Влияние имплантации ионов гелия и аргона на механические свойства и морфологию титана для медицинских изделий

Е. Д. Перинская, А. В. Лясникова, В. В. Перинский, И. В. Перинская

Исследовано влияние облучения ионами аргона (40 – 130 кэВ) в диапазоне доз (1,25 – 3,1)·10^{16} ион/см^2 в среде углекислого газа на механические свойств и морфологию квазипористой поверхности титана ВТ1-0, сформированной имплантацией ионов гелия (с энергией 100 – 200 кэВ) в интервале доз 6·10^{17} – 6·10^{18} ион/см^2 на основе механизма радиационного блистеринга. Показано, что анализируемый способ модификации поверхности титана открывает новые возможности создания изделий медицинской техники, в частности, внутрикостных имплантатов.

Ключевые слова: ионно-лучевая обработка, ионная имплантация, квазипористая структура, углеродсодержащее беспористое покрытие.

Введение

Достижения современного материаловедения указывают на то, что материал, взятый отдельно, часто не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к изделиям медицинского назначения. Например, титан ВТ1-0, используемый для изготовления внутрикостных имплантатов, обладает достаточными химическими, коррозионными, механическими, объемными свойствами, но его поверхность не имеет необходимой морфологии (пористости, шероховатости), требуемой для обеспечения сходства с минеральной частью кости и, следовательно, высокой биосовместимости и хороших остеоиндуктивных свойств [1 – 3].

В настоящее время для ортопедических устройств в имплантологии при изготовлении внутрикостных имплантатов на основе титана наиболее часто применяют пористые покрытия на основе гидроксиапатита. Они демонстрируют биосовместимость и хорошие остеоиндуктивные свойства, обеспечиваемые необходимой пористостью (10 – 50 мкм) и фазово-химическим составом поверхности [4].

Однако, низкая прочность сцепления покрытия с титановой основой при недостаточной твердости и усталостной прочности, важнейших механических характеристик этих медицинских изделий, ограничивает использование такой конструкции в качестве высоконагруженных имплантатов.

Научная идея состоит в применении физико-технических эффектов, сопровождающих последовательную двухстадийную ионно-лучевую обработку поверхности титана ионами гелия (He^+) и аргона (Ar^+ в атмосфере углекислого газа) с целью создания на поверхности титановой основы блистеринговой (квазипористой) структуры, необходимая твердость и усталостная прочность которой обеспечивается аргонно-лучевым синтезом углеродного алмазоподобного сверхтонкого покрытия.

Цель данной работы — исследование влияния последовательной имплантации ионов гелия (He^+) и аргона (Ar^+) на механические свойства и морфологию титана ВТ1-0 в зависимости от энергии и дозы облучения.

Методика эксперимента

Образцы титана ВТ1-0 представляли собой пластины 25 × 20 мм толщиной 2 мм, вырезанные из листа электроискровым способом.

Механически обработанную, полированную поверхность титановых образцов облучали ионами

гелия (He^+) для формирования блистеринговой (квазипористой) структуры на установке ионного легирования “Везувий-5” с энергией 100 – 200 кэВ в диапазоне доз $6\cdot10^{17}$ – $6\cdot10^{18}$ ион/см^2. Затем сформированную квазипористую структуру титана облучали в вакуумной среде углекислого газа (CO_2) ионами аргона (Ar^+) на установке ионного легирования “Везувий-5” с энергией 40 – 130 кэВ и дозой $(1{,}25 – 3{,}1)\cdot10^{16}$ ион/см^2.

Микротвердость поверхностных слоев измеряли методом вдавливания алмазного индентора на установке ПМТ-3 при нагрузке 20 г в течение 15 с.

Испытания на усталостную прочность осуществляли методом знакопеременного консольного изгиба до разрушения с частотой 22,5 Гц.

Морфологические изменения на поверхности титановых образцов фиксировали с помощью металлографического микроскопа ММР-4Р.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

До последнего времени процесс радиационного блистеринга рассматривали как один из опаснейших механизмов эрозии первой стенки термоядерного реактора, поскольку коэффициент эрозии металла при радиационном блистеринге на порядок превышает коэффициент распыления материала ионами гелия и на 2 порядка коэффициент распыление ионами водорода [5].

