

Filme subțiri de carbon pe suport de titan cu aplicații în protetica dentară

Madălina Prodan¹ (mprodan@univ-ovidius.ro), Iuliana Stanescu¹, Victor Ciupina¹, Doina Gheorghiu², Comsa Stanca², Vasile Eugeniu³, Gabriel Prodan¹

¹Universitatea "Ovidius" din Constanța

²Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Mecatronică și Tehnica Măsurării București

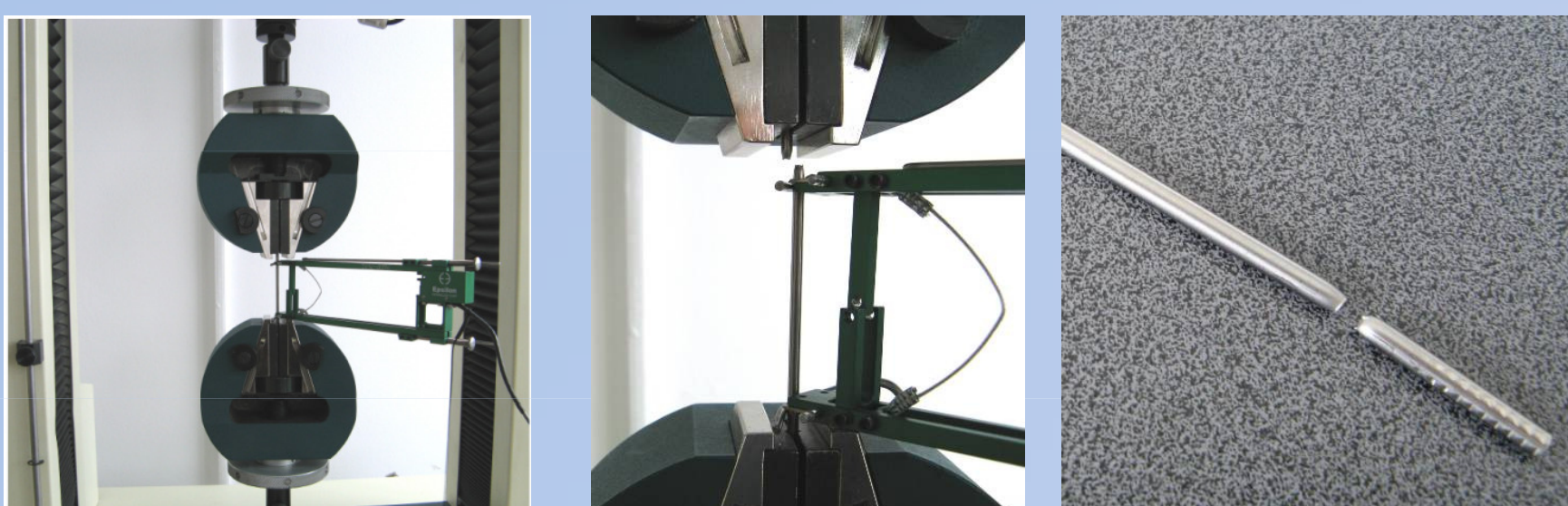
³Metav Cercetare-Dezvoltare București

Filmele de carbon nanostructurate au o largă utilizare în diferite domenii de activitate. Lucrarea de față prezintă filme de carbon nanostructurate obținute prin metoda TVA (Thermionic Vacuum Arc) de dimensiuni nanometrice (100nm). Particularitatea de bază este duritatea acestor filme determinată în special de raportul legăturilor sp²-sp³ din compoziția filmului. Aliajele de titan sunt utilizate frecvent în aplicații medicale datorită biocompatibilității ridicate ale acestora. Acoperirea cu filme de carbon de duritate ridicată conduce la o îmbunătățire substanțială a calității protezei, din punct de vedere mecanic, cu aproximativ 100% față de alte metode de protecție. Filmele obținute au fost studiate folosind microscopia electronică (TEM, SEM, HRTEM, EELS, SAED și PED). Metoda PED (precession of electron diffraction) este relativ nouă și aduce o îmbunătățire substanțială în studiul structurii cristaline, prin achiziția imaginilor de difracție în care intensitatea fasciculelor difractate se apropie de aproximația geometrică. De asemenea a fost testată și rezistența mecanică a materialelor acoperite într-un studiu comparativ cu cele neacoperite.

Materiale și metode

Pentru pregătirea probelor s-a folosit ca material de baza titan pur, care este unul din materialele utilizate în fabricarea implanturilor dentare. Materialele utilizate în acest domeniu trebuie să fie biocompatibile, să nu fie toxice și să nu cauzeze reacții alergice. De asemenea, ele trebuie să aibă rezistența la rupere și rezistența la curgere ridicate, iar densitatea și modulul de elasticitate scăzute. Pentru studierea proprietăților mecanice ale materialelor cu depunere nanostructurată comparativ cu celor fără depuneri s-au realizat trei specimene din titan pur. Probele au fost obținute din bare laminate de titan pur tăiate pe strung la lungimea de 100mm. Pe două din ele s-a depus o structură de carbon cu aspect de diamant DLC (diamond like carbon) utilizând precursori pe suprafața internă. Prin controlul presiunii, tipului precursorului și tensiunii de polarizare a grilei, metoda previne ruperea filmului la contactul cu suprafața substratului. DLC (diamond like carbon) reprezintă materiale carbonice de tip diamant ce au în structura o mare pondere de legături sp³ în raport cu legăturile sp², raportul depinzând de metoda de depunere. DLC-ul este depus sub forma de filme subțiri și prezintă numeroase proprietăți ale diamantului, cum ar fi: duritate mare (3000-5000kg/mm²), coeficienți de frecare reduși (0,1-0,2), inerție chimică, rezistența la uzura (1,6x10,9mm³/mN) și proprietăți electrice, toate acestea depinzând puternic de metodele și de condițiile de depunere. Probele din titan pur cu și fără depuneri de filme de carbon au fost supuse la încercări de incovoiere și apoi la tracțiune pentru determinarea comportării lor mecanice. Incovoierea s-a făcut în domeniul elastic al materialului pentru a nu deteriora probele care au fost supuse ulterior la tracțiune până la rupere pentru determinarea rezistenței la rupere. Procedura de încercare la incovoiere s-a realizat în conformitate cu metodele descrise în standardele STAS 1660:1980 Testarea metalelor. Incovoierea fontelor; SR EN ISO 178:2003 Materiale plastice. Determinarea proprietăților de incovoiere. Caracterizarea filmelor depuse din punct de vedere morfologic și structural s-a realizat prin microscopia electronică (TEM și SEM). Structura filmului de carbon a fost analizată folosind difracția electronilor, prin interpretarea funcției de distribuție radială a electronilor împrăștiați de film. Grosimea filmului a fost estimată din imaginile de microscopia electronică prin baleiaj pe o geometrie transversală film-suport. Particularitățile speciale ale filmului au fost evidențiate folosind microscopia electronică de transmisie de înaltă rezoluție.

