

Заключение

В данной статье рассмотрены возможности коррекции выходных параметров электрохирургического аппарата с целью минимизации термических поражений биотканей. Обоснована целесообразность, и представлены способы реализации обратной связи по результатам измерения импеданса.

Описан способ многочастотного измерения импеданса в процессе проведения коагуляционного воздействия на биоткань. Проведенные нами исследования показывают, что по результатам данных измерений можно однозначно определить тип биоткани и выставить определенные параметры выходного сигнала аппарата с учетом ее особенностей. Также по росту измеряемого импеданса можно контролировать степень коагуляции биоткани, вводя величину приращения импеданса в обратную связь для предотвращения термических поражений. Кроме того, об импедансе биоткани на каждой из частот можно судить по ее приращению в результате коагулирующего воздействия.

Для дальнейшей разработки описанной импедансометрической системы в составе электрохирургического аппарата необходимы дополнительные исследования динамики изменений электрических свойств биоткани в процессе электрохирургических воздействий разных типов. Для проведения исследований необходимо использовать больше образцов различных биотканей, чтобы, по возможности, охватить большинство типов биоткани, подвергающихся воздействию высокочастотного тока в процессе проведения хирургических вмешательств.

В перспективе применение описанных систем как по отдельности, так и в совокупности позволит минимизировать термические поражения биотканей и практически полностью исключить вред от возможной ошибки хирурга. Реализовав все описанные системы контроля выходных параметров в одном аппарате, можно добиться гораздо более эффективного и безопасного использования электрохирургических аппаратов.

Список литературы:

1. Использование современных электрохирургических аппаратов в практической хирургии / Пособие для врачей. Под ред. В.В. Грищенко. – СПб.: СПбГМУ, 2005. 43 с.
2. *Белик Д.В.* Импедансная электрохирургия. – Новосибирск: Наука, 2000. 274 с.
3. *Белик Д.В.* Оценка физических факторов электрохирургического воздействия как основы для построения автоматизированных электрохирургических аппаратов // Медицинская техника. 2001. № 1. С. 19-24.

Дмитрий Васильевич Белик,
д-р техн. наук, генеральный директор,
ЗАО «СибНИИЦМТ»,
директор,
НИИМИ НГТУ,
Илья Николаевич Кустов,
аспирант, НГТУ,
инженер, ЗАО «СибНИИЦМТ»,
Кирилл Дмитриевич Белик,
канд. техн. наук, зам. директора,
Александр Валерьевич Шекалов,
магистр, инженер,
ЗАО «СибНИИЦМТ»,
г. Новосибирск,
e-mail: dvbelik@mail.ru

Д.К. Кострин, А.А. Лисенков, Н.Н. Потрахов

Формирование биомедицинских покрытий сложного состава с применением плазмы вакуумно-дугового разряда

Аннотация

Одним из наиболее перспективных способов формирования биомедицинских покрытий является использование вакуумно-дуговых источников плазмы, позволяющих получать чистые металлы и осуществлять плазмохимический синтез соединений сложного состава. В рассматриваемой работе продемонстрированы результаты синтеза нитрида и карбида титана на металлических подложках с помощью разработанного комплекса технологического оборудования.

Введение

Биомедицинские покрытия применяют для изменения свойства контакта между имплантатами и человеческим телом [1], достижения требуемых свойств, таких как износостойчивость у подвижных деталей протезов и защита от коррозии под воздействием биологических жидкостей организма, а также для уменьшения диффузии материала имплантата в живую ткань [2], [3]. Наиболее используемыми биологически совместимыми материалами являются: оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), диоксид кремния (SiO_2), карбид (TiC), нитрид (TiN) и диоксид титана (TiO_2), а также диоксид циркония (ZrO_2).

Покрытиям на основе нитрида и карбида титана уделялось особое внимание [4], преимущество их биомедицинского применения обусловлено свойствами биологической совместимости, которые зависят от их состава и структурных свойств, таких как стехиометрия, поверхностная морфология, микротвердость, коррозионная и износостойкость. Такие покрытия применяются при производстве протезов та-

зобедренных и коленных суставов, а также винтов и гвоздей для костного синтеза. Существует ряд методов нанесения биосовместимых покрытий на подложки из различных материалов [5]. Каждый способ обладает своими преимуществами и недостатками, однако использование вакуумно-дуговых источников плазмы представляется наиболее перспективным [6].