Под понятием радиационного блистеринга подразумевают общее явление деформации и разрушения поверхности, которое включает как собственно блистеринг (образование и шелушение куполов блистеров определённых размеров), так и флекинг (шелушение поверхности кусками неопределённой формы, размеры которых превосходят размеры крышек блистеров). К настоящему времени изучены основные закономерности радиационного блистеринга. Образование блистеров либо отшелушивания определяется в основном температурой мишени во время облучения. Эксперименты осуществляли в интервале температур $T_1 < T_{обл} < T_2 \approx 0{,}3\ T_{пл}$ ($T_{обл}$ — температура образца при облучении, $T_{пл}$ — температура плавления образца) характерном для отшелушивания (флекинга). Для появления блистеров или начала отшелушивания необходима минимальная доза облучения, которая называется критической — $Ф_{кр}$ [5]. Для титана $Ф_{кр}$ в указанном температурном интервале растет с увеличением энергии ионов He^+ (рис. 1).

Увеличение дозы выше критической вызывает развитие флекинга — размеры отшелушенной поверхности уменьшаются от слоя к слою и, начиная

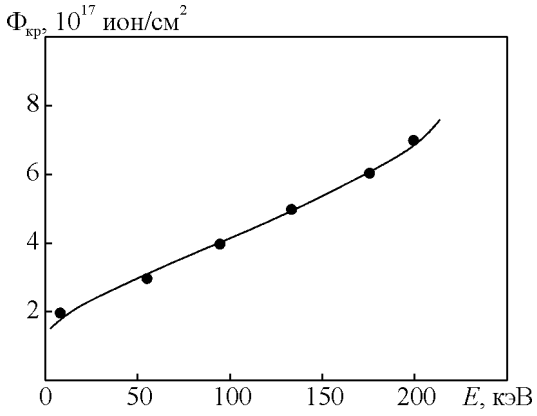

Рис. 1. Зависимость критической дозы отшелушивания от энергии для комбинации $He^+ > Ti$ при $T_1 < T_{обл} < T_2 \approx \approx 0{,}3\ T_{пл}$.

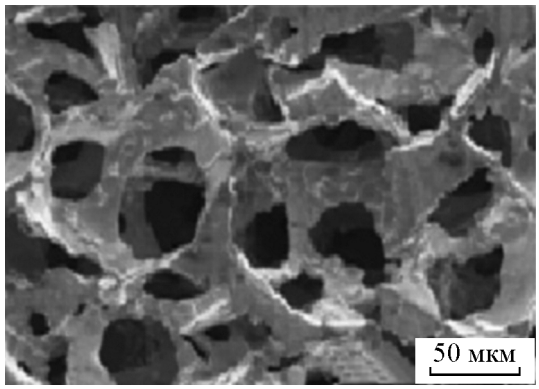

Рис. 2. Типичная квазипористая поверхность титана.

с некоторого слоя, на отшелушенной поверхности образуются блистеры определённого диаметра, а при дальнейшем росте дозы появляются кратеры в результате отрыва крышек этих блистеров [6]. Полученная таким образом типичная структура, названная нами “квазипористой” (в отличие от классической пористой структуры с размером пор ≈ 0,1 мкм, возникающей в процессе радиационного блистеринга) и образованная в результате шелушения и отрыва куполов блистеров нескольких слоев представлена на рис. 2.

