

УДК 539.21:539.12.04

**НАНЕСЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТИТАНОВОГО
СПЛАВА VT1-0 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРНОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ**

¹Жидков М.В., ^{2,3}Колобова А.Ю., ^{4,5}Кудряшов С.И., ⁴Заярный Д.А.,
⁴Ионин А.А., ⁶Лигачев А.Е.

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, e-mail: zhidkov@bsu.edu.ru;

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва;

³Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Москва;

⁴Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва;

⁵Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва;

⁶Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

Исследованы возможности модификации внешних поверхностей титанового сплава VT1-0 лазерным излучением фемтосекундной длительности с дополнительным нанесением кальций-фосфатных соединений. Методом растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа исследованы структура и элементный состав модифицированных поверхностей экспериментальных образцов. Проводится анализ особенностей возникающего при лазерной обработке квазипериодического рельефа и рассматриваются возможности формирования биоактивных покрытий с использованием лазерной обработки.

Ключевые слова: фемтосекундное лазерное облучение, титан, периодическая поверхностная структура, кальций-фосфатные соединения, поверхностная обработка

**THE APPLICATION OF CALCIUM PHOSPHATE COMPOUNDS
ON THE SURFACE OF TITANIUM ALLOY VT1-0 USING LASER RADIATION
OF FEMTOSECOND DURATION**

¹Zhidkov M.V., ^{2,3}Kolobova A.Y., ^{4,5}Kudryashov S.I., ⁴Zajarnyj D.A.,
⁴Tonin A.A., ⁶Ligachev A.E.

¹Belgorod State University, Belgorod, e-mail: zhidkov@bsu.edu.ru;

²National University of Science and Technology MISiS, Moscow;

³Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow;

⁴Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow;

⁵National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow;

⁶Prokhorov Institute of General Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow

Femtosecond laser modification of titanium surface was performed to produce microstructured biocompatible surface layers with calcium-phosphate compound. In these experiments calcium-phosphate compounds was deposited onto the titanium alloy VT1-0 surface and then softly imprinted by multiple femtosecond laser pulses into the laser-melted surface metal layer. The structure and composition of the surface layers were investigated by scanning electron microscopy. It is shown that after irradiation the surface topography of the samples is changed. Laser induced one-dimensional periodic nanostructures with periods 0.5-0.7 μm were observed on the surface of VT1-0. On the samples of titanium were obtained surfaces with coating of Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ and Ca₃(PO₄)₂.

Keywords: femtosecond laser irradiation, titanium, periodic surface structure, calcium-phosphate compounds, surface treatment

Титан и его сплавы в настоящее время являются основным материалом для костных медицинских имплантатов в травматологии, стоматологии и ортопедии, что связано с их высокими механическими свойствами, малым удельным весом и высокой биосовместимостью [1]. Для увеличения остеоинтеграционной способности титановых имплантатов широко используется поверхностная модификация и нанесение биоактивных покрытий, наиболее эффективными из которых являются каль-

ций-фосфатные соединения, как известно, являющиеся основной минеральной составляющей костной ткани.

Одним из перспективных и активно развивающихся в настоящее время методов бесконтактной обработки поверхности материалов является воздействие ультракороткими (фемтосекундными) лазерными импульсами, обладающими малой (суб – и около-микронной) зоной разогрева приповерхностных слоев [2]. Такая обработка позволяет изменять механические, электро-

физические и физико-химические свойства как поверхности и приповерхностных слоев твердых тел, так и всего обрабатываемого материала в целом. Формирование пространственно-периодических структур (нанорешетки) на поверхности облученного материала с возможностью одновременного нанесения наногидроксиапатита [4] должно благоприятно влиять на рост костной ткани и закрепление имплантата в кости, что позволяет рассматривать возможность широкого применения фемтосекундных лазеров для модификации поверхности медицинских имплантатов [5].

Ранее в работе [3] показана возможность осаждения предварительно нанесенного наногидроксиапатита на поверхность титанового сплава ВТ6 с использованием многоимпульсного лазерного излучения фемтосекундной длительности, исследовано влияние экспериментальных параметров (плотности энергии и скорости сканирования) на характер формируемой за счет лазерного воздействия поверхностной структуры и значения краевого угла смачивания. Считается [3], что улучшение биосовместимости медицинских материалов можно достичь, в том числе, и за счет изменения характеристик смачивания их поверхностей.

В рамках данного подхода в настоящей работе проведено исследование по нанесению биоактивных кальций-фосфатных соединений (наноразмерного гидроксиапатита и трикальций-фосфата) на поверхность субмикроструктурного титанового сплава ВТ1-0 с использованием лазерного излучения фемтосекундной длительности.