Биомедицинские материалы должны удовлетворять ряду зачастую взаимоисключающих требований, к тому же разные элементы конструкции могут требовать различных свойств применяемых материалов. Такие устройства, как имплантат коленного сустава, подразумевают движение между составными частями в процессе эксплуатации, в них зачастую используется слой полиэтилена, нанесенный на движущуюся металлическую деталь. Хотя полиэтилен биологически инертен в организме в целом, его микроскопические частицы в результате износа могут быть токсичными [7], [8]. Данные факторы привели к развитию технологии нанесения металлических покрытий на имплантаты [9].

Применение металлических покрытий возможно в случае, если материал поверхности чрезвычайно тверд и изнаноустойчив. Изготовление имплантатов целиком из материалов, удовлетворяющих этим требованиям, не представляется возможным, так как такие твердые материалы будут слишком хрупкими для использования. Таким образом, имплантат изготавливается из доступных материалов с требуемыми характеристиками, а поверхностные свойства достигаются путем нанесения биомедицинских металлических покрытий.

Основные требования, предъявляемые к наносимым биомедицинским покрытиям: они не должны быть ломкими или склонными к растрескиванию, должны быть достаточно твердыми и изнаноустойчивыми, а их материал должен быть совместим с материалом подложки.

В свою очередь, требованиями, предъявляемыми к технологии получения покрытий, являются: возможность получения не только простых металлических, но и плотных композиционных покрытий, обеспечение устойчивого соединения между покрытием и материалом подложки, минимальное тепловыделение, чтобы не вызвать чрезмерного микроструктурного повреждения материала подложки, а также регулируемая и достаточная скорость осаждения материала, способная обеспечить достижение требуемой толщины покрытия за разумное время.

Всем указанным выше требованиям соответствуют покрытия на основе нитрида и карбида титана, полученные с применением вакуумно-дуговой технологии.

Материалы и методы

Протекание технологического процесса в вакууме при давлении не более 10^{-3} Па обеспечивает как чистоту, так и высокую адгезию получаемых покрытий к материалам с различными физико-химическими характеристиками.

В основе вакуумно-плазменной технологии лежит формирование покрытий за счет осаждения ионов с высокой кинетической энергией. Изменение ускоряющего потенциала $U_{см}$ позволяет регулировать энергию осаждающихся ионов, а следовательно, и управлять протеканием технологического процесса. В связи с этим процесс нанесения покрытия в вакууме состоит из двух этапов.

На первом этапе осуществляется подготовка поверхности к обработке: с нее удаляются внешние загрязнения, адсорбированные газы и оксидные пленки. Одновременно с этим происходит внедрение ионов наносимого материала в вещество обрабатываемой поверхности, что приводит к формированию псевдодиффузного слоя, имеющего большое значение в повышении адгезионных свойств получаемого покрытия. На вто-

ром этапе формируется покрытие, свойства которого на различных подложках определяются температурой нагрева обрабатываемой поверхности.

Вакуумно-дуговые источники плазмы позволяют осуществлять плазмохимический синтез оксидных, нитридных и карбидных соединений [10], для чего в генерируемый плазменный поток вводится реакционно-способный газ (рис. 1).

Наличие многокомпонентного состава плазменного потока в присутствии реакционно-способных частиц приводит к протеканию различных плазмохимических процессов. Для определения компонентов, входящих в состав плазменного потока и участвующих в процессе формирования покрытия, использовался оптический спектрометр. В спектрах излучения плазмы были зафиксированы линии возбужденных нейтральных атомов титана, однозарядных Ti^+ и двухзарядных Ti^{++} ионов титана, а также однозарядных ионов углерода C^+ .

Скорость подачи реакционного газа основывается на согласовании потоков взаимодействующих частиц металлических ионов с молекулами газа. Давление газа, ток разряда и расстояние катод-подложка приводят к изменению соотношения химических элементов в покрытии и его фазово-структурного состава, позволяя получать покрытия с заданными свойствами.