Pentru determinarea proprietăților mecanice ale materialelor nanostructurate biocompatibile, destinate fabricării implanturilor dentare și analiza preliminară a acestora prin comparare cu cele ale materialelor clasice utilizate în mod uzual, au fost executate 2 tipuri de probe: probe din titan pur și probe din titan pur cu depunere de DLC. Probele au forma cilindrică de lungime 100 mm și diametru de aproximativ 3mm. S-au realizat încercări de tracțiune și incovoiere în conformitate cu metoda descrisă în standardul SR EN 10002-1:2002. În figurile de mai jos sunt prezentate încercările la tracțiune pentru cele două tipuri de probe, și respectiv diagrame rezultate în urma încercărilor.



Ansamblul experimental la încercarea de tracțiune pentru proba neacoperită (Dispozitivul de prindere, ruperea probei, tija după rupere)

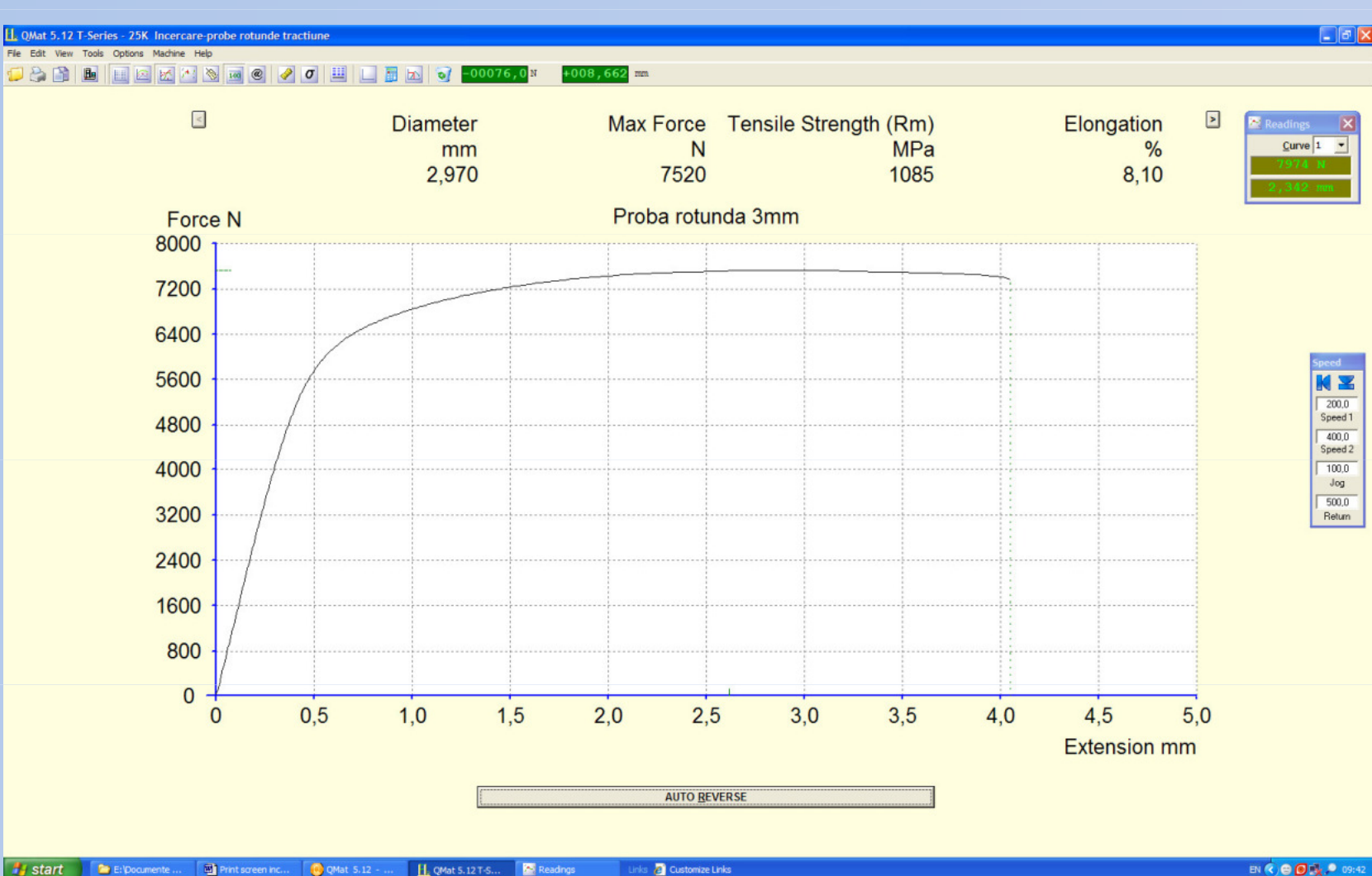
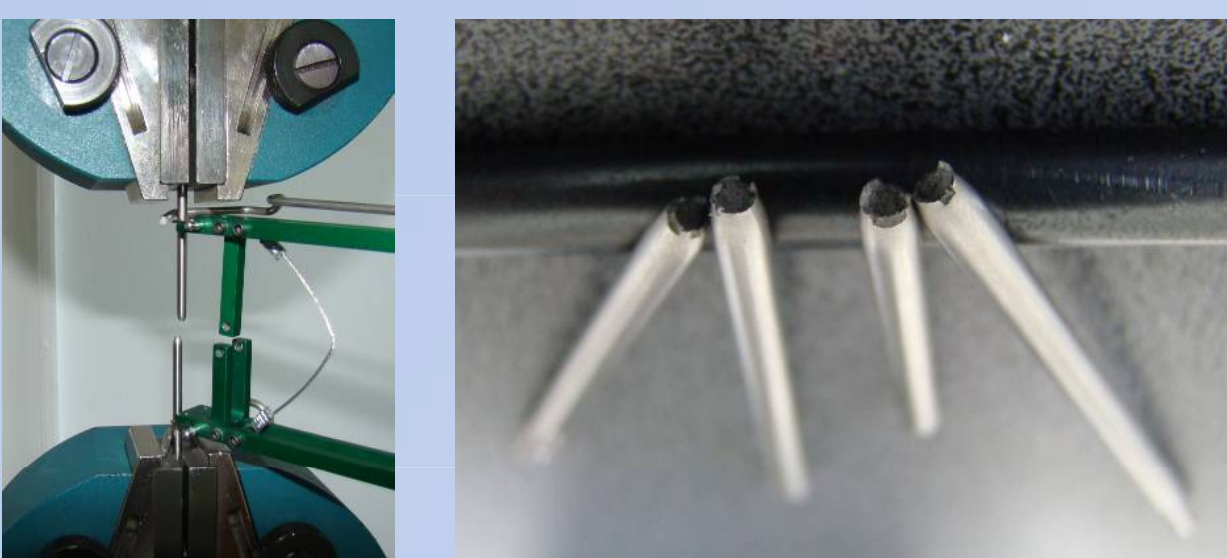