Учитывая сказанное, для формирования квазипористой структуры использовали облучение титана ионами гелия в температурном интервале $T_1 < T_{обл} < < T_2 \approx 0{,}3\ T_{пл}$ в интервале доз $6\cdot10^{17} – 6\cdot10^{18}$ ион/см^2, с энергией 100 – 200 кэВ. Затем, используя полученные структуры, были выбраны оптимальные режимы облучения для создания структуры с необходимым для вживления в костную ткань размером пор — 10 – 50 мкм. На рис. 3*а* и 3*б* представлены зависимости

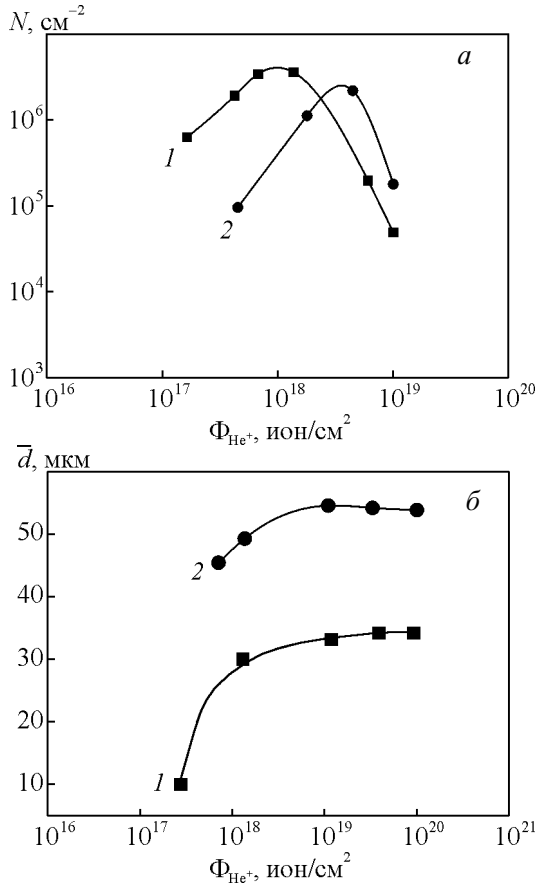

Рис. 3. Зависимости: *а* — плотности пор (*N*) на поверхности титана, *б* — среднего диаметра пор ($\bar{d}$), от энергии *E*, кэВ: *1* — 100, *2* — 200, и дозы (Ф) ионов гелия (He^+).

плотности и диаметра пор от энергии и дозы ионов гелия, соответственно.

Сформированную на поверхности титана квазипористую структуру обрабатывали в вакуумной среде углекислого газа ($p \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ мм рт.ст.) пучком ионов инертного газа — аргона (Ar^+) для

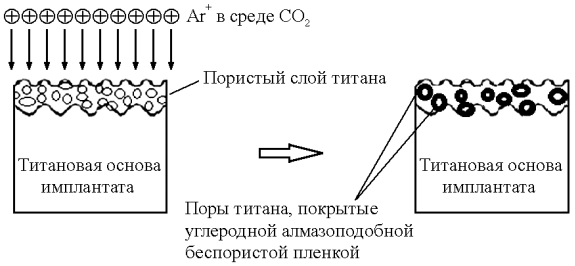

Рис. 4. Схема синтеза углеродной алмазоподобной беспористой пленки, образованной на квазипористой поверхности титановой основы при имплантации ионов аргона (Ar^+) в среде углекислого газа (CO_2).

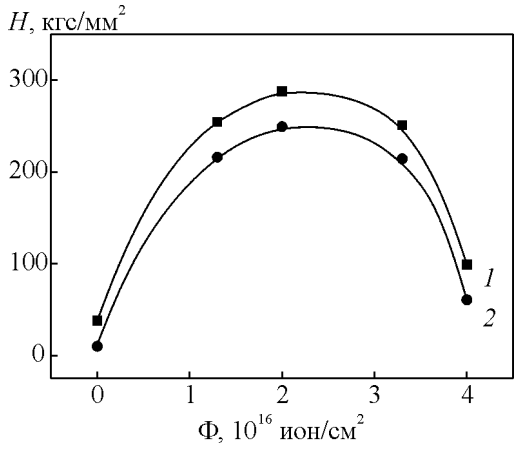

Рис. 5. Дозовая зависимость твердости квазипористого титана при имплантации ионов аргона (Ar^+) с энергией E_{Ar+}, кэВ: 1 — 130, 2 — 40.

