

На правах рукописи



Насакина Елена Олеговна

**РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО НИКЕЛИДА
ТИТАНА**

05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук
(ИМЕТ РАН)

Научный руководитель: Колмаков Алексей Георгиевич
доктор технических наук, заместитель директора
ИМЕТ РАН

Официальные оппоненты: Золкин Петр Иванович,
доктор технических наук, главный научный сотрудник
отдела медицинских проектов Акционерного общества
"Научно- исследовательский институт конструкцион-
ных материалов на основе графита "НИИГрафит"

Михеев Роман Сергеевич
кандидат технических наук, доцент кафедры техноло-
гии сварки и диагностики ФГБОУ ВПО "Московский
государственный технический университет имени
Н.Э. Баумана"

Ведущая организация: ОАО «Корпорация «Московский институт теплотех-
ники», г. Москва

Защита состоится 25 марта в 14 часов на заседании диссертационного совета Д
002.060.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте ме-
таллургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: г.
Москва, Ленинский пр., 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИМЕТ РАН
<http://www.imet.ac.ru/ncd-4-15-221/news.html>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью, с ука-
занием почтового адреса и контактного телефона) просьба отправлять по адресу: 119991, г.
Москва, Ленинский пр., 49, Диссертационный совет Д 002.060.02. Копии отзывов в элек-
тронном виде направлять по e-mail: kalash.ds@mail.ru.

Автореферат разослан «___» февраля 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук



Калашников И.Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Группа сплавов на основе никелида титана (NiTi) достаточно широко используется в целом ряде областей человеческой деятельности, в том числе и в медицине, за счет уникального комплекса механических свойств (сверхэластичности, соблюдения закона запаздывания, эффекта памяти формы). Однако за счет содержания в объеме и на поверхности материала никеля, проявляющего высокую токсичность и канцерогенность, существует вероятность отрицательного воздействия на организм. Кроме того протекание коррозионного процесса в агрессивных (в т.ч. биологических) средах может приводить к нарушению функционирования изделий из никелида титана как в результате разрушения, так и ухудшения физико-механических характеристик из-за изменения химического состава поверхности. Перспективным способом решения данной проблемы является разработка композиционного материала на основе никелида титана с поверхностным слоем, обладающим высокой коррозионной стойкостью, препятствующим контакту никеля с окружающей средой и, желательным, обеспечивающим повышение комплекса физико-механических характеристик.

В настоящее время в качестве наиболее эффективного способа создания подобного композита с учетом обеспечения требуемых эксплуатационных свойств основы на необходимом уровне, можно рассматривать технологии формирования поверхностного слоя путем физического осаждения в вакууме. Усовершенствованные варианты метода магнетронного распыления, обладая достаточной производительностью, позволяют обеспечить получение композиционного материала с модифицированным поверхностным слоем толщиной до 10-15 мкм и высокой адгезией к основе за счет формирования дополнительного переходного слоя. Необходимо также отметить, что полученные в последнее время результаты целого ряда научных школ в нашей стране и за рубежом показали, что свойства композитов, получаемых путем модификации поверхностного слоя, определяются синергетическим эффектом в системе "основа - измененный поверхностный слой - окружающая среда", а не простым правилом аддитивного сложения свойств компонентов. Это предоставляет дополнительные возможности для создания новых композиционных материалов с повышенным уровнем эксплуатационных свойств.

Настоящая диссертационная работа выполнена в рамках плановой тематики ИМЕТ РАН по теме 5.2., программ Президиума РАН П-5 и П8, программы ОХНМ РАН 02, гранта РФФИ 13-03-12218, программы ФЦП (Госконтракт № 14.512.11.0101).

Целью данной работы является создание новых слоистых биосовместимых композиционных материалов на основе наноструктурированного сплава NiTi с эффектом памяти формы и сверхэластичностью и поверхностным слоем из тантала или титана для изделий медицинского назначения типа "стент" со значительно повышенным комплексом эксплуатационных характеристик.

Выражаю благодарность за помощь в проведении работы моему научному консультанту д.ф.-м.н. В.Т. Заболотному

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Разработать технологию получения многослойных композиционных материалов функционального назначения различного состава с помощью модифицированного метода магнетронного распыления в вакууме при высокой степени адгезионного сцепления между компонентами с определением оптимальных технологических параметров процесса.
2. Провести исследования по получению композиционного материала для медицинских изделий типа «стент» на основе наноструктурированного никелида титана с поверхностными слоями с повышенной биосовместимостью и коррозионной стойкостью из тантала или титана.
3. Исследовать эксплуатационные свойства полученного биосовместимого композита и материала основы: коррозионную стойкость в средах, моделирующих физиологические, биологическое воздействие на организм, характеристики прочности и пластичности.
4. Получить опытные образцы изделий из разработанных материалов с определением оптимальной комплексной технологии и провести их клинические испытания.

