

06;14

Снижение открытой пористости изделий из углеситаллов

© Г.Г. Мартюшов¹, А.М. Захаревич², С.Я. Пичхидзе¹,
В.А. Кошуро¹

¹ Саратовский государственный технический университет
им. Гагарина Ю.А.

² Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: serg5761@yandex.ru

Поступило в Редакцию 16 апреля 2015 г.

Показано, что снижение открытой пористости изделий из углеситаллов, представляющих интерес для изготовления искусственных клапанов сердца, можно достичь пропиткой спиртовым раствором 3-аминопропилтриэтоксисилана с последующей термообработкой. Определена возможность уменьшения максимальной высоты неровностей и линейного размера открытых пор на поверхности элементов искусственного клапана сердца, изготовленного из углеситалла, путем формирования пленки оксида кремния и ее механической обработки.

В настоящее время при производстве имплантируемых структур, например протезов клапана сердца (ПКС), широкое применение получают углеситаллы, представляющие собой пиролитический углерод с добавками, в основном бора и кремния [1,2].

Высокие показатели эффективности использования ПКС обеспечиваются, помимо конструктивных особенностей, наличием отрицательного заряда на поверхности углеситалла и малыми значениями шероховатости [3,4]. Изделия, изготовленные из углеситаллов, полученных традиционным способом, таким как осаждение продуктов термического разложения углеродсодержащих веществ на нагретую основу, имеют субмикронные открытые поры, что повышает вероятность тромбообразования [5].

Углеситалл представляет интерес, главным образом, вследствие высокой плотности, обеспечивающей низкую проницаемость для газов и жидкостей, высокой теплопроводности и прочности, а также стойкости к окислению на воздухе (до 400°C) и в инертной атмосфере (до 2000°C).

Известна технология уменьшения размера пор различных изделий, в том числе и из углеситаллов [6], согласно которой поверхность материала насыщается суспензией полимера или металла и подвергается термической обработке. Однако данный способ не применим в случае изготовления ПКС.

Целью представленной работы является исследование морфологии, состава и структуры поверхности углеситалла, на которой для уменьшения линейных размеров пор сформирована пленка оксида кремния и произведена шлифовка.

Исследовались образцы, изготовленные из углеситалла, представляющие собой пластинки $7 \times 7 \times 2$ mm, на поверхности которых последовательно, в два этапа формировалась пленка оксида кремния. В исходном исследуемом углеситалле для ПКС суммарное содержание кремния и бора не превышало 3 at. %.

На первом этапе образцы пропитывались 5–7%-м спиртовым раствором 3-аминопропилтриэтоксисилана (ТУ 6-02-724-77) в ультразвуковой ванне УЗВ2-0,16/37 в течение 5–10 min. На втором этапе изделие подвергалось термообработке (ТО) в муфельной печи МП-2У при температуре от 250 до 400°C в течение 20–30 min. Охлаждение изделия осуществлялось на воздухе. Шлифовка образцов производилась последовательно, с уменьшением зернистости наждачной бумагой (ISO-6344) от P2500 до P5000. Перед проведением исследований образцы промывали 90%-м раствором этилового спирта и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 30–35 min.

Химический состав и морфология поверхности определялись методами энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА, погрешность концентраций ± 5 at. %) и растровой электронной микроскопией (РЭМ) с использованием электронного микроскопа MIRA II LMU при сканировании с увеличением $\times 1500$ и $\times 50000$ соответственно. ЭДРФА проводили поточечно по цифровым меткам, расставленным на дефектных (открытые поры, трещины) и ровных участках поверхности образцов соответственно.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре ARL X'TRA с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0.15412 \mu\text{m}$) в диапазоне углов 2θ (5–90 deg) и библиотеки Международной электронной базы дифракционных стандартов ICDD (International Center for Diffraction Data) PDF-2 (Powder Diffraction File-2) в программе Crystallographic Search-Match Version 3.1.0.2.B.