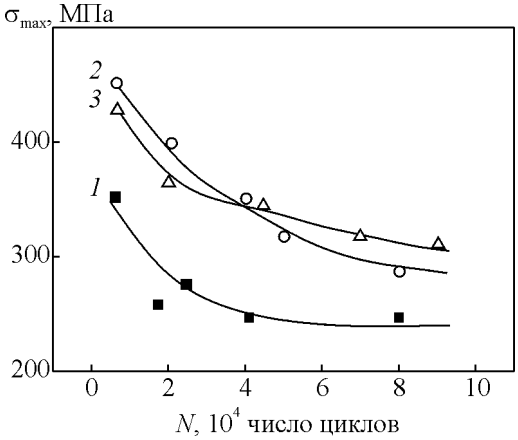

Рис. 6. Влияние имплантации ионов аргона (Ar^+) на усталостную прочность квазипористого титана (*N* — число циклов). *1* — Ti, 2 — $\Phi = 2 \cdot 10^{16}$ ион/см^2, $E = 40$ кэВ, *3* — $\Phi = 2 \cdot 10^{16}$ ион/см^2, $E = 130$ кэВ,

образования углеродной алмазоподобной беспористой пленки (рис. 4).

Экспериментально полученные параметры имплантации ионов аргона (Ar^+) следующие: энергия $E = 40 - 130$ кэВ, температура облучения $T_{обл} = 40 \pm 5$ °С и доза $\Phi = (1{,}25 - 3{,}1) \cdot 10^{16}$ ион/см^2 [7], причем за пределами данного диапазона, по-видимому, не происходит формирования углеродного алмазоподобного беспористого покрытия поверхности квазипор титановой основы, о чём свидетельствуют данные измерения твердости (рис. 5) и усталостной прочности (рис. 6) экспериментальных образцов и изделий [13].

Испытания на усталостную прочность проводили по схеме консольного изгиба до разрушения. Максимальное знакопеременное изгибающее напря-

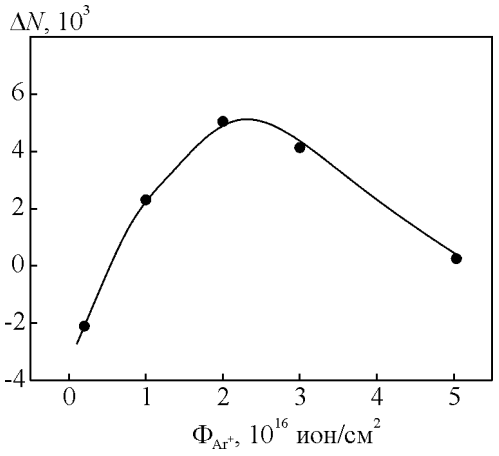

Рис. 7. Зависимость усталостной прочности квазипористого титана ВТ1-0 от дозы ионов Ar^+.

жение по сечению образца составляло ~ 450 МПа при частоте 22,5 Гц.

Максимальное увеличение усталостной прочности происходит при дозе имплантации ионов аргона (Ar^+) $\Phi = 2\cdot10^{16}$ ион/см^2, то есть совпадает с максимумом дозовой зависимости твердости. Зависимость усталостной прочности от энергии ионов незначительна. Очевидно, это связано с механизмами формирования и свойствами углеродной алмазоподобной беспористой пленки на поверхности квазипор титана, которые описаны в работах [7 – 12], включая данные вторичной ионной масс-спектрометрии о кинетике осаждения и поляризации углеродсодержащих фрагментов [7, 8]. Характерно, что удаление этого алмазоподобного слоя химическим травлением приводит к изменению морфологии, ухудшению усталостных свойств и уменьшению микротвердости [10]. В этих работах также было установлено, что динамика структурных изменений в имплантированных слоях титана была качественно одинаковой со структурными изменениями в других металлах — формировалась аморфная фаза в исходной поликристаллической структуре при $\Phi \sim 1{,}25\cdot10^{16}$ ион/см^2, появлялись микровключения и точечные включения на электронограммах при $\Phi \sim 2\cdot10^{16}$ ион/см^2; при $\Phi \sim 3{,}1\cdot10^{16}$ ион/см^2 возникала блочная структура с системой микровключений, причём химическая пассивация слоев была пропорциональна плотности микровключений. Другая особенность образующейся плёнки — высокая адгезия к титану, что, вероятно, связано с ионным перемешиванием её фрагментов и приповерхностных слоев металла [13].