Diagrama încercării la tracțiune a probei cilindrice neacoperite



Ansamblul experimental la încercarea de tracțiune pentru proba acoperită (ruperea probei și tijele după rupere)

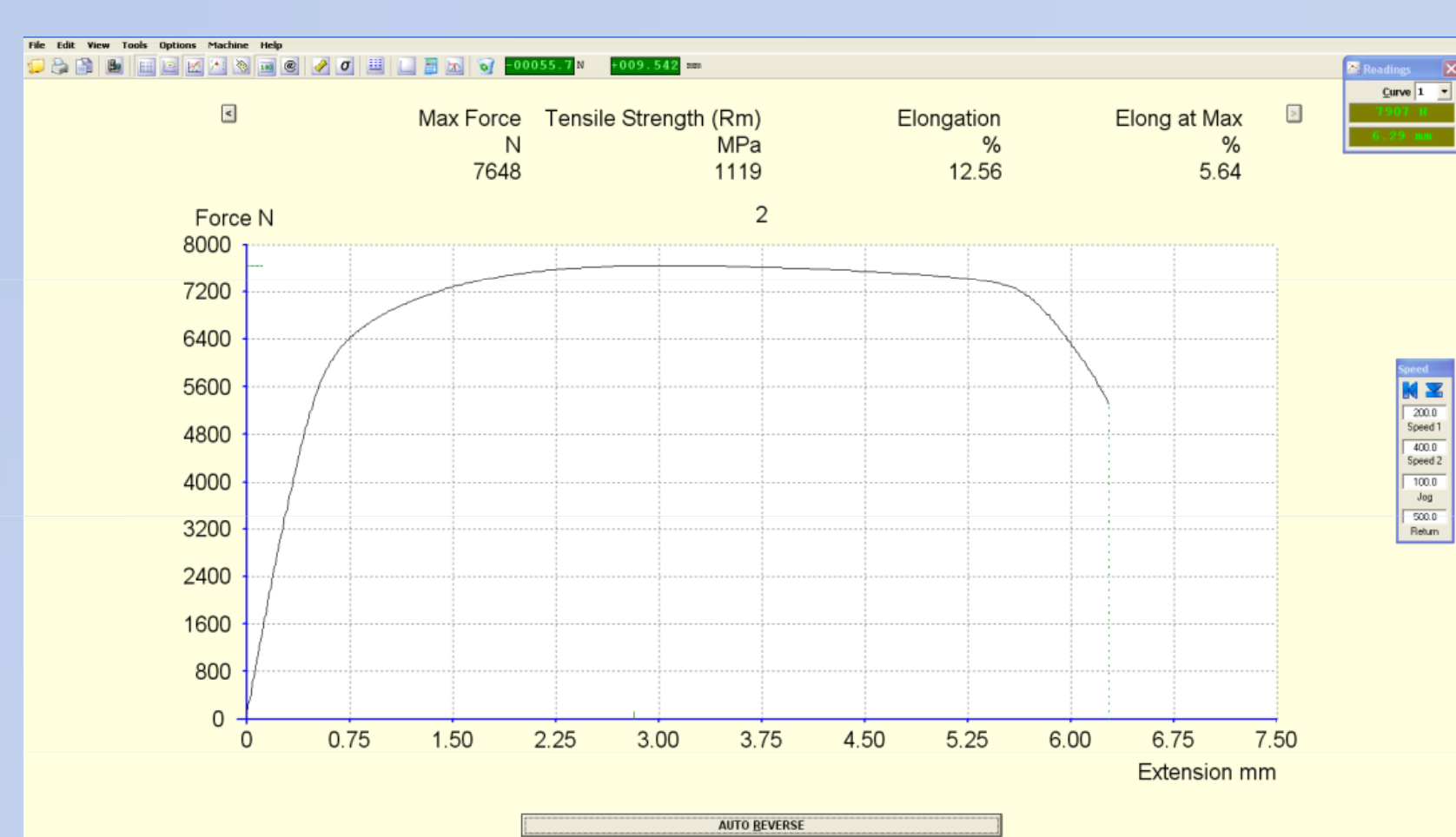
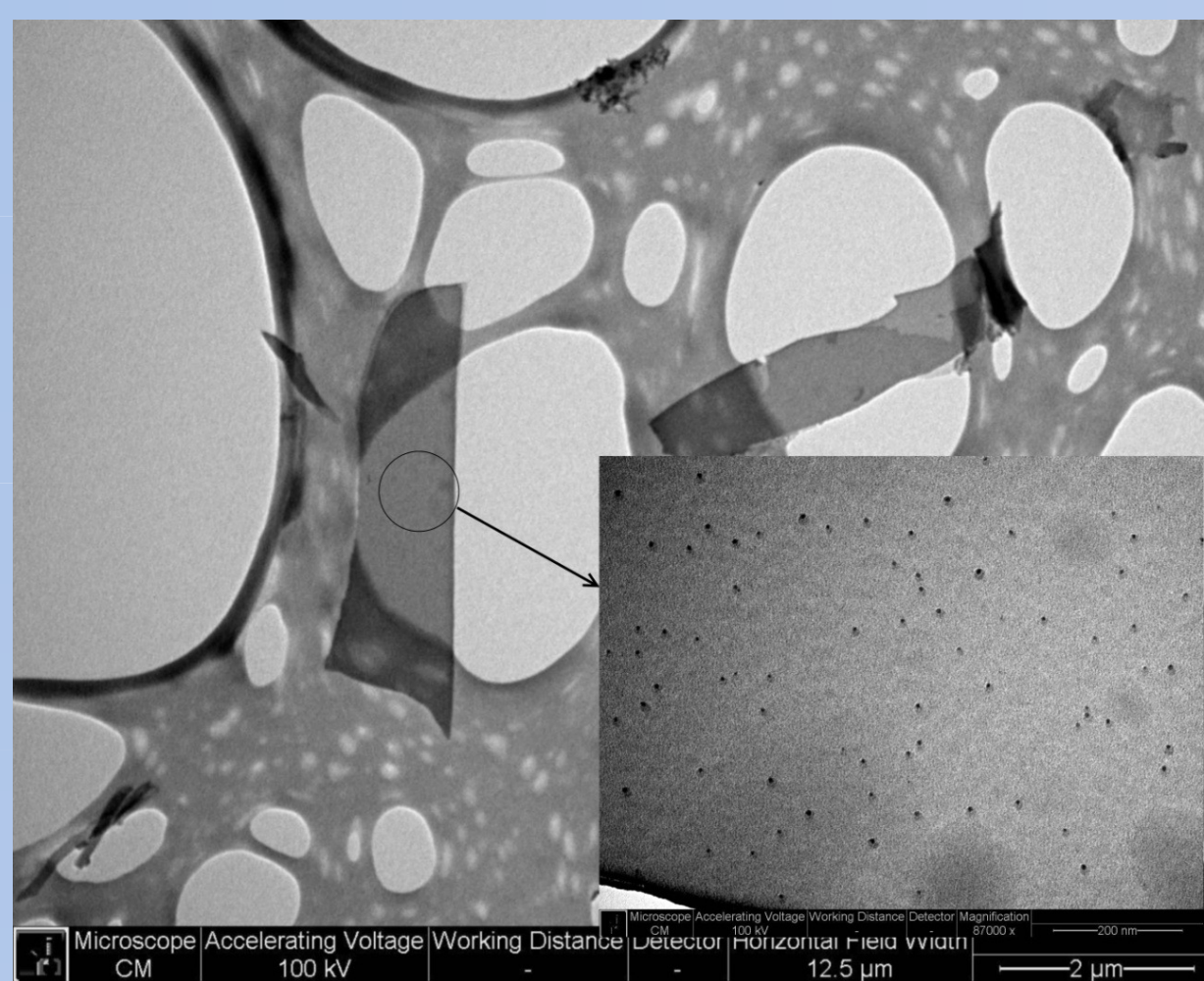
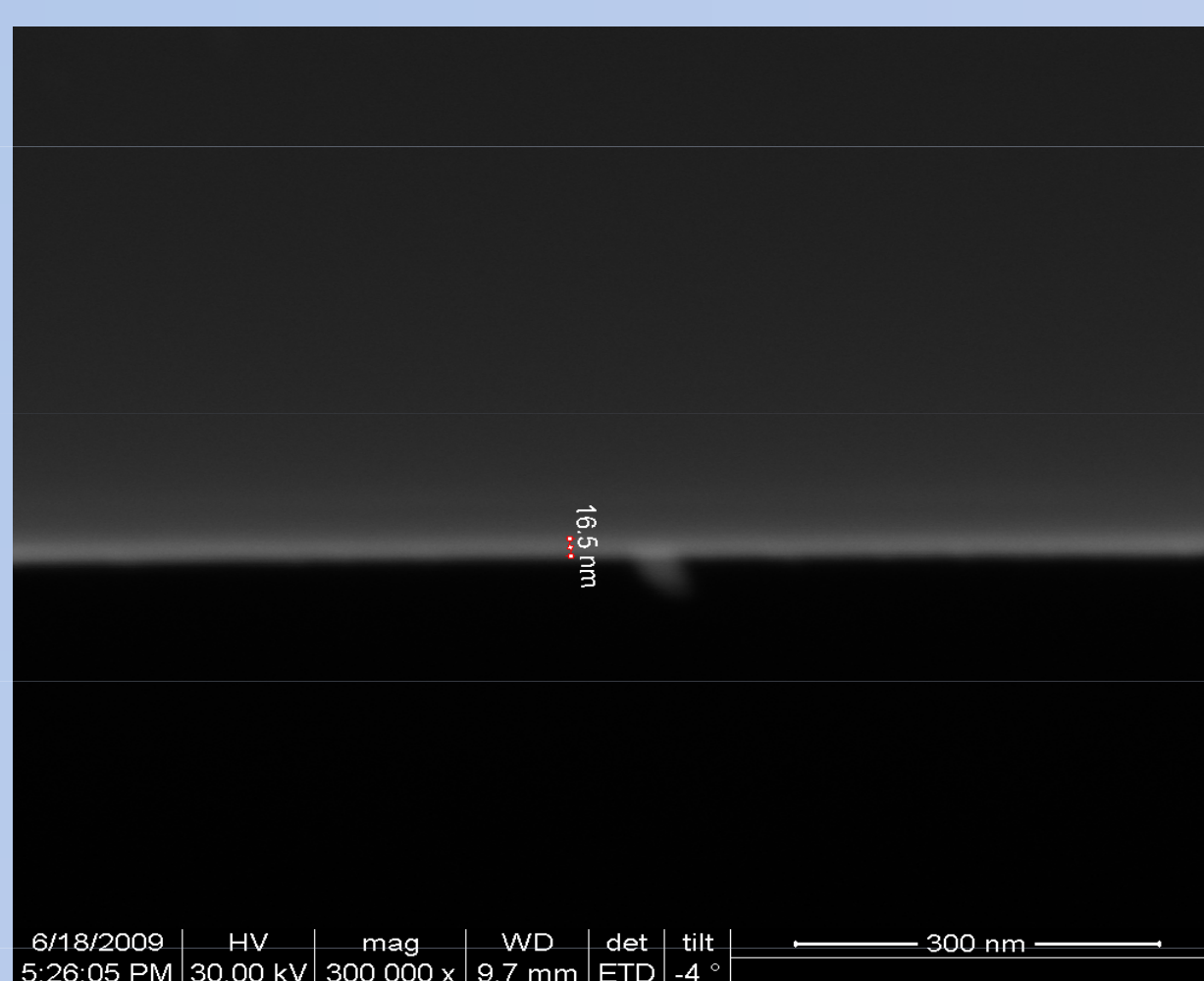


