

Klaudia WNEŹTRZAK¹, Marcin BASIAGA²

¹SKN Inżynierii Biomateriałów „Synergia”, Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Politechnika Śląska, Zabrze

²Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Politechnika Śląska, Zabrze

WPLYW PARAMETRÓW NANOSZENIA WARSTW TiO₂ METODĄ ALD NA ICH ADHEZJĘ DO METALICZNEGO PODŁOŻA

Streszczenie: W niniejszej pracy badano wpływ parametrów nanoszenia warstw TiO₂ metodą ALD na ich adhezję do metalicznego podłoża. Warstwa TiO₂ została naniesiona na próbki wykonane ze stali nierdzewnej 316 LVM polerowane elektrochemicznie oraz mechanicznie. Warstwy nanoszono z wykorzystaniem różnych zespołów parametrów nanoszenia, jakimi były zmienna ilość cykli nanoszenia oraz zmienna temperatura procesu. W celu badania adhezji naniesionych warstw do podłoża wykorzystano metodę scratch test. Podsumowując, badania wykazały, że najkorzystniejszym zespołem własności mechanicznych charakteryzowały się warstwy TiO₂ naniesione na stal 316 LVM metodą ALD w temperaturze 300°C w czasie 500 cykli.

Słowa kluczowe: Stal 316 LVM, TiO₂, ALD, Scratch test

1. WSTĘP

Jednym z wielu obszarów, którym zajmuje się inżynieria biomedyczna są implanty. Ogromny rozwój implantologii przyczynił się do stawiania implantom coraz to większych wymagań. Każdy dobrze wykonany implant, wszczepiony następnie w organizm ludzki, powinien być biofunkcjonalny, biogodny, powinien charakteryzować się biotolerancją, określonym zespołem własności mechanicznych, a co ważniejsze wysoką odpornością korozyjną [1-5]. Jednym ze stosowanych materiałów na implanty jest stal 316 LVM, którą cechują wyżej wymienione kryteria[1]. Jej charakterystyczną cechą, jest wysoka odporność korozyjna, jednak mimo to jest ona podatna na korozję wżerową oraz szczelinową w obecności jonów Cl⁻, które znajdują się w środowisku organizmu ludzkiego [1]. Dlatego też coraz częściej w celu poprawy odporności korozyjnej, przeprowadza się różnorakie modyfikacje powierzchni poprzez nanoszenie na powierzchnię cienkich warstw, które są słabo rozpuszczalne oraz zatrzymują przenikanie niekorzystnych jonów z materiału do organizmu ludzkiego. W tym celu stosowane są różne warstwy powierzchniowe jak np. TiO₂ lub SiO₂, nanoszone różnymi metodami takimi jak CVD, PVD, czy zol-żel [6-14].

Dane literaturowe pozwalają dostrzec ogromne zainteresowanie warstwą TiO₂ dzięki jej dobrym właściwościom fizykochemicznym, w zakresie biomedycznym. Przeprowadzane są badania odporności korozyjnej, zwilżalność powierzchni, mikrostruktury i grubość warstwy, jednakże niewiele miejsca poświęca się zagadnieniom związanym z własnościami mechanicznymi warstw tlenkowych.

Obecnie jedną z najczęściej stosowanych metoda nanoszenia warstw tlenkowych jest metoda ALD (Atomic Layer Deposition) - metoda chemicznego osadzania cienkich warstw atomowych z fazy gazowej. Charakteryzuje się ona powtarzalnością procesu, możliwością osadzania bardzo cienkich warstw rzędu kilku nanometrów oraz możliwością osadzania warstw w niskich temperaturach [8-14].

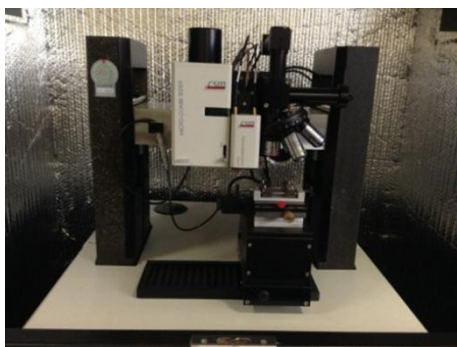
Dlatego też, w niniejszej pracy, podjęto próbę oceny własności mechanicznych warstwy TiO_2 nanoszonej metodą ALD na stal 316LVM. W ramach oceny własności mechanicznych przeprowadzono badania adhezji warstw do podłoża.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