Выводы

1. Разработана методика формирования квазипористой структуры, состоящей из кратеров, образующихся в процессе радиационного гелиевого блистеринга в результате шелушения и отрыва куполов блистеров при имплантации ионов гелия в диапазоне энергий $E = 100 – 200$ кэВ и доз $\Phi = 6\cdot10^{17} – 6\cdot10^{18}$ ион/см^2 в поверхность титана с целью образования квазипор размером 10 – 50 мкм в поверхностном слое.

2. Исследован эффект поверхностного синтеза углеродосодержащих фрагментов в титане, имплантированном ионами аргона (Ar^+) с энергией $E = 40 – 130$ кэВ и дозой $\Phi = (1{,}25 – 3{,}1)\cdot10^{16}$ ион/см^2 в среде углекислого газа (CO_2).

3. Установлено, что ионная имплантация ионов аргона (Ar^+) в среде углекислого газа (CO_2) приводит к увеличению микротвердости квазипористого титана ВТ1-0 на 20 – 30 %, причем, максимум эффекта достигается при дозе ионов аргона $2\cdot10^{16}$ ион/см^2.

4. Показано, что усталостная прочность образцов титана с квазипористой поверхностью, образованной имплантацией ионов гелия (He^+) в диапазоне доз $6\cdot10^{17} – 6\cdot10^{18}$ ион/см^2, зависит от дозы имплантированных в среде углекислого газа ионов аргона (Ar^+), причем самое большее повышение усталостной прочности обнаружено при дозе облучения $2\cdot10^{16}$ ион/см^2 , то есть совпадает с максимумом дозовой зависимости твёрдости.

5. Установлено, что изменение микротвердости и усталостной прочности образцов титана ВТ1-0 с квазипористой поверхностью связано с модификацией структуры и состава поверхностных слоев.

Литература

1. Catledge S.A., Fries M. Nanostructured surface modification for biomedical implants. Encyclopedia of Nanotechnology, 2003, v. 10, p. 1 – 22.
2. Ahn E.S., Gleason N.J. The effect of zirconia reinforcing agents on the hydroxyapatite-based nanocomposites. Journal of the American Ceramic Society, 2005, v. 88, p. 3374 – 3379.
3. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы. Соросовский образовательный журнал, 2004, т. 8, № 1, с. 32 – 44.
4. Лясников В.Н., Калганова С.Г., Верещагина Л.А. Способ изготовления внутрикостных имплантатов. Патент на изобретение № 2074674, 1997.
5. Гусева М.И., Мартыненко Ю.В. Радиационный блистеринг. Успехи физических наук, 1981, т. 135, вып. 4, с. 671 – 689.
6. Африканов И.Н., Гусев В.М., Гусева М.И., Мансурова А.Н., Мартыненко Ю.В., Морозов В.Н.,