Diagrama încercării la tracțiune a probei cilindrice acoperite cu film DLC

Din valorile forței maxime de apăsare și a momentelor de incovoiere rezultă că speciunile cu acoperire de film de carbon sunt mai elastice. Această elasticitate și înmuiere a materialului apare probabil datorită procesului de depunere a stratului nanostructurat care determină încălzirea superficială a materialului. Comparând valorile rezistenței la incovoiere se observă că speciunile cu depunere de strat nanostructurat de carbon au o rezistență mai mare față de proba neacoperită.

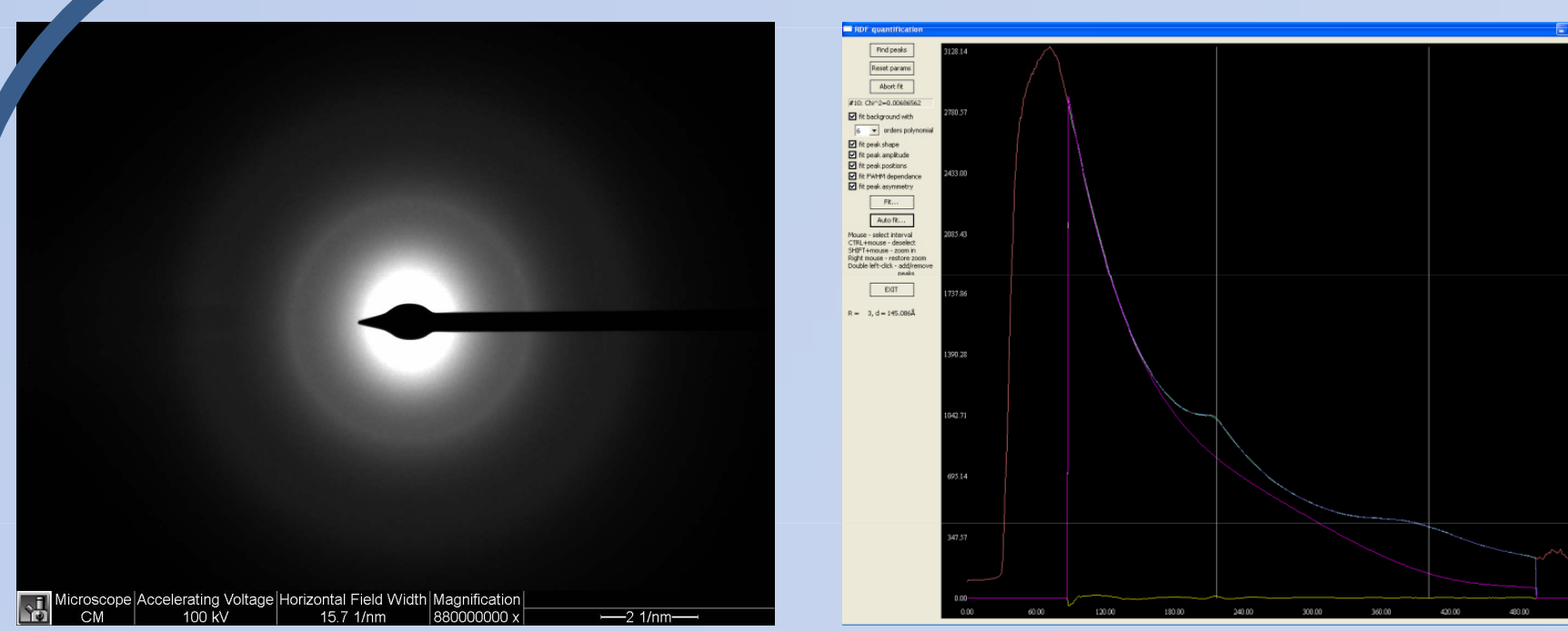


Imagine TEM a filmului DLC

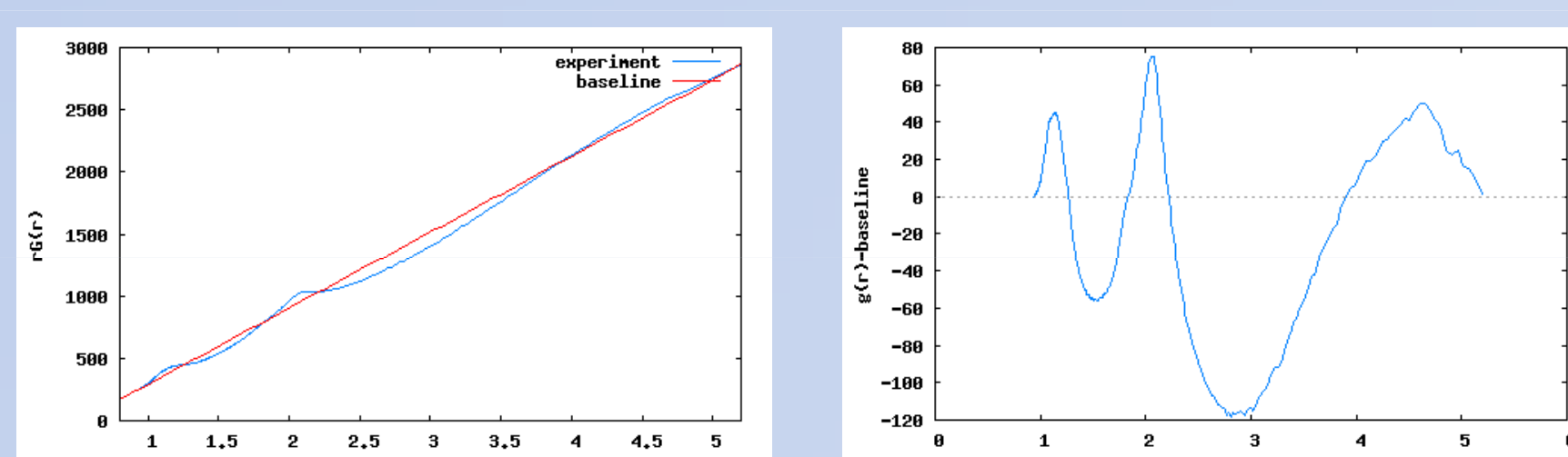


Imagine SEM a filmului DLC

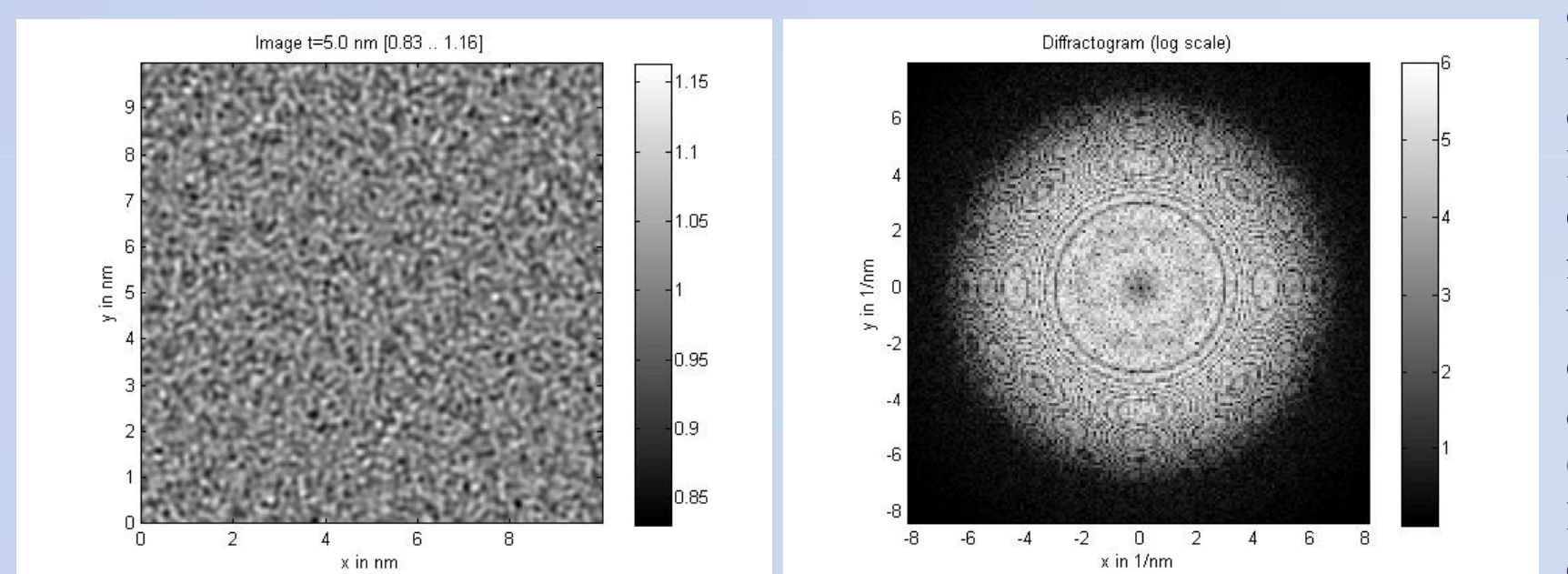
Examinarea TEM a filmului relevă un film subțire, penetrabil de către electronii accelerați la 100kV. Grosimea stratului a fost estimată din imaginile SEM obținute pe secțiunea transversală film-suport. Grosimea relativ mică a filmului de ~16 nm permite investigarea filmului în condițiile aproximației geometrice. Rezultatele obținute folosind precizia difracției de electroni sunt apropiate de cele obținute folosind difracția convențională.



Difracția electronilor pentru filmul DLC și funcția RDF extrasă folosind modulul ELD din aplicația CRISP2



Analiza funcției RDF și PDF



Simularea unui film de carbon în aplicația QSTEM și difractograma aferentă

Introducere

