

В.М. Таран, А.В. Лясникова, Н.В. Протасова, О.А. Дударева

## ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

### Аннотация

Предложена технология получения внутритканевых имплантатов, пористые покрытия которых обладают свойствами пролонгированного высвобождения лекарственного препарата из объема покрытия в прилежащие ткани. Рассмотрены физико-технологические и конструктивные особенности формирования покрытий на поверхностях имплантатов с учетом их биологической совместимости.

К материалам, применяемым для изготовления изделий медицинского назначения, в частности внутритканевых имплантатов, предъявляются специальные требования биологического, физико-механического и технологического характера, которые являются взаимосвязанными и должны рассматриваться неотделимо друг от друга в процессе разработки конкретных имплантационных конструкций [1]. Большую роль в создании биосовместимых материалов играют современные технологии, среди которых к наиболее перспективным можно отнести нанотехнологию и плазменные методы обработки материалов [2], [3]. Особенность этих технологий состоит в том, что они позволяют создавать на поверхностях внутритканевых имплантатов пористые покрытия, обладающие свойством пролонгированного высвобождения лекарственных препаратов из объема покрытия в прилежащие ткани [2].

В связи с этим возникает задача усовершенствования традиционной технологической схемы плазменного напыления для улучшения равномерности распределения важных для формирования плазменного покрытия параметров (дисперсности, скорости частиц и теплового потока), что приведет к получению покрытий с прогнозируемой пористостью и достаточной прочностью. Осуществить вышеизложенное предполагается на основе комплексного анализа физико-технологических и конструктивных особенностей формирования плазменных покрытий, вследствие чего будет разработана комбинированная технологическая схема напыления, включающая в себя новые технологические приемы, позволяющие расширить регулирование свойств покрытий (пористость, адгезия) (табл. 1).

Рассмотрим физико-технологическое обоснование введения новых технологических приемов в традиционную схему плазменного напыления. Начнем с технологического приема, состоящего во введении в кинематическую схему перемещения плазматрона дополнительного движения, создающего качение плазматрона перпендикулярно направлению его движения.

Цель введения качательного движения плазматрона состоит в том, чтобы улучшить равномерность важных для формирования покрытия пара-

метров в пятне напыления. Геометрическая модель идеализированной схемы напыления покрытия при использовании качательного движения плазматрона приведена на рис. 1.

Таблица 1

### Технологические приемы получения порошковых плазменных покрытий с регулируемыми свойствами

Условное обозначение	Наименование технологического приема
$y_1$	Совершенствование кинематической схемы перемещения плазматрона
$y_2$	Введение в технологический процесс дополнительных газовых разрядов для активации контактирующих поверхностей напыляемых частиц
$y_3$	Создание условий динамического вакуума для регулирования процесса нагрева и движения напыляемых частиц
$y_4$	Совершенствование специальных источников питания газовых разрядов для реализации комбинированной технологии напыления
$y_5$	Разработка специальных вакуумных объемов с шлюзовыми переходами
$y_6$	Разработка системы адаптивного контроля и управления процессом плазменного напыления порошковых покрытий на основе компьютерной техники

Улучшение равномерности распределения дисперсности напыленных частиц при качательном движении плазматрона можно обосновать также посредством теоретического анализа. Будем предполагать, что введение в кинематическую схему качательного движения плазматрона можно математически описать композиционным законом распределения случайных величин, каждая из которых подчиняется своему закону распределения [4]:

$$z = x + y, \quad (1)$$

где  $z$  – случайная величина дисперсности частиц порошка в пятне напыления при введении в кинематическую схему качательного движения;  $x$  – случайная величина дисперсности частиц порошка в

пятне напыления без применения качания плазмотрона;  $y$  – случайная величина дисперсности частиц порошка в произвольной точке пятна напыления, получаемая за счет качательного движения плазмотрона.

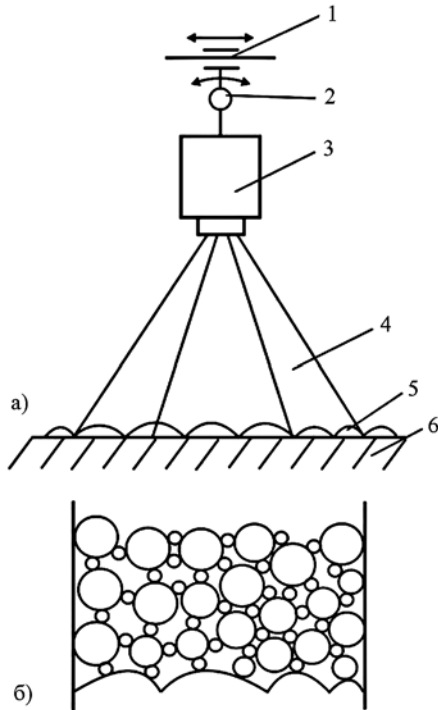


Рис. 1. Схема напыления покрытия при применении качания плазмотрона: 1 – кинематическое звено поступательного перемещения плазмотрона; 2 – кинематическое звено качательного движения плазмотрона; 3 – плазмотрон; 4 – плазменная струя; 5 – пятно напыления; 6 – поверхность напыления (основа); а) кинематическая схема перемещения плазмотрона; б) структура дисперсности порошка в пятне напыления