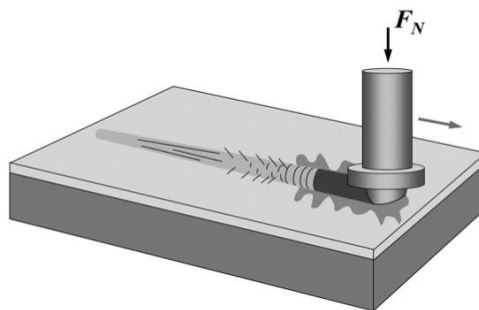
Materiał do badań stanowiła stal 316LVM w stanie umocnionym w postaci pręta o średnicy 14mm. Przesycony uprzednio pręt został pocięty na krążki o grubości 3mm. Tak przygotowane próbki zostały następnie poddane obróbce powierzchniowej. Część próbek polerowano mechanicznie na tarczach polerskich zwilżanych tlenkiem krzemu, a część elektrochemicznie w roztworze fosforowo-siarkowym w temperaturze 50°C w czasie $t=1,5\text{min}$, przy gęstości prądu $j=10\div 30\text{A/cm}^2$. Następnie próbki pasywowano chemicznie w 45% roztworze HNO_3 , w temperaturze $T=60^\circ\text{C}$, w czasie $t=60\text{minut}$. Ostatnim etapem było nanoszenia warstwy TiO_2 metodą ALD z wykorzystaniem dwóch prekursorów - TiCl_4 oraz H_2O , wprowadzanych do komory naprzemiennie. W pierwszej kolejności zastosowano zmienną liczbę cykli 500, 1250 oraz 2500 oraz stałą dla wszystkich wariantów temperaturę $T=200^\circ\text{C}$, następnie po wykonaniu badań i po wytypowaniu najlepszego wariantu (ilość cykli nanoszenia), nanoszono warstwy ze stałą ilością cykli i zmienianą temperaturą.

Badania adhezji do podłoża analizowanych warstw przeprowadzono za pomocą metody zarysowania (scratch test) z wykorzystanie platformy otwartej wyposażonej w MicroCombi Tester produkowany przez firmę CSM. Badanie wykonano z wykorzystaniem wgłębnika w postaci diamentowego stożka (Rockwella) ze stopniowo wzrastającą siłą obciążającą – Rys.1. Miarą adhezji warstw do podłoża jest siła krytyczna powodująca najpierw pęknięcie warstwy – L_{C1} , a następnie jej zniszczenie L_{C2} . Oceny siły krytycznej dokonano na podstawie zarejestrowanych zmian siły emisji akustycznej, siły tarcia, współczynnika tarcia oraz obserwacji mikroskopowych na mikroskopie będącym integralną częścią platformy. Badanie przeprowadzono przy wzrastającej sile obciążającej 0.03-25N, szybkością przesuwu stolika 1.2mm/min, szybkością obciążania stolika 10N/min oraz długością zarysowania 3 mm.

a)



b)



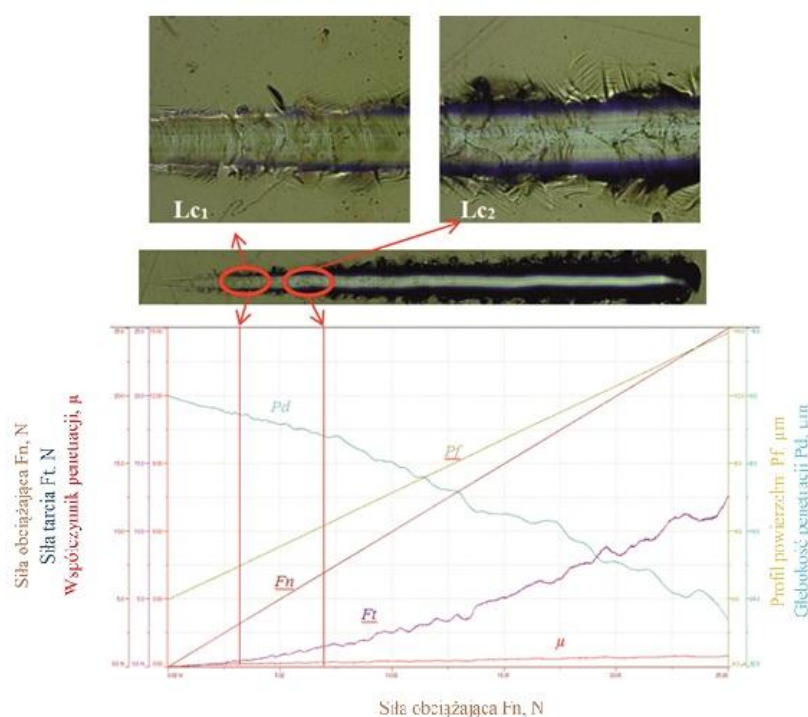
Rys. 1. Scratch test: a) stanowisko do badań, b) schemat metody zarysowania

