

Изделия медицинского назначения, такие как ортопедические стельки, корректирующие вкладыши в обувь, протезы тесно контактируют с незащищенной кожей человека. При частом их использовании при трении возможно появление потертостей на коже, открытых ран, таким образом появляются пути проникновения патогенных микроорганизмов в организм человека. Также, при длительном ношении ортопедических изделий, возникают условия, способствующие размножению микроорганизмов – повышенная влажность, тепло, доступ кислорода. Современная медицина предъявляет высокие требования к материалам, из которых изготавливают ортопедические изделия. Эти изделия должны быть устойчивы к развитию на их поверхности грибковых и бактериальных инфекций и изготовлены из инертных, не вызывающих различные аллергические реакции материалов [1]. Важным является комфорт при использовании изделий. Кроме серебра, некоторые металлы и их соединения также обладают бактерицидными свойствами [2]. Но большинство из них токсичны и не удовлетворяют медико-биологическим требованиям [3]. Перспективно исследование биологической активности некоторых соединений и металлов, полученных конденсацией из плазменной фазы [4]. Целью исследования явилось получение и изучение свойств натуральных кожевенных материалов с плазменными конденсатами металлов четвертой группы и их нитридов на поверхности натуральной кожи хромового дубления. Для нанесения покрытия из нитрида гафния на ортопедическую кожу был выбран актуальный метод обработки поверхности – метод металлизации поверхности. Металлизация ортопедической кожи проводилась методом ионно-плазменной конденсации, который относится к методам физического осаждения. Испарение материала происходит в электрической дуге в вакууме. Для нанесения ионно-плазменным методом покрытий использована установка типа ННВ-6.6. Особенности установки позволяют получать высококачественные однородные и многослойные покрытия при пониженных температурах. Для установления теоретически оптимальных параметров нанесения плазменных конденсатов проведена оптимизация процесса методом планирования трехфакторного эксперимента со следующими независимыми переменными – временем конденсации, опорным напряжением и током дуговых испарителей. В качестве функции отклика выбрана температура сваривания кожевенного материала, как одна из определяющих прочностных характеристик натуральной кожи. Обработку полученных данных проводили с помощью пакета программ STATISTICA 6.0 (рисунок 1). Рис. 1 – Оптимизация параметров нанесения плазменных конденсатов

Как видно из рисунка 1, оптимальные условия проведения процесса нанесения покрытия, состоящего из плазменных конденсатов нитридов гафния и титана, рассчитанные теоретически, лежат примерно в одном диапазоне, и составляют: время нанесения покрытия – 15 – 20 минут, опорное напряжение – 60 – 100 В, ток дуговых испарителей – 60 – 80 А.

Таким образом, намечены основные экспериментальные режимы нанесения покрытия и функция отклика – температура сваривания. Проведено нанесение покрытий на натуральную кожу, режимы нанесения покрытий занесены в таблицу 1. Таблица 1 – Режимы нанесения покрытия на кожу хромового дубления

N/пп	Ток дуговых испарителей, J, А	Время конденсации, τ, мин	Опорное напряжение, U, В
1	80	10	0
2	60	5	100
3	80	5	180
4	60	30	150
5	80	20	100
6	70	10	50
7	60	15	0
8	70	30	100
9	70	20	50
10	80	5	0
11	90	5	0
12	60	20	50

Проведены экспериментальные исследования физико-механических, парообменных показателей натуральной кожи с покрытиями, нанесенными в выбранных режимах. Рис. 2 – Изменение показателя температуры сваривания в зависимости от выбранного режима нанесения покрытия. Из проведенных исследований следует, что нанесение слоев нитридов на натуральную кожу хромового дубления конденсацией из плазменной фазы с током дуговых испарителей в диапазоне 60 – 90 А, времени конденсации 5 – 30 минут, опорном напряжении 0 – 180 В, в разной степени понижает показатели температуры сваривания, гигроскопичности и влагоотдачи. Так, при конденсации слоя нитридов гафния и титана из плазменной фазы на натуральную кожу при опорном напряжении 180 В, токе дуговых испарителей 80 А и времени конденсации 5 минут, температура сваривания экспериментального образца понижается на 12 °С, показатель гигроскопичности падает на 8 % по сравнению с исходным материалом. Установлено, что конденсация в режимах при опорном напряжении более 100 В, токе дуговых испарителей более 80 А и времени нанесения более 25 минут ухудшает показатели гидрофильности на 4 – 9 % при сравнении с исходными, не обработанными образцами. Это связано с тем, что при увеличении тока дугового испарителя растет температура конденсатов в вакуумной камере, а продолжительность конденсации увеличивает толщину слоя. Таким образом, в соответствии с результатами исследований и теоретическими расчетами, установлен оптимальный режим нанесения покрытий из пароплазменной фазы на натуральную кожу, не ухудшающий ее физико-механических показателей. Оптимальные режимы включают основные параметры конденсации слоя на промышленной вакуумной ионно-плазменной установке марки ННВ 6,6 И1 (таблица 2). Таблица 2 – Оптимальные параметры конденсации слоя из плазменной фазы

Ток испарителя титана, А	Ток испарителя гафния, А	Давление азота, Па	Опорное напряжение, В	Частота вращения подложкодержателя, мин-1	Цикличность работы испарителя, с	Расстояние катод – подложка, мм
65 ± 5	70 ± 5	0,1- 0,3	40 ± 10	2	30/30	300 ± 50

Для установления биологической совместимости плазменных конденсатов проведено исследование биологической активности некоторых соединений и металлов, полученных конденсацией из плазменной фазы[3]. Использование подложек из коллагена натуральной кожи не позволяет корректно выявить микробиологические свойства новых материалов, т.к. даже некротический рост

