней и характеризуется средней плотностью заряда $4,4 \cdot 10^{-4}$ Кл/м².

Отличительной особенностью предлагаемой к разработке технологии является возможность обеспечения равномерного формирования покрытия TaO_x на имплантатах сложной геометрической формы. Получаемые покрытия обладают высокой адгезией к основе, так как оксид тантала формируется в результате электростимулированных процессов диффузии ионов кислорода в исходную матрицу тантала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Металлы и сплавы: справочник / В.К. Афонин [и др.]; под ред. Солнцева Ю.П. — СПб.: Изд-во Професионал, 2006. — С. 1089.
2. Проблемы и перспективы применения титановых сплавов в медицине / М. Ю. Коллеров [и др.] — Титан, 2015, № 2. — С. 42–53.
3. Olmedo D.G. Oral muscisa tissue response to titanium cover screws / J Periodontol., 2012, vol. 83, iss. 8, pp. 973–980.
4. de Morais L. S. Systemic levels of metallic ions released from ortodonic mini-implants / de Morais L.S., Serra G. G., Palermo E. F. A., et al. — Am J Orthod Dentofacial Orthop., 2009, vol. 135, iss. 4, pp. 522–529.
5. Cundy W. J. Local and systemic metal ion release occurs intraoperatively during correction and instrumented spinal fusion for scoliosis / Cundy W.J., Mascarenhas A.R., Antoniou G., et al. — J. Child. Orthop, 2015, vol. 9, iss. 1, pp. 39–43.
6. Willmann G. Coating of implants with hydroxyapatite — material connections between bone and metal. — Adv. Eng. Mater., 1999, iss. 1, pp. 95–105.
7. Ткаченко, С. С. Электростимуляция остеорепарации. / С.С. Ткаченко, В.А. Руцкий — Ленинград: Изд-во Медицина, 1989. — С. 207.
8. Алексеевский, С.А. Влияние имплантатов с отрицательным электретенным покрытием Ta₂O₅ на процессы репаративного тендогенеза в эксперименте и первый опыт их клинического применения / С.А. Алексеевский, С.В. Василевич, А.Е. Комлев. — Воен.-мед. журн., 2009, Т. 330, вып. 4. — С. 70–72.
9. Барыбин, А. А. Релаксация заряда в проводящих диэлектрических пленках с мелкими и глубокими ловушками / А.А. Барыбин, В.И. Шаповалов — Физика твердого тела, 2008, Т. 50, вып. 5. — С. 781–793.
10. Бурмаков, А.П. Управляемое магнетронное осаждение пленок оксида тантала с электретенными свойствами / А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов. — Вестник БГУ, Сер. 1, 2010, №1. — С. 45–49.
11. Lazarouk S.K., Sasinovich D.A., Kupreeva O.V. Effect of the electrolyte temperature on the formation and structure of porous anodic titania film / Thin Solid Films, 2012, vol. 526. — pp. 41–46.
12. Montero I., Albella J.M., Ortega C. Space charge and electret behaviour in anodic Ta₂O₅ films / Thin Solid Films, 1988, vol. 167, pp. 95–100.

REFERENCES

1. Metally i splavy: spravochnik [Metals and alloys: handbook] / Afonin V.K. i dr.; pod red. Solceva U.P. — SPb.: Proffesional Publ., 2006. — pp. 1089. (in Russian)

2. Kollerov M.U., Spector V.S., Mamonov A.M. Problemy i perspektivy primeneniya titanovykh splavov v medicine [Problems and perspectives for the use of titanium alloys in medicine]. Titan, 2015, iss. 2, pp. 42–53. (in Russian)
3. Olmedo D.G. Oral mucosa tissue response to titanium cover screws. / J Periodontol., 2012, vol. 83, iss. 8, pp. 973–980.
4. de Morais L.S., Serra G.G., Palermo E. F. A. Systemic levels of metallic ions released from orthodontic mini-implants. — Am J Orthod Dentofacial Orthop., 2009, vol. 135, iss. 4, pp. 522–529.
5. Cundy W. J. Local and systemic metal ion release occurs intraoperatively during correction and instrumented spinal fusion for scoliosis / Cundy W. J., Mascarenhas A. R., Antoniou G., et. al. — J. Child. Orthop, 2015, vol. 9, iss. 1, pp. 39–43.
6. Willmann G. Coating of implants with hydroxyapatite — material connections between bone and metal. — Adv. Eng. Mater., 1999, iss. 1, pp. 95–105.
7. Tkachenko S.S., Rutskiy V.A. Elektrostimulatsiya osteoparatsii [Electrostimulation of osteoreparation]. Leningrad: Medicine Publ., 1989, p. 207. (in Russian)
8. Alekseevskiy S.A., Vasilevich S.V., Komlev A.E. Vlianie implantatov s otritsatelnykh elektretnykh pokrytiem Ta₂O₅ na protsessy reparativnogo tendogeneza v eksperimente I pervyi opyt ih klinicheskogo primeneniya [The effect of implants with a negative electret coating of Ta₂O₅ on the processes of reparative tendonogenesis in the experiment and the first experience of their clinical application]. Voen.-med. j., 2009, vol. 330, iss. 4, pp. 70–72. (in Russian)
9. Barybin A.A., Shapovalov V.I. Relaksatsiya zaryada v provodiashikh dielektricheskikh plenках s melkimi i glubokimi lovushkami [Relaxation of charge in conductive dielectric films with shallow and deep traps]. Solid State Physics, 2008, vol. 50, iss. 5, pp. 781–793. (in Russian)
10. Burmakov A.P., Kuleshov V.N. Upravlyаемое магнетронное осаждение пленок оксида тантала с электретными свойствами [Controllable magnetron deposition of tantalum oxide films with electret properties]. Vestnik BSU, Ser. 1, 2010, iss. 1, pp. 45–49. (in Russian)
11. Lazarouk S.K., Sasinovich D.A., Kupreeva O.V. Effect of the electrolyte temperature on the formation and structure of porous anodic titania film / Thin Solid Films, 2012, vol. 526. — pp. 41–46.
12. Montero I., Albella J.M., Ortega C. Space charge and electret behaviour in anodic Ta₂O₅ films / Thin Solid Films, 1988, vol. 167, pp. 95–100.

Статья поступила в редакцию 02.05.17