3. WYNIKI BADAŃ

W pierwszej kolejności wykonano badania dla warstw TiO₂ naniesionych ze zmienną ilością cykli nanoszenia wynoszącą 500, 1250, 2500 i temperaturą procesu 200°C. Wartości uzyskanych sił powodujących odprysk L_{C1} oraz delaminację warstwy L_{C2} zostały zestawione w Tabeli 1 oraz na Rys.2. Badania warstwy TiO₂ wykazały, że spośród próbek polerowanych elektrochemicznie największą adhezją charakteryzowały się próbki z warstwą TiO₂ naniesioną przy 500 cyklach. Dla tego przypadku wartość siły krytycznej wynosiła L_{C1}=3,88N oraz L_{C2}=6,8N, natomiast najmniejsza wartość siły krytycznej zaobserwowano w przypadku próbek z warstwą TiO₂ naniesioną przy 2500 cyklach procesu. Wartość siły krytycznej w tym przypadku wynosiła odpowiednio L_{C1}=0,99N oraz L_{C2}=3,63N. Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku próbek uprzednio polerowanych mechanicznie. Dla każdego wariantu próbek nie wystąpił sygnał emisji akustycznej co świadczy o tym, że energia wiązania między powłoką a podłożem była zbyt niska

Tabela 1. Wyniki badania adhezji do podłoża warstwy TiO₂ naniesionej metodą ALD przy stałej temperaturze nanoszenia i różnej ilości cykli

Modyfikacja powierzchni	Nr. próbki	Temp. [°C]	Ilość cykli	Średnia L _{C1} , [N]	Odch. stand.	Średnia L _{C2} , [N]	Odch. stand.
Polerowane elektrochemicznie	T01E	200	500	3,88	0,52	6,8	1,28
	T02E		1250	1,62	0,31	6,14	0,29
	T03E		2500	0,99	0,27	3,63	0,53
Polerowane mechanicznie	T01P	200	500	2,9	0,29	6,91	0,85
	T02P		1250	2,04	0,3	6,57	0,96
	T03P		2500	0,42	0,42	1,73	0,41



Rys. 2. Przykładowe wyniki badań adhezji próbki 316 LVM polerowanej elektrochemicznie z warstwą TiO₂ naniesioną metodą ALD przy 500 cyklach procesu w temp 200C (Ft – siła tarcia, Fn – siła obciążająca, Pf – profil powierzchni, Pd – głębokość penetracji, μ - współczynnik penetracji)

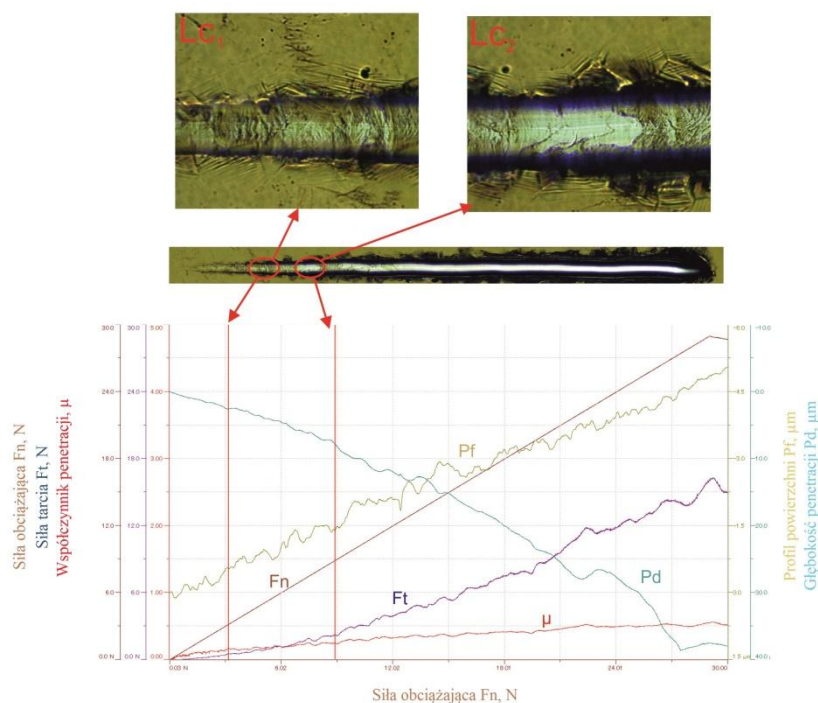
Przeprowadzone badania adhezji wykazały, że najkorzystniejszym zespołem własności mechanicznych charakteryzuje się warstwa TiO₂ naniesiona przy 500 cyklach niezależnie od zastosowanego procesu polerowania, dlatego też w dalszej kolejności badaniu poddano

próbki z warstwami naniesionymi przy 500 cyklach procesu, w różnych temperaturach wynoszących odpowiednio $T = 100, 300$ i 400°C .