Материалы и методы исследования

В качестве материала для проведения исследований был выбран технически-чистый титан марки ВТ1-0 в субмикроструктурном состоянии со средним размером элементов зерно-субзеренной структуры порядка 200 нм [6], полученный сочетанием методов продольной и поперечно-винтовой прокатки. Обрабатываемая поверхность образцов цилиндрической формы (поперечное сечение прутка диаметром 8 мм) предварительно подвергалась механической шлифовке и полировке на установке LaboPol – 5 (Struers) с использованием абразивной бумаги и суспензий.

В качестве материала для биоактивных покрытий использовали КФС в виде порошка и водных золь-гель растворов наноразмерного гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) и трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ). Синтез указанных соединений проводили так называемым «мокрым» способом с использованием насыщенного раствора гидроксида кальция и 20% раствора ортофосфорной кислоты. Конечный продукт синтеза представляет собой 1,5–2%-ную водную суспензию ГАП и ТКФ. Для нанесения покрытия методом ФЛО использовали ГАП и ТКФ с концентрацией 2,5–5%. Водный золь-гель раствор на поверхность

образцов наносился капельным методом с использованием 2-х основных подходов:

- нанесение КФС с последующим лазерным осаждением;
- предварительная обработка лазером полированной поверхности с последующим нанесением КФС и лазерным осаждением.

При использовании первого подхода сушка образцов после нанесения золь-гель раствора осуществлялась на воздухе. При использовании предварительной обработки фемтосекундным лазером для ускорения процесса экстракции влага удалялась в потоке горячего воздуха (средняя температура воздушного потока $\approx 250^\circ\text{C}$).

Нанесения КФС на поверхность образцов титановых сплавов проводили в лаборатории газовых лазеров Физического института им. П.Н. Лебедева с использованием фемтосекундной лазерной системы с активной средой на базе волокна, легированного иттербием (Satsuma, Amplitude Systemes: длина волны лазерной генерации – 1030 нм, ширина на полувысоте – 7 нм, длительность импульса на полувысоте – 300 фс, частота следования – 0–1 МГц, энергия в ТЕМ00-режиме – до 10 мкДж), предназначенной для прототипирования перспективных текстур на площадях в несколько квадратных сантиметров и более. Используемые в данной работе параметры облучения образцов представлены в табл. 1. Лазерная обработка осуществлялась фокусированными ультракороткими импульсами (объектив гальваносканера АТЕКО™ из стекла К-8 с фокусным расстоянием 100 мм) в режиме сканирования мишеней, закрепленных на моторизованной трансляционной трехмерной платформе, с варьированием экспозиции мишени.

Таблица 1

Параметры облучения образцов ВТ1-0 и МА5

Метод обработки	Материал	Параметры облучения			
		f, кГц	E, мкДж	V, мм/с	τ , фс
ФЛО + КФС	ВТ1-0	500	1	75	300
	МА5	500	4	1250	300

Изучение модифицированной поверхности после облучения проводили на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 600 с полевой эмиссией, оснащенном энергодисперсионным спектрометром (разрешение по EDX – анализу 0.2-0.25%, элементы с Ве).

Результаты исследования и их обсуждение

Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), после нанесения КФС и последующего лазерного облучения на поверхности титанового сплава ВТ1-0 формируется периодическая поверхностная структура (нанорешетка) со средним периодом $\sim 0.7 \pm 0.04$ мкм (рис. 1, а). На выступах и во впадинах нанорешетки наблюдаются частицы КФС субмикронного размера. Наряду с этим на поверхности

образцов наблюдаются области, периодическая структура в которых практически скрыта из-за большого количества осажденных частиц хлопьеобразной и сферической формы (рис. 1, б). Элементный анализ таких областей помимо титана показывает наличие значительного количества кислорода (45-48 ат. %), а также фосфора (1.6-6.1 ат. %) и кальция (1.7-7.5 ат. %) (рис. 1, в).

Проведенные исследования показали, что при капельном нанесении водного зольгель раствора КФС поверхность образца смачивается не полностью, ввиду чего толщина предварительно формируемого слоя КФС на поверхности образца также неравномерна. Одним из путей решения данной пробле-

мы является уменьшение значения краевого угла смачивания поверхности за счет придания ей гидрофильных свойств, достигаемых, например, в процессе предварительной обработки поверхности образца в установке ионно-плазменной очистки или же предварительной модификации поверхности путем ФЛО. Так, проведенные в [8] исследования на различных металлических материалах, показали, что непосредственно после лазерного облучения все образцы хорошо смачиваются водой и для них характерно супергидрофильное состояние, и только с течением времени при выдержке на воздухе значение краевого угла смачивания вследствие загрязнения органическими примесями возрастает.