Pentru aplicații în domeniul dispozitivelor medicale, materialele nanostructurate au proprietăți unice de interacționare cu celulele, proteinele și ADN-ul uman. Aceste materiale sunt definite ca fiind materiale ce conțin elemente structurale (ex.: clustere, cristale sau molecule) care au dimensiuni în domeniul 1 până la 100 nm. Descoperirile recente în domeniul aplicațiilor medicale au rezultat ca urmare a dezvoltării a doua fenomene complementare. În primul rând, este o evoluție naturală de la micro la nano scară pe măsură ce tehnicile de procesare și caracterizare devin accesibile. În al doilea rând, materialele nanostructurate permit interacțiuni specifice cu proteinele, ADN-ul, virusii și alte structuri biologice la scară nano. Interacțiunile specifice dintre acestea și materialele nanostructurate pot genera funcționalități biologice care nu sunt posibile în cazul utilizării materialelor microstructurate.

Domeniul materialelor ceramice nanostructurate pentru aplicații medicale evoluează foarte rapid. Deoarece aplicațiile biomedicale, farmaceutice și cosmetice sunt obiective de mare importanță pentru piața furnizorilor de nanoparticulelor și nanotehnologii, în cadrul acestei etape ne propunem o descriere a diferitelor tipuri de nanoparticule, inclusiv nanoparticule de ceramică, metale, aliaje etc. aplicabile în fabricarea dispozitivelor medicale implantabile, precum și o caracterizare a proprietăților lor mecanice.