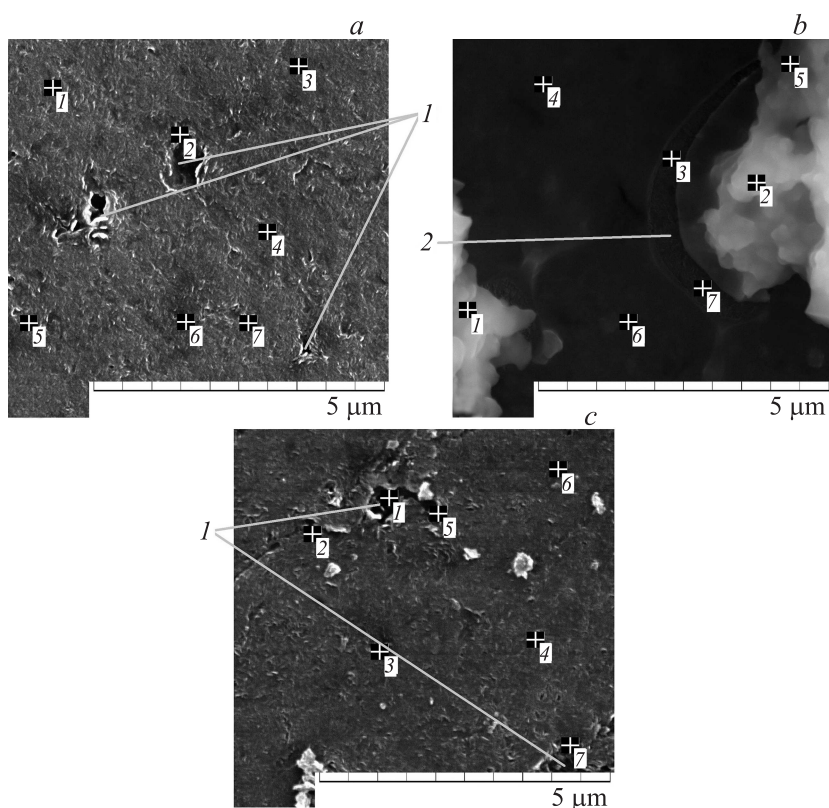


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности углеситалла до (a), после (b) пропитки 3-аминопропилтриэтоксисиланом с последующей термической обработкой и после шлифовки (c), где 1 — поры; 2 — разломы.

Оценка пористости производилась на анализаторе геометрических параметров микрообъектов АГПМ-6М с использованием программы графической обработки изображений „Металлограф“. Величину максимальной высоты неровностей определяли на атомно-силовом микроскопе СММ-2000 в режиме профилометра при длине сканирования $450 \pm 20 \mu\text{m}$.

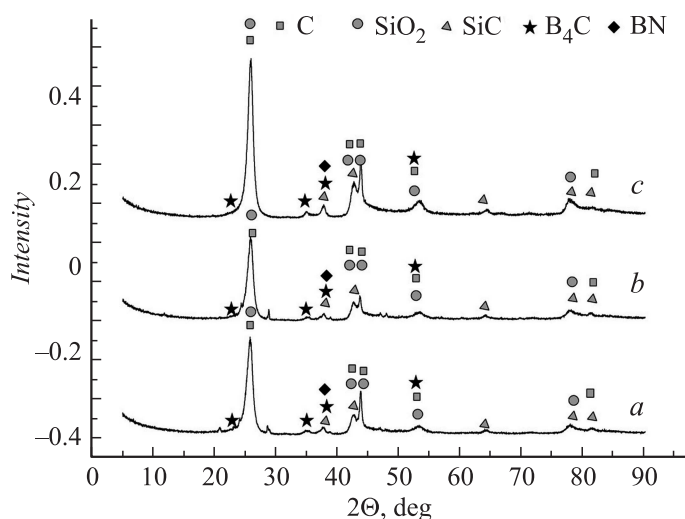


Рис. 2. Диффрактограммы образцов углеситалла: *a* — исходного, *b* — с пропиткой 3-аминопропилтриэтоксисиланом, *c* — после пропитки 3-аминопропилтриэтоксисиланом и термической обработки.

На поверхности углеситалла имеются поры размером до $1.5\ \mu\text{m}$ (рис. 1, *a*). После пропитки поверхностного слоя углеситалла спиртовым раствором 3-аминопропилтриэтоксисилана и последующей ТО образуется кремнийсодержащая пленка с разломами, доходящими до материала основы (рис. 1, *b*). В результате процесса шлифовки пленка стачивается, количество пор снижается, их размер уменьшается до $0.75\ \mu\text{m}$ (рис. 1, *c*).