микроорганизмов изменяет результаты микробиологических исследований. В связи с этим, а так же тем, что определение антимикробных свойств новых материалов производится в стерильной среде и питательном растворе с нормированным составом, испытания конденсатов осуществляются на металлических подложках. Конденсаты получали на поверхности металлических образцов из нержавеющей стали марки 12Х18Н9 размером 20Х20 мм. Для нанесения покрытий выбран метод КИБ (конденсация из пламенной фазы в условиях ионной бомбардировки) с очисткой поверхности образцов ионными потоками - металлической плазмой. Были получены конденсаты меди, циркония, титана, гафния, а так же нитридов титана, гафния, смесей нитридов титана и циркония, титана и гафния. Для определения антимикробного действия конденсатов разработана методика, в основе которой лежит воздействие вытяжки исследуемого образца и самого материала на микробную взвесь. О результатах судили по количеству жизнеспособных клеток, выросших на питательной среде. Подсчет количества жизнеспособных клеток микроорганизмов, как в опыте, так и в контроле вели относительно внесенного материала, с последующим сравнением. Как и предполагалось, наиболее сильное антимикробное действие показали образцы с медным покрытием. Использованы тест культуры больничного происхождения: золотистый стафилококк (ST AUREUS), кишечная палочка (E coli), синегнойная палочка (Ps. Aeruginosa), протей (Proteus mirabilis), Morganella morganii, Klebsiella [5]. На основании полученных результатов установлено наличие бактерицидных и бактериостатических свойств плазменных конденсатов титана, циркония, гафния и их нитридов в отношении некоторых госпитальных инфекций. Цитотоксическое действие плазменных конденсатов нитридов гафния и титана исследовали на перевиваемых эпителиоподобных и фибробластоподобных клетках, причем индекс пролиферации по большинству культур находился в диапазоне 1,2 – 1,8, что можно трактовать как отсутствие цитотоксичности [6]. Оценку общетоксического действия проводили на теплокровных - белых лабораторных мышах. Результаты установили полную безопасность металлоподобного покрытия на основе плазменных конденсатов нитридов гафния и титана для теплокровных при имплантации [7]. Проведено исследование структуры и состава покрытий, конденсируемых в условиях ионной бомбардировки в атмосфере реагирующего газа из металлической плазмы дугового разряда. Испарение металлов осуществляли при токе дуги 60 – 80А в отсутствии магнитного поля фокусирующей катушки. Образцы стали и титана предварительно подвергали очистке ионами титана до повышения температуры подложки не более 300 – 350°C, что обеспечивало надежную адгезию покрытий. Толщина покрытия составляла 4- 6 мкм и варьировалась временем конденсации в диапазоне 30 – 90 мин в зависимости от количества используемых дуговых испарителей и фактора перемещения образца в камере.

Измерение нанотвердости таких конденсатов на глубине, по ISO14577 подтвердило предположение о наличии в покрытии наноупрочняющей фазы размером 20 – 100 нм, предположительно состоящей из монооксидов, сконденсированных из паровой фазы. Наличие этой фазы определяется парциальным давлением кислорода, в вакуумной камере на уровне 10⁻⁴ мм рт.ст. Исследования материала покрытия и тонкой структуры материала подложки проводили на рентгеновском дифрактометре как железном так и более коротковолновом молибденовом излучении. Установлено, что микроискажения, размер блоков и плотность дислокаций стальной подложки отражают заявленную структуру стали и имеет тенденцию к укрупнению с увеличением толщины покрытия, что может привести к протеканию процессов термического отпуска [8]. Установлено изменение ориентировки кристаллов нитридов, которые на подложках 12X18H9T не текстурированы и соответствуют интенсивности линий рентгенограмм табличным значениям, а в покрытиях на титановых подложках линий (111) α имеет максимум, что свидетельствует о преимущественном росте кристаллов покрытия параллельно плоскости покрытия. Исследование нитридных покрытий растровой оже-электронной спектроскопией с ионным распылением на спектрометре ЭСО-3-03 проводили с энергией первичного пучка электронов 3 кэВ, током 0,5 мкА, разрешением анализатора типа «цилиндрическое зеркало» составляло около 0,3%, энергия пучка ионов аргона составляла 3 кэВ, при плотности тока до 15 мкА/см². Исходя из специфики нанесения нитридного покрытия спектроскопически подтверждено увеличение концентрации гафния в покрытии ближе к поверхности за счет уменьшения доли титана. Причем концентрация гафния наибольшая из элементов покрытия и увеличивается к поверхности монотонно у покоящихся образцов и периодически у вращающихся в камере образцов. Период повышения концентрации оксидов почти не изменяется с глубиной и предполагается, что эта упрочняющая нанофаза монооксидов. Углеродный фон определен парами рабочего тела высоковакуумного насоса. Выводы Проведена оптимизация технологических параметров плазменной конденсации слоя нитридов гафния и титана на натуральные подложки. Оптимальный режим составил: ток испарителя титана 65 $\pm$ 5 А; ток испарителя гафния 70 $\pm$ 5 А; давление азота 0,1- 0,3 Па; опорное напряжение 40 $\pm$ 10 В. Проведена оценка биологической совместимости плазменных конденсатов нитридов гафния и титана и сделан вывод об отсутствии токсичности в отношении млекопитающих, отсутствии цитотоксичности, наличии антимикробного эффекта плазменных конденсатов нитридов. Исследован фазовый состав покрытия на основе нитридов гафния и титана, который показал прогнозируемые толщины, микротвердость и состав с увеличением концентрации гафния к поверхности. Определено повышение микротвердости покрытия до 40 ГПа за счет упрочняющей наноструктуры размером 20 -100 нм монооксидов,

конденсирующихся из паровой металлической фазы.