Челноков О.И. Гелиевый блистеринг при больших дозах облучения. Атомная энергия, 1979, т. 46, вып. 3, с. 14 – 26.
7. Перинская И.В., Перинский В.В., Лясников В.Н. Механизмы влияния ионной имплантации на химическую активность металлов. Технология металлов, 2009, № 8, с. 22 – 25.
8. Перинская И.В., Лясников В.Н., Перинский В.В. Ультрадисперсная наноразмерная пассивирующая кластеризация поверхности металлов ионно-лучевой обработкой. В сб. трудов 9-й Междунар. конф. “Пленки и покрытия – 2009” 26 – 29 мая 2009, г. Санкт-Петербург. С-Пб: Наука, 2009, с. 122 – 130.
9. Перинская И.В., Перинский В.В. Полиморфные превращения в металлах, стимулированные ионно-лучевой обработкой. Технология металлов, 2012, № 9, с. 45 – 47.
10. Перинская И.В., Перинский В.В., Лясников В.Н. Физическая модель ионно-лучевого наноструктурирования твердых износостойких защитных покрытий с улучшенными высокотемпературными характеристиками ответственных деталей и узлов авиационно-космической техники. Технология металлов, 2013, № 9, с. 17 – 23.
11. Перинская И.В., Перинский В.В., Лясников В.Н. Ионно-лучевая нанотехнология и компоненты СВЧ устройств. Саратов: ИЦ “Наука”, 2012, 142 с.
12. Перинская И.В., Перинский В.В. Способ изготовления внутрикостных стоматологических имплантатов с биоактивным покрытием. Заявка на патент на изобретение № 2015117140, 2015.
13. Комаров Ф.Ф., Новиков А.П. Ионно-лучевое перемешивание при облучении металлов. В сб. Итоги науки и техники, серия “Пучки заряженных частиц и твёрдое тело”. М.: ВИНИТИ, 1998, т. 7, с. 54 – 82.

References

1. Catledge S.A., Fries M. Nanostructured surface modification for biomedical implants. Encyclopedia of Nanotechnology, 2003, vol. 10, pp. 1 – 22.
2. Ahn E.S., Gleason N.J. The effect of zirconia reinforcing agents on the hydroxyapatite-based nanocomposites. Journal of the American Ceramic Society, 2005, vol. 88, pp. 3374 – 3379.
3. Putlayev V.I. Sovremennie biokeramicheskie materialy [Advanced bioceramics materials]. *Sorosovsky obrazovatelny gurnal — International Soros Science Education Program*, 2004, vol. 8, no. 1, pp. 32 – 44.
4. Laysnikov V.N., Kalganova S.G., Verechagina L.A. *Sposob izgotovleniya vnutri-kostnykh implantatov* [The way of in bone implants production]. Patent RF 2074674, 1997.
5. Guaeva M.I., Martinenko U.B. Radiatsionny blistering [Radiation blistering]. *Uspehi Fizicheskikh Nauk — Physics-Uspekhi*, 1981, vol. 135, iss. 4, pp. 671 – 689.
6. Afrikanov I.N., Gusev V.M., Guseva M.I., Mansurova A.N., Martinenko U.V., Morozov V.N., Chelnokov O.I. Gelievy blistering pri bolshih dozah oblucheniya [Helium blistering under high irradiation doses]. *Atomnaya Energiya – Atomic Energy*, 1979, vol. 46, iss. 3, pp. 14 – 26.
7. Perinskaya I.V., Perinsky V.V., Lyasnikov V.N. Mehanizms vliayaniya ionnoy implantacy na himicheskuyu aktivnost metallov [Effect of ion implantation on chemical activity of metals]. *Tekhnologiya metallov — Technology of Metals*, 2009, no. 8, pp. 22 – 25.
8. Perinskaya I.V., Lyasnikov V.N., Perinsky V.V. *Ultra-dispersnaya nanorazmernaya passiviruyuchaya klasterizaciya poverhnocti metallov ionno-luchevoy obrabotkoy* [Ultra-thin nano-sized clastering of metal surface under ion-beam treatment]. Proc. 9 Int. Conf. *Plenki i pokritiya* [Films and coatings], 26 – 29 May 2009, St-Petersburg, Nauka Publ., 2009, pp. 122 – 130.
9. Perinskaya I.V., Perinsky V.V. Polimorfnie prevracheniya v metallach, stimulirovannie ionno-luchevoy obrabotkoy [Polymorphic transformations in metals induced by ion-beam treatment]. *Tekhnologiya metallov — Technology of Metals*, 2012, no. 9, pp. 45 – 47.
10. Perinskaya I.V., Perinsky V.V., Lyasnikov V.N. Fizicheskaya model ionno-luchevogo nanastrukturirovaniaya tverdykh iznosostoikikh zachitnich pokrytiy s uluchshennimi vysokotemperaturnymi kharakteristikami otvetstvennyh detaley i uzlov aviacionno-kosmicheskoy techniki [Physical model of ion-beam nano-structurization of hard wear resistant coatings]. *Tekhnologiya metallov — Technology of Metals*, 2013, no. 9, pp. 17 – 23.
11. Perinskaya I.V., Perinsky V.V., Lyasnikov V.N. *Ionno-luchevaya nanotechnologiya i komponenti SVCG ustroistv* [Ion-beam nano-technologies and components of microwave devices]. Saratov, Russia, Nauka Publ., 2012, 142 p.
12. Perinskaya E.D., Lyasnikova A.V., Perinskaya I.V., Perinsky V.V. *Sposob izgotovleniya vnutrikostnykh stomatologicheskih implantatov s bioaktivnym pokritiem* [The way of obtaining in bond stomatology implants with bioactive coating]. Patent RF 2015117140, 2015.
13. Komarov F.F. Novikov A.P. Ionno-luchevoe peremeshivanie pri obluchenii metallov. V sb.: Itogi nauki i techniki “Puchki zarayashennich chastic i tverdoe telo”. Ion-beam mixing under irradiation of metals. *In: Resume of science and technology: Charged particle beams and solids.* Moscow: VINITI, vol. 7, p. 54 – 82.