Согласно проведенному ЭДРФА, Si и O остаются только на дне открытых пор внутренней поверхности углеситалла (см. таблицу). Содержание бора нами не учитывалось, так как пропитка углеситалла осуществлялась только кремнийсодержащим соединением.

По данным РФА (рис. 2) после проведения ТО увеличивается интенсивность пиков углерода и оксида кремния, что свидетельствует о разложении 3-аминопропилтриэтоксисилана с образованием кристаллической фазы оксида кремния и, вероятно, об изменении кристаллической структуры приповерхностного слоя углеситалла.

Распределение химических элементов по поверхности углеситалла

Образцы	Химический элемент	№ исследуемого участка						
		1	2	3	4	5	6	7
		Содержание элемента, at.%						
Углеситалл исх.*	C	97.4	97.3	97.2	97.7	97.1	97.0	97.5
Углеситалл после пропитки и ТО	C	15.9	19.7	47.7	34.7	21.2	49.6	74.9
	Si	29.1	26.5	7.1	14.6	25.6	12.7	2.9
	O	55.0	53.8	45.2	50.7	53.2	37.7	22.2
Углеситалл после пропитки, ТО, шлифовки	C	87.1	79.1	91.8	90.7	80.4	85.2	75.8
	Si	4.9	5.5	1.2	1.1	8.9	4.3	13.8
	O	8.0	15.4	7.0	8.2	10.7	10.5	10.4

* Суммарное содержание бора и кремния не более 3 at.%.

Согласно результатам профилометрии, максимальная высота неровностей шлифованного углеситалла (створки ПКС) составляет $R_{\max} = 96 \pm 5$ nm. После пропитки углеситалла спиртовым раствором 3-аминопропилтриэтоксисилана и ТО данная величина увеличивается до 105 ± 5 nm. В результате шлифовки максимальная высота неровностей снижается до 70 ± 5 nm.

Исходная открытая пористость поверхности углеситалла составляла $25 \pm 3\%$, а после пропитки спиртовым раствором 3-аминопропилтриэтоксисилана и последующей ТО уменьшалась до $20 \pm 3\%$. Обработка шлифованием позволила снизить пористость до величины $16 \pm 3\%$.

Согласно проведенным исследованиям образцов углеситалла можно сделать следующие выводы:

— после пропитки углеситалла спиртовым раствором 3-аминопропилтриэтоксисилана и последующим проведением термообработки образуется равномерная пленка, состоящая из оксида кремния, заполняющая открытые поры и поверхностные неровности;

— шлифовка поверхности углеситалла позволяет уменьшить параметры максимальной шероховатости и открытой пористости с 96 ± 5 до 70 ± 5 nm и с 25 ± 3 до $16 \pm 3\%$ соответственно.

Выявленные закономерности могут быть использованы в дальнейших исследованиях по изучению влияния технологии получения и обработки углеситалла в интересах повышения качества ПКС.

Список литературы

- [1] *Bokros J.C., Akins R.J.* // Proceedings of the Fourth Buhl International Conference on Materials. Carnegie Press, Carnegie-Mellon University Pittsburgh, 1971. P. 16–18.
- [2] *Скрипаченко К.К., Кошуро В.А., Шумилин А.И., Пичхидзе С.Я.* // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2014. Т. 2. № 1. С. 60–63.
- [3] Патент РФ № 2163105 / Татаринов В.Ф. Способ получения заготовок эндопротезов из углеродсодержащего материала и устройство для получения заготовок эндопротезов из углеродсодержащего материала. 2001.
- [4] Патент РФ № 2263488 / Татаринов В.Ф. Углеродсодержащий материал с двойными карбидами для эндопротезов. 2002.
- [5] *Волков Р.Л., Боргарт Н.И., Кукин В.Н., Агафонов А.В., Кузнецов В.О.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 18. С. 53–60.
- [6] Патент РФ № 2175956 / Бурлов И.Ю., Бурлов А.Ю., Исаков В.П. Способ пропитки пористых изделий. 2001.

4* Письма в ЖТФ, 2016, том 42, вып. 4