Особенностью генерируемого потока металлической плазмы является наличие в нем заметного количества частиц материала катода – капельных образований, имеющих прямолинейные траектории движения и приводящих к снижению качества покрытия за счет ухудшения микрорельефа и возникновения пористости в формируемой структуре (рис. 2).

Данный недостаток является первопричиной преждевременного разрушения, коррозии и снижения эксплуатационных свойств покрытий. Из-за уменьшения разрядного тока не удается значительно сократить общее количество капельных образований в плазменном потоке.

Для очистки плазменного потока от капельной фракции используются сепарирующие системы типа «жалюзи», создающие сплошной, непроходимый барьер для капельных образований, имеющих прямолинейные траектории движения и осаждающихся на поверхности сепаратора, обращенного в сторону рабочей поверхности катода [11], или специальные плазмооптические системы для транспортировки плазменного потока, обеспечивающие разворот потока на 90° [12]. За счет изменения магнитного поля во времени удается управлять толщиной формируемого покрытия с предсказуемой степенью неравномерности, не превышающей единицы процентов, и, кроме того, получать требуемую толщину в любой точке поверхности деталей [13].

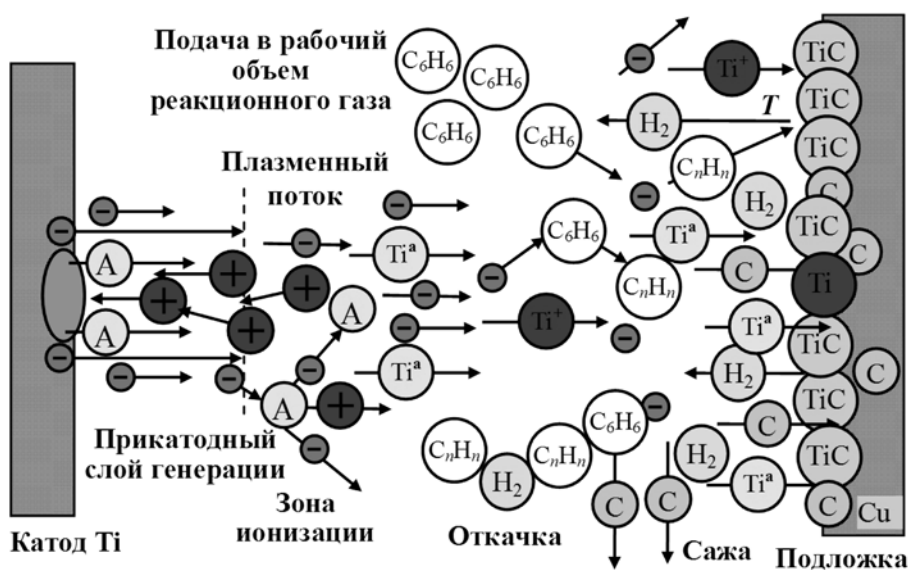


Рис. 1. Схематическое изображение процессов в плазменном потоке вакуумно-дугового разряда при нанесении покрытия на основе карбида титана

Возможность точной регулировки давления и состава реакционного газа, степени фокусировки плазменного потока и сепарирования потока от капельных образований позволила отработать технологию формирования композиционных покрытий.

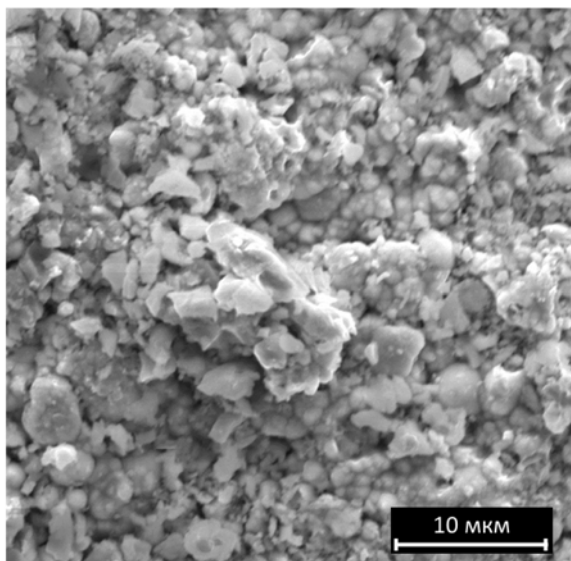
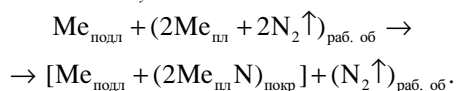