Исходя из экспериментальных данных [3] и логических рассуждений, будем предполагать, что случайная величина  $x$  распределена по нормальному закону, а случайная величина  $y$  – по закону равной вероятности (рис. 2).

Если известно, что плотность распределения  $x$  равна  $\varphi(x)$ , а плотность распределения  $y$  –  $\varphi(y)$ , то плотность распределения суммы  $x$  и  $y$  находится решением интеграла [4], [5]

$$\varphi(z) = \int_0^{\infty} \varphi(x)\varphi(z-x)dx = \int_0^{\infty} \varphi(y)\varphi(z-y)dy. \quad (2)$$

Для случая, когда случайная величина  $y$  распределена по закону равной вероятности в пределах от  $a$  до  $b$ , плотность вероятности равна

$$\varphi(y) = \varphi(z-x) = \frac{1}{b-a}. \quad (3)$$

Для случайной величины  $x$ , распределенной по нормальному закону

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(z-y-\bar{x})^2}{2\sigma^2}}, \quad (4)$$

где  $\bar{x}$  – математическое ожидание величины  $x$ ;  $\sigma$  – среднее квадратичное отношение случайной величины  $x$  к  $\bar{x}$ .

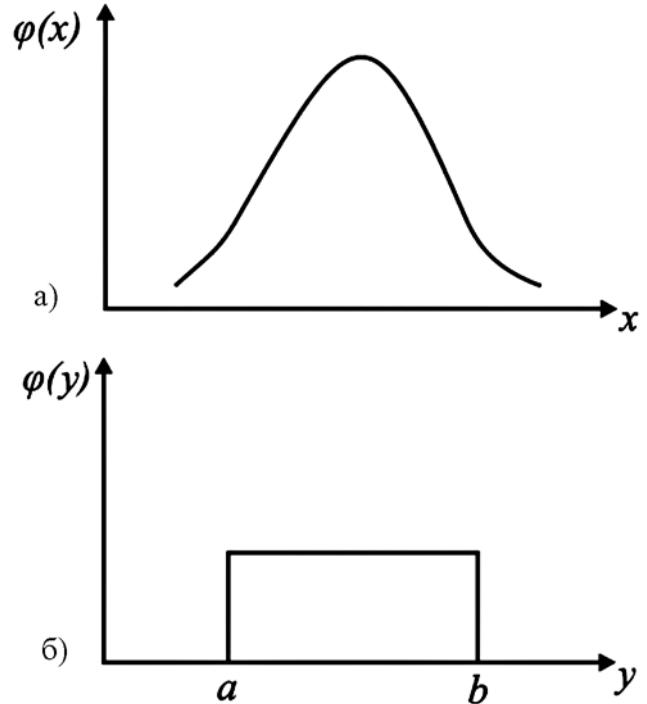


Рис. 2. Схема законов распределения дисперсности порошка: а) нормальный закон распределения; б) закон равной вероятности

Плотность вероятности композиции рассматриваемых законов распределения будет равна

$$\varphi(z) = \int_a^b \varphi(y)\varphi(z-y)dy = \frac{1}{b-a} \cdot \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_a^b e^{-\frac{(z-y-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} dy. \quad (5)$$

Здесь интеграл берется от  $a$  до  $b$ , так как он отличается от нуля только в интервале  $a < y < b$ .

После определенных математических преобразований согласно [4], получим окончательное выражение для плотности распределения  $\varphi(z)$

$$\varphi(z) = \frac{1}{b-a} \left[ \Phi\left(\frac{b-z+\bar{x}}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{a-z+\bar{x}}{\sigma}\right) \right], \quad (6)$$

где

$$\Phi\left(\frac{b-z+\bar{x}}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{a-z+\bar{x}}{\sigma}\right)$$

– нормированная функция Лапласа.

Кривая распределения по закону композиции нормального распределения и распределения равной вероятности представлена на рис. 3.

