

02;05
©1993 г.

ЛАЗЕРНОЕ НАПЫЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ СОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ

*Е.Н. Антонов, В.Н. Баграташвили,
В.Я. Панченко, А.П. Свиридов, Э.Н. Соболев*

Проблема нанесения биологически совместимых покрытий на металлическую основу является актуальной в стоматологии, травматологии и ортопедии [1]. В работе [2] минеральная составляющая костной ткани — оксилапатит — наносился на титан методом лазерного напыления. Однако при этом подложка должна была нагреваться до 400–800° С.

В настоящей работе впервые продемонстрирована возможность напыления оксилапатита на холодные подложки. Показано, что инфракрасные спектры поглощения пленок, напыленных с использованием мишеней из костной ткани и оксилапатита одинаковы, а различия скорости напыления структуры и адгезии пленок обусловлены изменениями механизмов лазерной абляции.

Осаждение оксилапатита и костной ткани на подложки из Ti, Si, NaCl проводилось в откачиваемой камере (с остаточным давлением 4 Па) при комнатной температуре. Использовалось излучение КтF лазера EMG-203 с длительностью импульса 20 нс, энергией до 0.3 Дж и частотой следования импульсов 3 Гц. Плотность энергии на мишени (Φ) варьировалась в диапазоне от 0.5 до 10.5 Дж/см²; расстояние от мишени до подложки составляло 3.5 см. Напылялись пленки толщиной 0.1–2 мкм со средней скоростью напыления 0.02–5 Å за импульс.

Полученные пленки исследовались с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопа, ИК спектроскопии. Адгезионные свойства определялись с помощью скотч-теста.

При одинаковых условиях эксперимента скорость осаждения костной ткани была в пять раз выше, чем скорость осаждения оксилапатита. При напылении оксилапатита образовались зеркально гладкие, с хорошо выраженными интерференционными полосами пленки, на поверхности которых наблюдались макрочастицы округлой формы с характерными размерами 10 мкм (рис. 1). Пленки, напыленные из оксилапатита при $\Phi = 1–3$ Дж/см², отличались высокой адгезией. С увеличением плотности энергии излучения выше 3 Дж/см² количество макрочастиц резко увеличивалось. При этом адгезионные свойства ухудшались, но оставались выше, чем при напылении из костной ткани.

При напылении костной ткани получались более рыхлые матовые пленки, на поверхности которых наблюдалось большое количество макрочастиц неправильной формы (осколочного характера). Количество крупных частиц (размерами 10–30 мкм) и адгезионные свойства немонотонно зависят от плотности энергии.

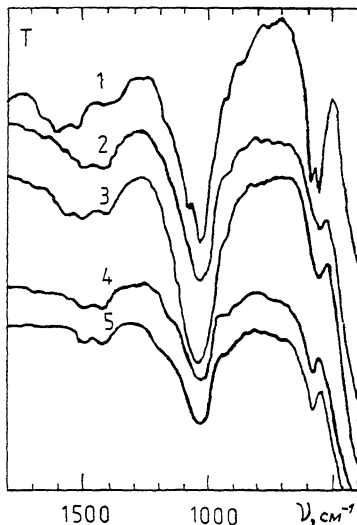


Рис. 1. ИК спектры поглощения. 1 — апатит (исходный минерал), 2 — пленка, осажденная из костной ткани ($\Phi = 10.5 \text{ Дж/см}^2$), 3 — пленка, осажденная из костной ткани ($\Phi = 1.3 \text{ Дж/см}^2$), 4 — пленка, осажденная из апатита ($\Phi = 1.3 \text{ Дж/см}^2$), 5 — пленка, осажденная из апатита ($\Phi = 10.5 \text{ Дж/см}^2$)

Адгезия была максимальной при $\Phi = 3 - 3.5 \text{ Дж/см}^2$, а вне этого диапазона пленки удалялись с подложек.

На рис. 1 представлены спектры поглощения пленок, осажденных из оксиапатита и кости, в диапазоне $400-1700 \text{ см}^{-1}$ при различных значениях плотности энергии излучения. Исходный спектр оксиапатита был получен с использованием методики прессования таблеток из размолотого минерала с наполнителем КВг. Остальные спектры получены на пленках, напыленных на прозрачные подложки NaCl.

Из рис. 1 видно, что спектры пленок, полученных из костной ткани и из оксиапатита, одинаковы при всех значениях плотности энергии и практически не отличаются от спектра исходного минерала. Из проведенных исследований можно сделать вывод, что наблюдаемые различия в структуре, скорости осаждения и адгезии пленок, полученных из разных мишеней, связаны не с различием их фазового состава, а с размерами и количеством макрочастиц, образование которых обусловлено тем или иным механизмом лазерной абляции. Объяснение полученным результатам может быть проведено на основе представлений о механизмах лазерной абляции и образовании макрочастиц при лазерном воздействии на многокомпонентные твердые материалы (высокотемпературные сверхпроводники) [3-5].