Рис. 2. Развитая поверхность титанового покрытия

Результаты

Для синтеза нитридных соединений – металлоподобных образований, обладающих высокой твердостью, – в качестве реакционного газа используется химически активный молекулярный азот N_2 , обладающий прочной тройной связью $d(N-N)$. Разрушению тройной связи $N-N$ препятствует необыкновенно прочная первая из разрываемых связей в молекуле N_2 .

Диссоциация молекул азота (в атомарном состоянии газы химически гораздо более активны, чем в обычном) приводит к протеканию реакции взаимодействия атомов азота с ионами распыляемого металла (Me) с последующим образованием соединения типа Me_xN_y :



Атом азота в нитридах, имеющий в изолированном состоянии s^2p^6 -конфигурацию валентных электронов, может быть как донором, так и акцептором электронов. При образовании соединений, в зависимости от электронного строения элементов,

данная система способна преобразовываться как в стабильную s^2p^6 , так и в разложившуюся sp^3 -конфигурацию.

Эффективность плазмохимических реакций синтеза соединений зависит как от степени и характера возбуждения молекул, так и от кинетической энергии ионов. Повышение энергии заряженных частиц, бомбардирующих поверхность конденсации, приводит к увеличению поверхностной диффузионной подвижности адатомов, обуславливая тем самым преимущественный рост кристаллитов в плоскости конденсации. Химическая связь в металлоподобных нитридах весьма прочна, благодаря участию в связях между атомами металлов и азота не только внешних электронов, но и глубоко расположенных электронов недостроенных оболочек. Вследствие этого нитриды переходных металлов весьма тугоплавки, обладают высокой твердостью и химической стойкостью.

Область гомогенности TiN очень широка, и поэтому свойства соединения сильно зависят от количества азота в нитриде, что сказывается, например, на микротвердости получаемых пленок, которая изменяется в широких пределах от 20 до 40 ГПа. Большая твердость конденсированного TiN является следствием высокого уровня внутренних напряжений. Зависимость микротвердости от давления имеет немонотонный характер.

Для стехиометрических пленок TiN основной фазой является фаза с гранецентрированной кубической решеткой. Значение параметра решетки определяется рядом факторов: содержанием азота, толщиной пленки, а также наличием внутренних напряжений.

Для осуществления плазмохимического синтеза карбидных соединений в плазменный поток вводится углеродосодержащий рабочий газ. В этом случае разложение углеводородных соединений осуществляется как за счет их столкновений с частицами плазменного потока, так и за счет термического разложения, представляющего собой сложный процесс, состоящий из множества элементарных реакций, протекающих как одновременно, так и последовательно с образованием большого числа промежуточных продуктов [14], [15]. На практике в качестве рабочего вещества часто используется бензол C_6H_6 – ароматический углеводород, молекулы которого содержат устойчивые циклические группы атомов (бензольные ядра) с замкнутой системой сопряженных связей.

Термические превращения бензола могут протекать как при 800...1100 К, так и при более высоких температурах. При малых температурах протекает разрыв C–H-связи и образование бифенила ($C_{12}H_{10}$ – двоянный фенильный радикал) и, в меньшей степени, полифенилов. Определенную роль играют реакции радикала C_6H_7 , который возникает как в процессах иницирования, так и в результате присоединения атомарного водорода к бензолу. При более высоких температурах протекают сложные и неселективные процессы расщепления фенильного ядра. Скорость распада C_6H_5 и C_4H_3 столь велика, что