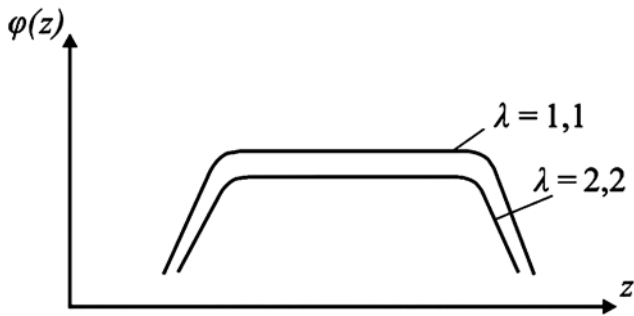


Рис. 3. Композиция законов распределения

Параметр  $\lambda$  представляет собой отношение

$$\lambda = \frac{b-a}{b\sigma_x}. \quad (7)$$

Вид кривых на рис. 3 подтверждает технологическое предположение о том, что введение в кинематическую схему качательного движения плазматрона существенно улучшает равномерность распределения дисперсности частиц порошка по пятну напыления.

Рассмотрим возможность повышения прочности покрытия введением в технологический цикл напыления дополнительных газовых разрядов для активации контактирующих поверхностей напыленных частиц.

Процессы образования контактирующих поверхностей и акты химического взаимодействия поверхностных атомов обусловлены многими явлениями, происходящими в период нахождения напыленных частиц в плазменной струе и в фазе формирования покрытия из частиц.

Необходимым фактором прочного соединения напыленных частиц является обеспечение условий термической активации в зоне контактирующих поверхностей этих частиц. Схема, поясняющая роль термической активации в процессе формирования прочного соединения взаимодействующих поверхностей, представлена на рис. 4.

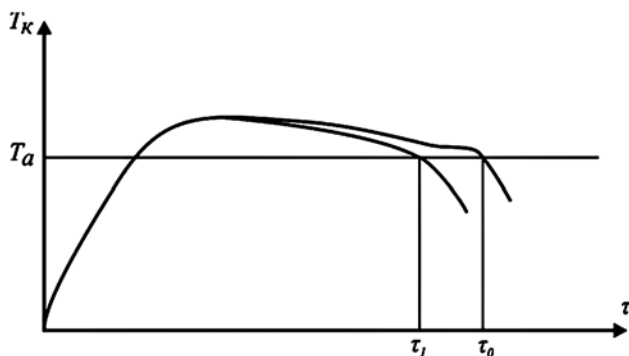


Рис. 4. Схема термической активации:

$T_k$  – температура в контакте взаимодействующих поверхностей;  $T_a$  – температура активации;  $\tau_1, \tau_0$  – время, в течение которого  $T_k$  выше  $T_a$

Для прочного сцепления взаимодействующих поверхностей напыляемых частиц температура в контакте  $T_k$  должна в течение времени  $\tau_0$  быть не меньше температуры активации  $T_a$ . Если температура  $T_k$  устанавливается ниже температуры  $T_a$  за время, меньшее  $\tau_0$ , то вероятность химического взаимодействия атомов в контакте взаимодействующих поверхностей уменьшается, что ведет к снижению прочности покрытия.

Дополнительные возможности в решении задачи повышения качества плазмонапыленных биосовместимых покрытий открывает использование защитной газовой среды. Обычная газовая среда при напылении может влиять на химический состав покрытия или выполнять защитные функции по отношению к участвующим в напылении материалам, оставаясь при этом электрически нейтральной. Однако защитную газовую среду можно использовать не только для защиты участвующих в напылении материалов от положительных химических воздействий, но и для термической активации поверхности напыления. При этом процессы термической активации и напыления покрытия совмещаются в пространстве и времени, что предоставляет более широкие возможности для их оптимизации, в частности, предоставляет возможность напыления покрытия при давлении ниже атмосферного, т. е. в разреженной газовой среде.

Рассмотрим возможности термической активации поверхности подложки дополнительным дуговым разрядом в разреженной защитной газовой среде. Дуговой разряд, возбужденный в разреженной газовой среде, состоит из большого числа микропятен, быстро перемещающихся по поверхности катода-подложки. Плотность тока в микропятнах находится в пределах  $10^3 \dots 10^6$  А/см<sup>2</sup>, а среднее время их существования на участке диаметром  $\sim 0,1$  мм составляет  $10^{-3} \dots 10^{-5}$  с. Таким образом, каждое катодное микропятно представляет собой интенсивный источник нагрева. Особенностью микропятен является также их свойство возникать на участках катода с наиболее благоприятными условиями для термоэлектронной эмиссии. На участке удара напыляемой частицы о подложку происходит резкое повышение температуры, разрушение поверхностных оксидных пленок, структурные изменения материала, т. е. создаются благоприятные условия для эмиссии электронов. В связи с этим микропятно с наибольшей вероятностью перемещается на участки поступления напыляемых частиц на поверхность подложки. Можно предположить, что в результате действия катодного микропятна будет происходить локальный высокотемпературный нагрев подложки в зоне напыления.