Experimentele au arătat că materialele cu granulație mai mică de un micron au, în anumite condiții, proprietăți mecanice îmbunătățite semnificativ în comparație cu aceleași materiale cu granulație mare. Cu toate acestea, structura materialelor de bază, tratamentele fizice, precum și condițiile de fabricație pot avea un impact semnificativ asupra performanței materialelor nanostructurate pentru aplicații speciale.

Solidele amorphe, lichidele și în mică măsură gazele prezintă proprietăți importante și relative interesante, și sunt în mare măsură prezente în cercetările actuale. Dintre aceste materiale amintim cristalele lichide, straturile de carbon amorf după sau nedopate cu impurități: cum ar fi bor, azot sau hidrogen. Caracteristicile de ordonare locală, de ordinul constantei de rețea (2-5) din care reies proprietățile ulterioare ale materialului, sunt un subiect de studiu pentru difracția de raze X cât și cea a electronilor. Debye a ajuns la o relație pentru intensitatea radiației reflectate de un astfel de material, presupunând o distribuție radială, care reprezintă densitatea de atomi sau electroni ca funcție de distanța de la un atom sau electron luat ca origine. Valoarea intensității găsite de Debye este dată de relația:

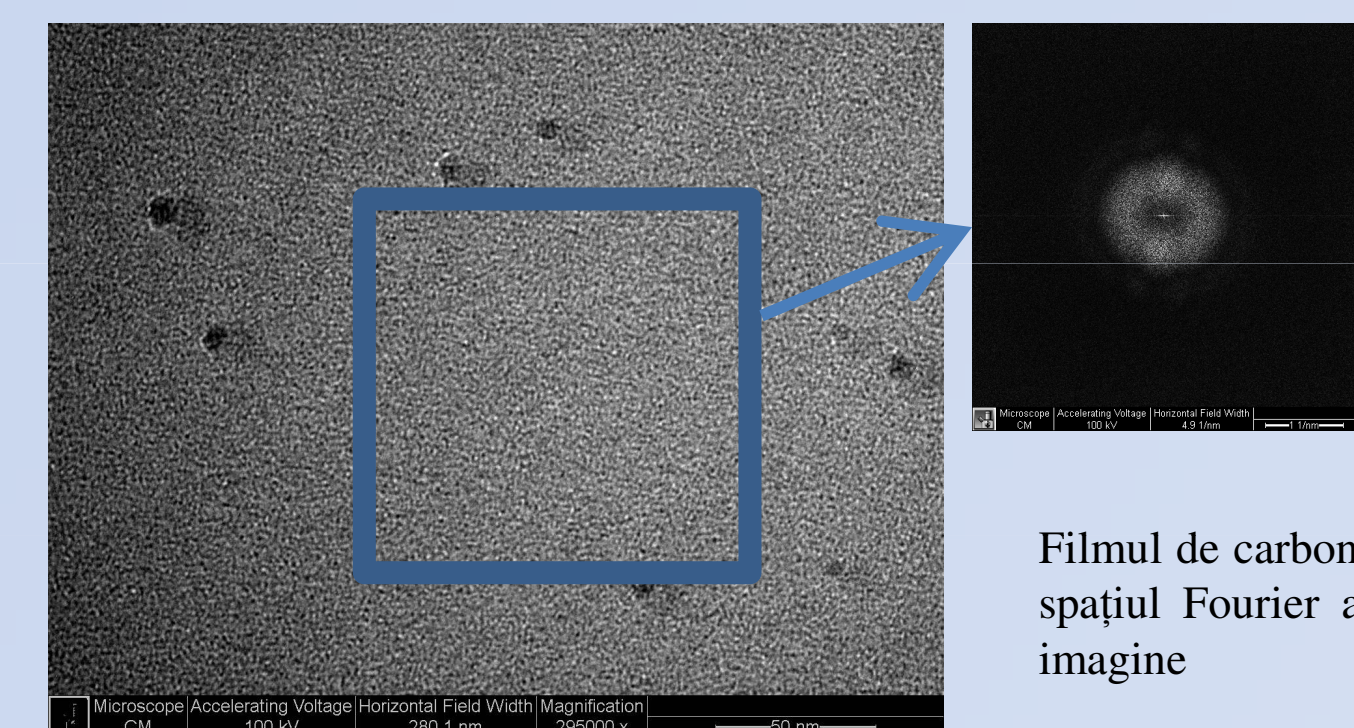
$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin S r_{mn}}{S r_{mn}}$$

unde f_m și f_n sunt factorii de împrăștire ai atomilor m și n , aflați la distanța r_{mn} , iar $S = (4\pi \sin \theta) / \lambda$. Ecuația de mai sus permite stabilirea configurației atomice corecte prin compararea intensităților experimentale cu cele calculate pentru diferite modele. Folosind transformata Fourier relația Debye devine:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Si(S) \sin rS dS$$

Unde $\rho(r)$ reprezintă densitatea de atomi la distanța r de atomul luat ca origine, ρ_0 reprezintă densitatea medie de atomi în probă, iar $i(S) = (I/N)^2 - 1$.

Difracția electronilor arată că filmul are un puternic caracter amorf, cu două inele/benzi largi la 0,206 și 0,111 nm care pot fi atribuite structurii diamantului. Analiza profilului s-a realizat folosind aplicația CRISP2 modulul ELD, cu ajutorul căreia s-a extras RDF (Radial Distribution Function). Folosind un algoritm implementat în Maxima, s-au efectuat calcule pentru extragerea PDF. Rezultatele sunt prezentate în figura alăturată, în stânga RDF fitată cu o funcție liniară, iar în dreapta PDF după scăderea contribuției liniare. Se observă în funcția PDF corectată, prin scăderea contribuției liniare prezența a două vârfuri. Primul vârf situat la 1,1 Å poate fi asociat legăturilor tetraedice, iar cel de-al doilea vârf la 2 Å poate fi asociat legăturii sp² din film (valoarea teoretică este de aproximativ 1,7 Å).