Wyniki badań adhezji dla zmiennej temperatury procesu $T = 100, 300$ i 400°C oraz stałej ilości cykli nanoszenia wynoszącej 500 zostały przedstawione w Tabeli 2 oraz na Rys. 3. Wyniki wykazały, że największą adhezją do podłoża ze stali 316LVM charakteryzowały się próbki polerowane elektrochemicznie z warstwą TiO_2 nanoszoną w temperaturze 300°C . W tym przypadku wartość siły krytycznej, będąca miarą adhezji, wynosiła odpowiednio $L_{c1}=4,20\text{N}$, $L_{c2}=8,36\text{N}$, natomiast najgorszą adhezją charakteryzowały się próbki z warstwą nanoszoną w temperaturze 400°C , gdzie wartości siły krytycznej wynosiły $L_{c1}=0,39\text{N}$, a $L_{c2}=3,15\text{N}$. Podobną tendencję wykazywały próbki poddane procesowi polerowania mechanicznego. W tym przypadku również niezależnie od rodzaju próbek nie wystąpił sygnał emisji akustycznej co świadczy o tym, że energia wiązania między powłoką a podłożem była zbyt niska.

Tabela 2. Wyniki badania adhezji do podłoża warstwy TiO_2 naniesionej metodą ALD przy stałej ilości cykli nanoszenia i różnej temperaturze

Modyfikacja powierzchni	Nr. próbki	Ilość cykli	Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Średnia L_{c1} , [N]	Odch. stand.	Średnia L_{c2} , [N]	Odch. stand.
Polerowane elektrochemicznie	T04E	500	100	1,06	0,25	5,33	0,66
	T01E		200	3,88	0,52	6,8	1,28
	T05E		300	4,20	0,85	8,36	0,68
	T06E		400	0,39	0,12	3,15	1,79
Polerowane mechanicznie	T04P	500	100	1,71	0,44	4,56	0,86
	T01P		200	2,90	0,29	6,57	0,85
	T05P		300	2,92	0,19	7,83	0,72
	T06P		400	2,91	1,44	7,44	0,22



Rys. 3. Przykładowe wyniki badań adhezji próbki 316 LVM polerowanej elektrochemicznie z warstwą TiO_2 naniesioną metodą ALD w temperaturze 300°C z ilością cykli 500 (Ft – siła tarcia, Fn – siła obciążająca, Pf – profil powierzchni, Pd – głębokość penetracji, μ – współczynnik penetracji)

4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

O przydatności proponowanych sposobów modyfikacji powierzchni implantów oprócz odpowiedniej biokompatybilności decydują również własności mechaniczne warstwy powierzchniowej. Jedną z ważnych cech jest odpowiednia adhezja warstwy do podłoża. Wyznaczenie wielkości opisujących tą własność jest przydatne dla optymalizacji procesu wytwarzania oraz doboru odpowiedniej metody nanoszenia warstw powierzchniowych. Dane literaturowe wskazują na szereg nie zdefiniowanych zjawisk towarzyszących wytwarzaniu powłok tlenkowych metodą ALD [8-14] na powierzchniach biomateriałów metalowych. Wciąż nierozwiązanym problemem pozostaje dobór odpowiednich parametrów wytwarzania powłok, jak i kompleksowych badań pokazujących pełną charakterystykę ich zachowania w warunkach implantacji oraz długotrwałego kontaktu ze środowiskiem tkankowym podczas użytkowania implantu. Stąd też celem zrealizowanych badań była ocena wpływu zróżnicowanych parametrów nanoszenia warstw TiO₂ naniesionych metoda ALD na ich adhezję do podłoża ze stali 316LVM. W ramach oceny własności mechanicznych w pracy przeprowadzono badania przyczepności warstw do metalicznego podłoża (scratch test). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono zróżnicowane wyniki adhezji tak naniesionych warstw w zależności od zastosowanych parametrów nanoszenia. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości cykli, adhezja warstw TiO₂ naniesionych na podłożu ze stali 316 LVM była mniejsza niezależnie od zastosowanego polerowania. Świadczą o tym wyznaczone rodzaje uszkodzeń (Lc_1 i Lc_2) przedstawiono w Tabeli 1 i 2. Wyniki uzyskane przez autorów Zhonga, Jaworskiego i Marina [12-14] również wskazują na zbliżoną zależność. Dla każdego przypadku niezależnie od zastosowanego wariantu nie wystąpił sygnał emisji akustycznej co świadczy o tym, że energia wiązania między powłoką a podłożem była zbyt niska. Nie stwierdzono również istotnych różnic w przyczepności warstwy TiO₂ w zależności od zastosowanego polerowania mechanicznego czy elektrochemicznego.