Оценочные расчеты тепловых условий в зоне действия катодного микропятна получены путем решения краевой задачи теплопроводности в цилиндрической системе координат. Нагревая поверх-

ность, абстрагировались полуограниченным телом, на поверхности которого действует круговой источник нагрева с равномерно распределенной мощностью:

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial r} = 0; \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}(r, 0, t) = \begin{cases} g, & \text{при } r \leq r_0; \\ 0, & \text{при } r > r_0; \end{cases} \\ T(\infty, \infty, 0) = 0. \end{cases} \quad (8)$$

Решение задачи на поверхности подложки, т. е. при условии  $x = 0$ , имеет вид [2]

$$\begin{aligned} T(r, \tau) = \frac{gr_0}{\lambda} \times \\ \times \sqrt{\frac{a\tau}{rr_0}} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ 2ierfc \left[ (2n+1) \left( \frac{r_c}{r_0} - 1 \right) - \frac{\left( \frac{r_c}{r_0} - \frac{r}{r_0} \right)}{\sqrt{a \frac{r}{r_0^2}}} \right] + \right. \\ \left. + 2ierfc \left[ (2n+1) \left( \frac{r_c}{r_0} - 1 \right) + \frac{\left( \frac{r_c}{r_0} - \frac{r}{r_0} \right)}{\sqrt{a \frac{r}{r_0^2}}} \right] \right\}, \quad (9) \end{aligned}$$

где  $r_0$  – радиус источника нагрева;  $r_c$  – радиус полуограниченного цилиндра, на внутренней поверхности которого действует источник нагрева;  $g$ ,  $r$  – радиусы зоны термической активации;  $a$ ,  $\lambda$  – теплофизические коэффициенты материала подложки;  $\tau$  – время.

Температуру  $T_{т.а}$  в первом приближении можно определить по выражению [3]

$$T_{т.а.} = \frac{E(B_{\text{ч}} + B_{\text{п}})}{kB_{\text{п}}(Int + 30)} - \frac{B_{\text{ч}}}{B_{\text{п}}} T_{\text{пл}}, \quad (10)$$

где  $E$  – энергия активации образования химических связей;  $T_{\text{к}}$  – абсолютная температура контакта;  $k$  – постоянная Больцмана;  $t$  – время;  $B_{\text{ч}}$  и  $B_{\text{п}}$  – коэффициенты аккумуляции тепла материала частицы и подложки соответственно;  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления материала частицы.

Результаты расчетов показывают, что условие (7) выполняется в зоне размером (1,25...1,75)  $r_0$ , т. е. диаметр этой зоны равен 12,5...27,5 мкм.

Таким образом, предложенная технология плазменного напыления позволяет формировать на поверхностях внутритканевых имплантатов покрытия с заданной пористостью, высокой прочностью и возможностью заполнения пор покрытия различными лекарственными препаратами для улучшения биосовместимости.

**Работа проведена в рамках выполнения государственных заданий вузам в части проведения научно-исследовательских работ на 2012 год.**

Список литературы:

1. Лясникова А.В., Лешин А.В., Бекренев Н.В., Дмитриенко Д.С. Стоматологические имплантаты. Исследование, разработка, производство, клиническое применение. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2006. 254 с.
2. Лясникова А.В., Дмитриенко Т.Г. Биосовместимые материалы и покрытия нового поколения: особенности получения, наноструктурирование, исследование свойств, перспективы клинического применения. – Саратов: Научная книга, 2011. 220 с.
3. Лисовский С.М., Таран В.М., Лясникова А.В. Проектирование электроплазменных технологий и автоматизированного оборудования. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. 256 с.
4. Кудинов В.В., Пекшев П.Ю., Белещенко В.Е. Нанесение покрытий плазмой. – М.: Наука, 1990. 408 с.
5. Солонин И.С. Математическая статистика в технологии машиностроения. – М.: Машиностроение, 1972. 216 с.

Владимир Маркович Таран,  
д-р техн. наук, профессор,  
Александра Владимировна Лясникова,  
д-р техн. наук, зав. кафедрой,  
кафедра «Биотехнические и медицинские  
аппараты и системы»,  
Наталья Владимировна Протасова,  
канд. техн. наук, доцент,  
кафедра «Физическое материаловедение  
и технология новых материалов»,  
Олеся Александровна Дударева,  
канд. техн. наук, доцент,  
кафедра «Биотехнические и медицинские  
аппараты и системы»,  
Саратовский государственный технический  
университет им. Ю.А. Гагарина,  
г. Саратов,  
e-mail: lyasnikovaav@mail.ru