Filmul de carbon și reprezentarea în spațiul Fourier a zonei marcate pe imagine

S-a efectuat și un studiu comparativ între imaginea TEM și simularea unui film amorf de carbon compus din atomi legați 50% sp² și 50% sp³. Proprietățile carbonului sunt o consecință directă a dispunerii electronilor în jurul nucleului. Există șase electroni într-un atom de carbon, distribuții uniforme între orbitalii 1s, 2s, și 2p. Deoarece orbitalul 2p poate susține maxim șase electroni, carbonul poate realiza până la patru legături; cu toate acestea, electronii de valență, implicați în legăturile chimice, ocupă atât orbitalul 2s cât și orbitalul 2p. Astfel carbonul în fază solidă poate să existe în trei forme alotropice: grafit, diamant, și fulerene. Diamantul are o structură cristalină unde fiecare atom de Carbon hibridizat sp³ formează o legătură cu alți patru atomi într-un aranjament tetraedric. Această rețea cristalină îi oferă diamantului duritate (fiind cea mai dură substanță cunoscută) și o excelentă conductibilitate termică (aproximativ de cinci ori mai mare ca cea a cuprului). Legăturile sp³ hibridizate justifică proprietatea de izolator electric și transparența optică. Grafitul este format din folii de atomi sp² hibridizați dispuși într-o rețea hexagonală. Geometria legăturilor chimice conferă grafitului caracteristicile: maleabil, alunecos, opac, și conductor electric. Comparativ cu diamantul, fiecare atom de carbon dintr-o foaie de grafit este legat cu doar trei atomi; electronii se pot mișca liber între orbitalii nehibridizați de tip p, permițând conductivitatea electrică. Modelul folosit pentru simulare a fost generat cu ajutorul aplicației gmaker din pachetul de simulare QSTEM.

Concluzii

Filmele DLC se dovedesc a avea un mare potențial pentru utilizarea lor aplicații medicale. Aceste filme subțiri conțin multe legături sp³ și s-au dovedit a avea proprietăți biologice, adezivate și rezistență la uzură ridicată. Ele își găsesc aplicația în numeroase dispozitive medicale cum ar fi: stenturile cardiace, proteze de articulații, biosenzori, alte dispozitive medicale implantabile. Probele cu acoperire de strat nanostructurat au o rezistență la incovoiere și o elasticitate mai mare față de proba neacoperită. Acest comportament al materialului este mai apropiat de cel al osului și deci implanturile dentare din materiale biocompatibile cu acoperiri nanostructurate sunt mai bune. Aceleași comportament elastic se observă și la încercarea la tracțiune pentru speciunile cu depunere de film de carbon nanostructurat. Astfel alungirea acestor specimene precum și coeficientul de gataure este mai mare față de proba din titan pur neacoperită. Rezultatele diferite ale alungirii procentuale după rupere la speciunile acoperite se pot atribui metodei de depunere a stratului de carbon. Prin divizarea metodei în pași: depunerea pe o parte a unui strat de 20nm; oprirea procesului și întoarcerea probei cu 180°; și apoi continuarea depunerii a inca unui strat de 20nm; procesul induce neuniformități în grosimea stratului și determina implicit neuniformități în proprietățile elastice ale probei. De asemenea s-a observat că rezistența la tracțiune este mai mare la probele cu depunere de carbon față de cea fără depunere. Această lucrare este rezultatul activităților de cercetare din cadrul proiectelor MATSTOM 71-070/2007 și NANCARB 71-121/2007.

Bibliografie

- Nanostructured Carbon Thin Films deposition using thermionic vacuum arc (TVA) technology, G. Musa, I. Mustață, M. Blideran, V. Ciupina, R. Vlădoiu, G. Prodan, E. Vasile, Journ. of Optoelect. and Adv. Mat., vol 5, No.3, p. 667-673 (2003)
- Diamond-like nanostructured carbon film deposition using thermionic Vacuum arc, G. Musa, I. Mustață, V. Ciupina, R. Vlădoiu, G. Prodan, E. Vasile, and H. Ehrlich, Diamond and Related Materials, 13 (4-8) 1398-1401, 2004.
- Determination of Mechanical Properties of Nanostructured Materials Used for Dental Implants, Stanca Comsa, Adrian Pacioga, Doina Gheorghiu, Revista Romana de Mecanica Fină, Optica și Mecatronica nr.35/2009
- SR EN 10002-1:2002. Materiale metalice. Incercarea la tracțiune. Partea 1: Metoda de încercare la temperatura ambiantă
- SR EN 14602 :2001. Implanturi chirurgicale reactive – Implanturi pentru osteosinteza. Cerințe particulare ;
- STAS 1660: 80. Incercarea la incovoiere a fontelor
- STAS 6300-1981. Atmosferă standard de condiționare și (sau) de încercare
- Mechanical properties of nanostructured materials, Bing Q. Han, Enrique J. Lavernia and Farghalli A. Mohamed, rev. Adv. Mater. Sci 9 (2005), 1-16
- Mechanical Properties of Nanostructures , Bharat Bhusan,
- Investigation of a unique nanostructured dental implant surface, U. Pieles, T. Bühler, B. von Rechenberg, K. Voelter, D. Snetiv, F. Schlottig, European Cells and Materials Vol. 14, Suppl. 3, 2007 (page 95) ISSN 1473-2262.
- Adapting Titanium Implants to the Elasticity of Bone by Comparison of Spring Stiffness, G. Hohenhoff, H. Haferkamp, A. Ostendorf, O. Meier, S. Ostermeier, M. Schimek, Advanced Engineering Materials Vol 9, Issue 5, pages 365-369.
- Studies of carbon nanostructures by TEM procedures, I. M. Oancea-Stănescu, V. Ciupina, G. Prodan, I. Morjan, I. Voicu, F. Dumitrache, E. Vasile, R. Trușcă, M. Prodan, J. Opt. Adv. Mater., 10 (12), 2008, p.3257-3260
- Electronic and atomic structure of amorphous carbon, J. Robertson and E.P. O'Reilly, Phys. Rev. B, 35(6):2946, 1987.
- Mechanical properties and coordinations of amorphous carbons, J. Robertson, Phys. Rev. Lett., 68(2):220, 1992.