Статья поступила в редакцию 9.07.2015 г.

Перинская Есения Дмитриевна *— Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (г. Саратов, 410054, ул. Политехническая, 77), студентка 3 курса, специализируется в области биотехнических систем и технологий. E-mail: perinskayaiv@mail.ru.*

Лясникова Александра Владимировна *— Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (г. Саратов, 410054, ул. Политехническая, 77), доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой, специалист в области биомедицинского материаловедения. E-mail: perinskayaiv@mail.ru.*

Перинский Владимир Владимирович *— Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (г. Саратов, 410054, ул. Политехническая, 77), доктор технических наук, профессор, специалист в области технологии модифицирования материалов на молекулярном уровне с целью придания им заданных свойств ионно-лучевыми методами. E-mail: perinskayaiv@mail.ru.*

Перинская Ирина Владимировна *— Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (г. Саратов, 410054, ул. Политехническая, 77), кандидат технических наук, доцент, специалист в области технологии модифицирования материалов на молекулярном уровне с целью придания им заданных свойств ионно-лучевыми методами. E-mail: perinskayaiv@mail.ru.*

Effect of helium and argon ions implantation on mechanical properties and morphology of titanium for health care products

E. D. Perinskaya, A. V. Lyasnikova, V. V. Perinsky, I. V. Perinskaya

The effect of (40 – 130 keV) Ar^+ions irradiation in the dose range (1.25 – 3.1)·10^{16} ion/cm^2 in carbon dioxide environment on the mechanical properties and morphology of the quasiporous titanium BT1-0 surface formed by (100 – 200 keV) helium ions implantation in the dose range of 6·10^{17} – 6·10^{18} ion/cm^2 due to the radiation blistering mechanism has been studied. It is shown that the analyzed titanium surface modification method opens the possibility of creating new medical equipment, in particular endosseous implants.

Keywords: ion-beam treatment, ion implantation, the quasiporous structure, carbon-containing nonporous-cover.

Perinskaya Yesenia *— Yuri Gagarin State Technical University, Saratov (410054 Saratov, Polytechnic str., 77), 3rd year student in direction "Biotechnical and medical devices and systems" of physical-technical faculty. E-mail: perinskayaiv@mail.ru.*

Lyasnikova Alexandra *— Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (410054 Saratov, Polytechnic str., 77), head of department "Biotechnical and medical devices and systems", DrSci, professor, specialist in biomedical materials, E-mail: perinskayaiv@mail.ru.*

Perinsky Vladimir *— Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (410054 Saratov, Polytechnic str., 77), DrSci, professor of department "Physical science and technology of new materials", specialist in technology of modification of materials at the molecular level to impart the desired properties of ion-beam techniques.*

Perinskayaiv Irina *— Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (410054 Saratov, Polytechnic str., 77), PhD, associate professor of department "Biotechnical and medical devices and systems", specialist in technology of modification of materials at the molecular level to impart the desired properties of ion-beam techniques.*