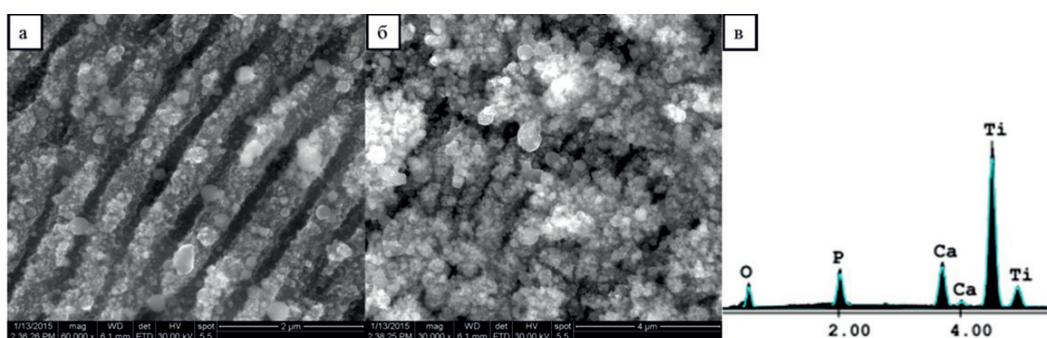


Рис. 1. Структура сплава VT1-0 после нанесения биоактивного соединения (ТКФ) и последующего фемтосекундного лазерного облучения ($E = 1 \text{ мкДж}$, $V = 75 \text{ мм/с}$, $f = 500 \text{ кГц}$) – (а), (б); элементный анализ (с области рисунка 1а) – (в)

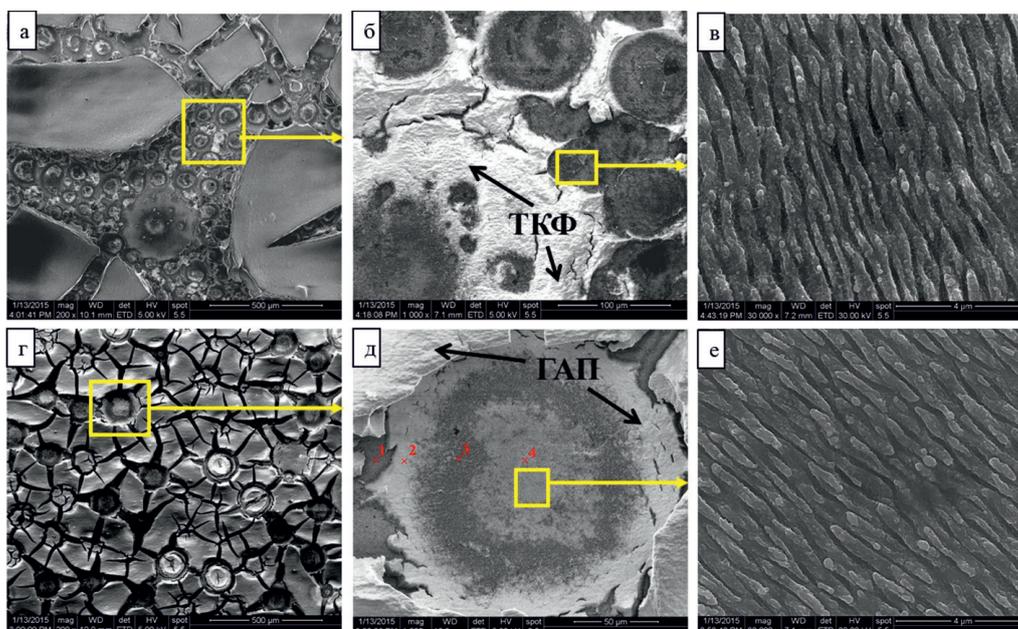


Рис. 2. Структура поверхности титанового сплава VT1-0 после обработки по циклу ФЛО – нанесение КФС – ФЛО ($E = 1 \text{ мкДж}$, $V = 75 \text{ мм/с}$, $f = 500 \text{ кГц}$) с предварительно нанесенным: а. – ТКФ, б. – ГАП

Таблица 2

Результаты элементного анализа образца титанового сплава ВТ1-0 с нанесенным ГАП методом ФЛО. Области анализа показаны на рис. 2, д. Концентрация элементов указана в атомных %

	Ti	O	Ca	P
1	75,36	24,64	–	–
2	45,23	50,85	2,91	3,02
3	52,64	44,26	1,56	1,54
4	75,63	24,37	–	–