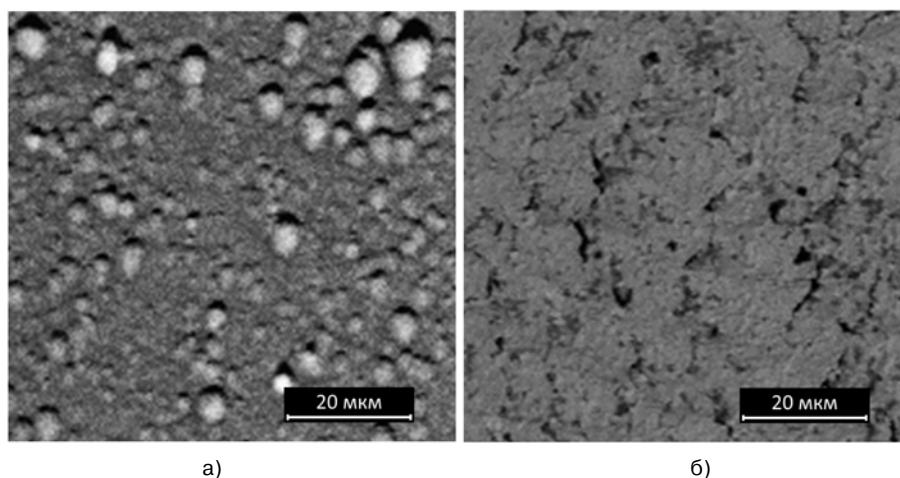
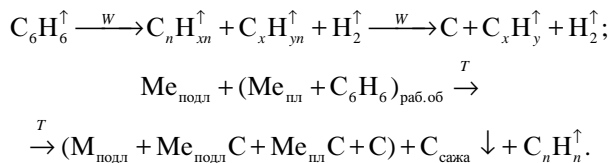


Рис. 3. Поверхность покрытий на основе карбида титана: а) без использования системы плазменной очистки; б) с применением системы плазменной очистки

кинетика распада бензола в этих условиях может быть описана и в предположении прямых реакций распада, таких как $C_6H_6 \rightarrow C_2H_2 + C_4H_2 + 2H$.

Образование соединения, протекающее на поверхности конденсации, может происходить по следующей схеме расщепления углеводородов с длинными связями на молекулы меньшей длины:



Рентгенографические исследования полученных покрытий (рис. 3) проводились на дифрактометре «ДРОН-3» в $CuK\alpha$ -излучении. Формируемый карбид титана имеет хорошо сформированную кристаллическую структуру, при этом на дифрактограммах фиксируются все линии максимальной интенсивности.

Карбид титана TiC_{1-x} входит в группу нестехиометрических соединений и имеет широкую область гомогенности, в пределах которой содержание углерода ($TiC_{0,48} \dots TiC_{0,95}$) изменяется без перестройки кристаллической решетки. Экспериментально установлено, что в карбиде TiC_x в области $0,5 < x < 0,7$ наблюдаются тригональная и кубическая упорядоченные фазы типа Ti_2C . На дифрактограммах отожженного карбида наблюдались также сверхструктурные пики, соответствующие ромбической упорядоченной фазе Ti_3C_2 .

Повышение качества формируемых покрытий может быть достигнуто не только за счет технологических условий осаждения, но и за счет уменьшения толщины наносимых слоев. Известно, что твердость нанометровых пленок в несколько раз выше твердости обычных пленок с микрометровыми толщинами. Эффекты упрочнения тонких поверхностных пленок в настоящее время не получили однозначной физической трактовки, и именно этим объясняется интерес к исследованиям в области физики прочности композиционных материалов.

При формировании многослойных покрытий определяющим фактором является правильный выбор материалов, входящих в состав композиционного слоя: при неудачном выборе материалов происходят разупрочнение отдельных слоев в покрытии и снижение его механических характеристик. В качестве многослойных покрытий могут использоваться двойные и тройные системы карбидов, нитридов, а также карбонитридов переходных материалов. Высокие термодинамическая устойчивость, твердость и прочность этих соединений обусловлены подобием структур и близкими размерами атомов.

Заключение

Разработанная технология плазмохимического синтеза соединений на основе титана в потоке металлической плазмы, генерируемой вакуумно-дуговым разрядом, позволяет направленно регулировать характеристики получаемых соединений. Проведенные исследования показали, что основными параметрами, оказывающими влияние на структуру и свойства покрытий, являются: давление газа, отвечающее за элементный и фазовый состав покрытия; ток разряда, определяющий состав плазменного потока и скорость роста покрытия; потенциал смещения, задающий скорость роста покрытия, микроструктуру и твердость; температура подложки, определяющая адгезию, микроструктуру и остаточные напряжения.