Podsumowując, najkorzystniejszą adhezją do metalicznego podłoża niezależnie od zastosowanego polerowania charakteryzowały się warstwy TiO₂ naniesione na stal 316 LVM metodą ALD w temperaturze 300°C przy 500 cyklach nanoszenia.

LITERATURA

- [1] Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
- [2] Cicha I., Singh R., Garlich Ch., Alexiou Ch.: Nano-biomaterials for cardiovascular applications: Clinical perspective, *Journal of Controlled Release*, vol. 229, 2016, p. 23–36.
- [3] Zavaglia C.A., Prado da Silva M.H.: Feature Article: Biomaterials, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016, p. 1-5.
- [4] Chen Q., Thouas G.: Metallic implant biomaterials, *Materials Science and Engineering*, vol. 87, 2015, p. 1–57.
- [5] Kulnits I.: Biomaterials and their applications in medicine, *Regulatory Affairs for Biomaterials and Medical Devices*, 2015, p. 1–10.
- [6] Owens G., Singh R., Foroutan F., Alqaysi M., Han Ch., Mahapatra Ch., Kim H., Knowles J.: Sol–gel based materials for biomedical applications, *Progress in Materials Science*, vol. 77, 2016, p. 1–79.
- [7] Hübsch C., Dellinger P., Maier H.J., Stemme F., Bruns M., Stiesch M., Borchers L.: Protection of yttria-stabilized zirconia for dental applications by oxidic PVD coating, *Acta Biomaterialia*, vol. 11(1), 2015, p.488-493.

- [8] Purniawan A., French P.J., Pandraud G., Sarro P.M.: TiO₂ ALD Nanolayers as Evanescent Waveguide for Biomedical Sensor Applications, *Procedia Engineering*, vol. 5, 2010, p.1131–1135.
- [9] Bilo F., Borgese L., Prost J., Rauwolf M., Turyanskaya A., Wobruschek P., Kregsamer P., Strelcić C., Pazzaglia U., Depero L.E.: Atomic layer deposition to prevent metal transfer from implants: an X-Ray Fluorescence study, *Applied Surface Science*, vol. 202, 2015, p. 36-42.
- [10] Marin E., Guzman L., Lanzutti A., Ensinger W., Fedrizzi L.: Multilayer Al₂O₃/TiO₂ Atomic Layer Deposition coatings for the corrosion protection of stainless steel, *Thin Solid Films*, vol. 522, 2012, p. 283–288.
- [11] Basiaga M., Jendruś R., Walke W., Paszenda Z., Kaczmarek M., Popczyk M.: Influence of surface modification on properties of stainless steel used for implants, *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 60(4), 2015, p. 2356-2362.
- [12] Zhong Q., Yan J., Qian X., Zhang T., Zhang Z., Li A.: Atomic layer deposition enhanced grafting of phosphorylcholine on stainless steel for intravascular stents, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 121, 2014, p. 238-247.
- [13] Jaworski R., Pawlowski L., Roudet F., Kozerski S., Petit F.: Characterization of mechanical properties of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings using scratch test, *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, 2008, p. 2644-2653.
- [14] Marin E., Lanzutti A., Lekka M., Guzman L., Ensinger W., Fedrizzi L.: Chemical and mechanical characterization of TiO₂/Al₂O₃ atomic layer depositions on AISI 316 L stainless steel, *Surface & Coatings Technology*, vol. 211, 2012, p. 84-88.

STUDY OF INFLUENCE PARAMETERS APPLICATION LAYERS TiO₂ BY ALD METHOD ON THEIR ADHESION TO THE METTALIC SUBSTRATE

Abstract: In this study have been investigated influence of parameters applying layers of TiO₂ by ALD method on their adhesion to the metal substrate. TiO₂ layers was applied on the samples made of stainless steel 316 LVM polished electrochemically and mechanically. To deposition layers was using different combination of parameters, which as first were a variable number of cycles of application and variable temperature of process. Next was tested adhesion to the substrate by use of scratch test. The results of studies shown that the best values of mechanical properties characterized samples with layer of TiO₂ deposited on stainless steel by ALD method at temperature 300°C with 500 cycles.