Использование предварительной обработки поверхности образцов ФЛО (цикл: предварительная лазерная обработка – нанесение КФС – лазерное осаждение КФС) позволило сформировать более плотный и равномерный по толщине слой КФС на всей площади обрабатываемой поверхности. На рис. 2 представлена структура образцов сплава ВТ1-0 с нанесенными соединениями ТКФ и ГАП после обработки лазерным излучением по вышеупомянутому циклу. Наряду с участками, покрытыми достаточно крупными (до 1 мкм) частицами ТКФ наблюдаются области с тонким приповерхностным слоем нанесенного покрытия. Стоит отметить, что для образца с нанесенным ГАП поверхностный слой покрытия сохраняется в лучшей степени, однако наличие большого числа трещин позволяет сделать предположение о слабой адгезионной прочности на поверхности раздела с подложкой. В табл. 2 представлены результаты измерений элементного анализа областей нанесенного покрытия ГАП для образца ВТ1-0, структура которого представлена на рис. 2, д.

Структура поверхностного слоя также характеризуется наличием периодической нанорешетки, представляющей собой достаточно равномерное чередование выступов (порогов) и впадин субмикронных размеров со средним периодом $D_{cp} \approx 0.71 \pm 0.05$ мкм для образца с ТКФ и $D_{cp} \approx 0.56 \pm 0.07$ мкм для образца с ГАП, соответственно. Наиболее очевидными экспериментальными факторами, влияющими на период формирующейся при лазерном воздействии нанорешетки, являются направление лазерной поляризации, длительность импульса, длина волны, плотность энергии, а также число воздействующих импульсов [9]. Особенности сформировавшейся структуры (капельная фаза, перемычки между бороздками) позволяют предположить, что при данных параметрах облучения в период действия лазерного импульса температура поверхности металла повышалась до значений, обе-

спечивающих или докритический откольный, или сверхкритический термический (фрагментационный) механизм абляции.

Заключение

Методами растровой электронной микроскопии проведены исследования структуры и элементного состава поверхности титанового сплава ВТ1-0 после обработки лазерными импульсами фемтосекундной длительности с дополнительным нанесением КФС.

В результате облучения на поверхности ВТ1-0 формируется периодическая структура (нанорешетка) с периодом порядка 0.5-0.7 мкм. С использованием метода ФЛО и водных золь-гель растворов КФС на образцах титана ВТ1-0 удалось получить участки поверхности с покрытием ГАП ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) и ТКФ ($Ca_3(PO_4)_2$).

Работа выполнена при поддержке контракта Министерства образования и науки РФ № 02.G25.31.0103, государственного задания (код проекта – 1492, тема проекта «Разработка научных основ создания и прогнозирования работоспособности текстурированных, поверхностно-модифицированных ГПУ сплавов на основе титана и магния») и гранта РФФИ 14-08-00632-а.

Список литературы

1. Колобов Ю.Р. Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 910. – С. 19–31.
2. Le Harzic R., Huot N., Audouard E. et al. Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy // Applied Physic Letters. – V. 80. – I. 21. – P. 3886–3888.
3. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Saltuganov P.N., Seleznev L.V., Sinityn D.V., Golosov E.V., Goryainov A.A., Kolobov Y.R., Korneeva K.A., Skomorokhov A.N., Ligachev A.E. Femtosecond laser modification of titanium surfaces: Direct imprinting of hydroxylapatite nanopowder and wettability tuning via surface microstructuring // Laser Physics Letters, №. 4, p. 2013, 10.
4. Yang Y., Yang J., Liang C. et. al. Surface microstructuring of Ti plates by femtosecond lasers in liquid ambiances: a new approach to improving biocompatibility // Optics Express – 2009. – Vol. 17. – I. 23. – P. 21124–21133.
5. Vorobyev A.Y., Guo C. Femtosecond laser structuring of titanium implants // Applied Surface Science. – 2007. – N 253. – P. 7272–7280.
6. Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Нарыкова М.В., Кардашев Б.К., Голосов Е.В., Кадомцева А.Г. Механические свойства, плотность и дефектная структура субмикрорешетки титана ВТ1-0, полученного после интенсивной пластической деформации при винтовой и продольной прокатках // Журнал технической физики, – 2011. – том 81, № 11. – С. 58–63.
7. Kietzig A.-M., Hatzikiriakos S.G., Englezos P. Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces // Langmuir 2009, 25(8), 4821–4827.
8. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // УФН, – 2002, т. 172, № 3. – С. 301–333.
9. Голосов Е.В., Ионин А.А., Колобов Ю.Р., Кудряшов С.И., Лигачев А.Е., Новоселов Ю.Н., Селезнев Л.В., Ситин Д.В. Сверхбыстрые изменения оптических свойств поверхности титана и фемтосекундная лазерная запись одномерных квазипериодических нанорешеток ее рельефа // ЖЭТФ, 2011, том 140, вып. 1(7), С. 21–35.