Показано, что при наличии капельных образований получают покрытия с развитой поверхностью, а при очистке плазменного потока удается эффективно управлять составом и структурой формируемого покрытия.

Список литературы:

1. *Scheidbach H., Tamapfel A., Schmidt U., Lippert H., Köckerling F.* Influence of titanium coating on the biocompatibility of a heavyweight polypropylene mesh // *European Surgical Research*. 2004. Vol. 36. PP. 313-317.

2. *Ching H.A., Choudhury D., Nine M.J., Abu Osman N.A.* Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2014. Vol. 15. P. 014402.
3. *Vladescu A., Cotrut C.M., Kiss A., Balaceanu M., Braic V., Zamfir S., Braic M.* Corrosion resistance of the TiN, TiAlN and TiN/TiAlN nanostructured hard coatings // *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*. 2006. Vol. 68. № 4. PP. 57-64.
4. *Vladescu A., Cotrut C., Braic V., Balaceanu M., Braic M.* Biocompatible thin films deposited by cathodic arc method // *Romanian Reports in Physics*. 2004. Vol. 56. № 3. PP. 460-465.
5. *Cheng Y., Zheng Y.F.* Characterization of TiN, TiC and TiCN coatings on Ti-50.6 at.% Ni alloy deposited by PIII and deposition technique // *Surface & Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. PP. 4909-4912.
6. *Bystrov Yu.A., Vetrov N.Z., Lisenkov A.A., Kostrin D.K.* Technological capabilities of vacuum arc plasma sources: Plasmachemical synthesis of nitride compounds // *Vakuum in Forschung und Praxis*. 2014. Vol. 26. № 5. PP. 19-23.
7. *Hamilton H.W., Gorezyca J.* Low friction arthroplasty at 10 to 20 years: Consequences of plastic wear // *Clinical Orthopaedics & Related Research*. 1995. Vol. 318. PP. 160-166.
8. *Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E.* Biomaterials science: An introduction to materials in medicine. – San Diego: Academic Press, 1996.
9. *Medley J.B., Chan F.W., Jan J., Bobyn D.* Comparison of alloys and designs in a hip simulator study of metal on metal implants // *Clinical Orthopaedics & Related Research*. 1996. Vol. 329. PP. S148-S159.
10. *Bystrov Yu.A., Lisenkov A.A., Vetrov N.Z.* Plasmachemical synthesis of carbide compounds in metal-containing plasma jet from vacuum arc discharge // *Technical Physics Letters*. 2008. Vol. 34. № 9. PP. 734-736.
11. *Абрамов И.С., Быстров Ю.А., Лисенков А.А.* Вакуумно-дуговое устройство / Патент РФ № 2058423. 1996.
12. *Барченко В.Т., Ветров Н.З., Лисенков А.А.* Технологические вакуумно-дуговые источники плазмы. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2013.
13. *Bystrov Yu.A., Kostrin D.K., Lisenkov A.A., Vetrov N.Z.* Cathode spots of vacuum arc discharges: Motion control on the working surface // *Vakuum in Forschung und Praxis*. 2015. Vol. 27. № 2. PP. 22-25.
14. *Лисенков А.А.* Плазмохимический синтез соединений в металлической плазме вакуумно-дугового разряда // *Вакуумная техника и технология*. 2006. Т. 16. № 3. С. 207-214.
15. *Bystrov Yu.A., Vetrov N.Z., Lisenkov A.A.* Plasmachemical synthesis of titanium carbide on copper substrates // *Technical Physics Letters*. 2011. Vol. 37. № 8. PP. 707-709.

Дмитрий Константинович Кострин,
канд. техн. наук, доцент,

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»,

Александр Аркадьевич Лисенков,
д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник,

ФГБУН «Институт проблем машиноведения» РАН,

Николай Николаевич Потрахов,
д-р техн. наук, профессор,

зав. кафедрой,

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»,

г. С.-Петербург,

e-mail: dkkostrin@mail.ru