Состав костной ткани отличается от оксиапатита, главным образом, наличием коллагена (20-30%), который при нагревании до температур $350-400^\circ \text{C}$ разлагается с выделением газов (CO_2 , пары воды). В соответствии с моделью абляции, обусловленной осцилляциями давления выделяющихся газов [3], этот низкоэнергетический механизм разрушения кости должен приводить к удалению макрочастиц с характерными размерами $d \sim 1/\alpha$ (где α —

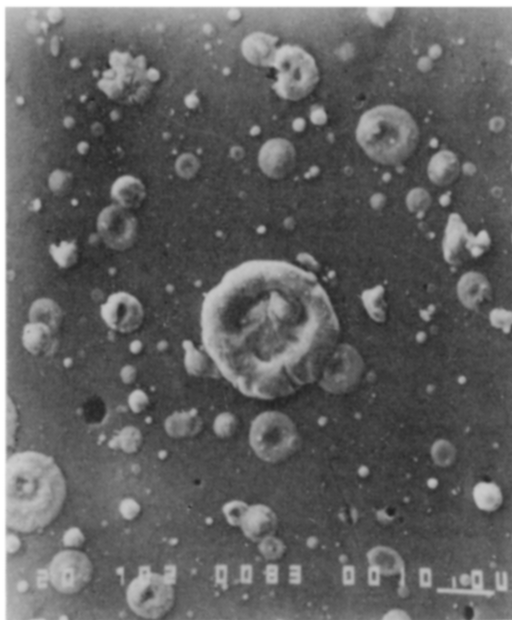


Рис. 2. Электронная микрофотография пленки, осажденной из костной ткани.

коэффициент поглощения излучения веществом) в некотором диапазоне плотностей энергии $\Phi_1 < \Phi < \Phi_2$, границы которого зависят от энергоемкости разрушения Q и величины α [3].

С увеличением интенсивности излучения развивается процесс испарения, который при определенном значении Φ_3 приобретает колебательный характер [4-6], сопровождающийся выносом макрочастиц конденсированной фазы. Поэтому зависимость количества макрочастиц от Φ должна носить немонотонный характер с минимумом в области $\Phi_2 < \Phi < \Phi_3$ [5], что и наблюдалось экспериментально.

При воздействии излучения с длиной волны 248 нм на костную ткань $\alpha = 300 - 900 \text{ см}^{-1}$ энергоемкость термического разложения $Q_1 = 4 \cdot 10^3 \text{ Дж/см}^3$, энергоемкость испарения $Q_2 = 2.1 \cdot 10^4 \text{ Дж/см}^3$ [7]. Оценка условий колебательных режимов разложения и испарения (см. [4,5]) показывает для данного случая, что макрочастицы размерами несколько десятков микрон должны наблюдаться во всем исследованном диапазоне плотностей энергии. В процессе напыления органическая составляющая кости разлагается, осаждается оксилатапит, причем энергоемкость напыления (при небольших Φ) определяется, в основном, энергоемкостью химической реакции Q_1 . Процесс осуществляется при относительно невысоких температурах, при которых не происходит оплавления вылетающих частиц, имеющих вследствие этого неправильную форму.

В случае лазерного воздействия на оксилатапит основным механизмом абляции является испарение, которое при $\Phi > \Phi_3$ сопровождается выносом макрочастиц. Поскольку температура испарения минерала превышает 2000°C , то из мишени вылетают оплавленные частицы, имеющие на поверхности пленок характерную форму лепешки с углублением в центре (рис. 2). В этом случае скорость напыления определяется энергоемкостью испарения, а

так как $Q_2 \simeq 5Q_1$, то производительность процесса оказывается в 5 раз ниже, чем при воздействии на костную ткань.

В заключение оценим максимально возможный нагрев титановой подложки прилетающими высокоэнергетическими частицами. Если напыление происходит при $\Phi \gg \Phi_0$, где Φ_0 — порог абляции (в данном случае $\Phi_0 \simeq 0.4$ Дж/см²) [7], то большая часть энергии лазерного излучения E переходит в кинетическую энергию испаряющихся частиц и нагревает подложку. При этом изменение температуры поверхности $\Delta T = 2q\sqrt{a\tau_e/\lambda\sqrt{\pi}}$, где $q \simeq E/l^2\tau_e$ — плотность потока энергии, l — расстояние от мишени до подложки, λ — теплопроводность, a — температуропроводность металла, τ_e — эффективное время нагрева. $\tau_e = l/V_1 - l/V_2 \simeq l\Delta V/V_m^2$, где V_1, V_2, V_m — соответственно максимальное, минимальное и среднее значения скорости частиц, $\Delta V = V_1 - V_2$, отсюда получаем:

$$\Delta T = (2EV_m/\lambda l^{5/2})\sqrt{a/\pi\Delta V}. \quad (1)$$

Из формулы (1) следует, что изменение температуры сильнее всего зависит от l , линейно растет с увеличением E и V_m и слабо убывает с увеличением разброса скоростей ΔV . Например, для $E = 0.3$ Дж, $l = 3.5$ см, $\lambda = 0.2$ Вт/см·К, $a = 0.08$ см²/с, $V_m = 10^4$ см/с, $\Delta V = 10^3$ см/с, получаем $\Delta T \simeq 10$ К.

Таким образом, мы показали возможность напыления пленок оксилапатита на холодные металлические подложки и исследовали влияние интенсивности лазерного излучения на структуру и адгезию пленок.

Список литературы

- [1] Янсон Л.А., Саулгозис Ю.Ж. // ЖВХО. 1985. Т. 30. Вып. 5. С. 428.
- [2] Sardin G., Sauchez F., Varela M., Morenza J.L. // 3-rd European East-West Conference on Materials and Processes. Symposium D. Strasbourg, 3-6 november 1992.
- [3] Соболев Э.Н. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 8. С. 80-84.
- [4] Zherikhin A., Bagratashvili V. et al. // Physica C. 1992. V. 198. P. 341-348.
- [5] Sobol E., Petrovskaya N. // Supercond. Sci. Technol. 1993. V. 6. P. 67-73.
- [6] Анисимов С.И., Гольдберг С.М. и др. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. Вып. 14. С. 882-887.
- [7] Sviridov A., Sobol E. et al. // Programm of Intern. Conf. on Advanced and Laser Technol. Moscow, 1992. P. 23.

Научно-исследовательский центр
по технологическим лазерам
Троицк

Поступило в Редакцию
22 мая 1993 г.