Научная новизна.

Созданы новые композиты биомедицинского назначения на основе наноструктурированного NiTi, обладающего эффектом памяти формы и свехэластичностью, с поверхностным слоем из Ta или Ti толщиной 1 мкм, отличающимся высокой коррозионной стойкостью, биологической инертностью по отношению к живым клеткам и тканям. Созданные композиты обладают высоким сочетанием необходимых эксплуатационных характеристик основы и новой поверхности и хорошей адгезионной связью между компонентами, по сравнению с основой отличаются повышенными на 17-26 % показателями прочности, пластичности и микротвердости. Использование в качестве основы наноструктурированного никелида титана с зёрнами в виде волокон диаметром 30 – 70 нм позволяет получить более высокие физико-химические характеристики формируемых композитов, по сравнению с использованием микроструктурного никелида титана. По клиническим прогнозам срок службы изделий из разработанного нанокомпозита превышает срок службы изделий из никелида титана примерно в три раза.

Впервые выявлено, что в случае танталовых поверхностных слоев время влияет на фазовый состав поверхностного слоя, не приводя к сильному разогреву поверхности: при малом времени с 0 до 20 распыления формируется структура с рефлексом β -Ta, при продолжении процесса с 20 до 120 мин на ней происходит формирование α -Ta при температуре подложки не превышающей 150 °С. Образование α -фазы может быть связано с более равномерным осаждением Ta в термодинамически более выгодном состоянии при достаточном времени напыления.

Впервые проведены длительные (до двух лет) исследования коррозионной

стойкости наноструктурированного никелида титана и двух композитов на его основе в средах, моделирующих физиологические жидкости человеческого организма. Наноструктурированный никелид титана проявляет большую стойкость к действию агрессивных сред, чем никелид титана микроструктурный, а растворение созданных биосовместимых композитов не наблюдается в любых средах. Впервые обнаружен выход в агрессивную окружающую среду с pH 1,56-7 ионов титана (не токсичного для организма) наравне с ионами никеля (токсичного для организма), что можно объяснить нанофазной структурой исследованного никелида титана.

Показана перспективность метода магнетронного осаждения для эффективного формирования слоистых композиционных материалов функционального назначения с высокими эксплуатационными характеристиками системы «оксидный слой – поверхностный слой – переходный слой – основа» с суммарной толщиной поверхностных слоев 50 нм - 7 мкм, высокой адгезионной связью между компонентами, обладающих в комплексе обычно противоположными свойствами этих компонентов.

Практическая ценность.

Установлены оптимальные технологические параметры получения нового биосовместимого композиционного материала. Разработана комплексная технология получения композита и медицинских изделий типа «стент» из него. Технология включает получение проволок из наноструктурированного никелида титана (диаметр зерна 30 - 70 нм) с прецизионным химическим составом ($50,9 \pm 0,1$ ат.% Ni), стабилизирующую термообработку, механическую обработку поверхности и ионно-вакуумную технологию формирования поверхностного слоя из тантала и титана.

Проведены исследования коррозионной стойкости, биологических и механических свойств и микротвердости наноструктурированного никелида титана с повышенными эксплуатационными характеристиками, пригодного для использования в различных областях науки и техники.

На основе модифицированного метода магнетронного напыления разработаны основы технологии получения композитов «основа – переходный слой - поверхностный слой», имеющих широкие перспективы применения в биомедицине, оптике, электронике, микромеханике, производстве специальных строительных и декоративных материалов и в целом ряде других областей.

Выпущены уникальные медицинские устройства из разработанных биомедицинских нанокомпозитов, которые в настоящее время проходят стандартные методы опробования в качестве ответственных изделий при операциях стентирования в Российском онкологическом научном центре им. Н.Н. Блохина РАМН. Испытания показали существенное улучшение геометрической совместимости с изогнутыми участками протезируемого органа, «щадящего» режима операций (для их доставки к восстанавливаемому органу требуется меньшее сечение катетера), увеличение срока службы устанавливаемых стентов и повышение их биосовместимости с человеческим организмом. По отзывам медицинских специалистов полученные по оптимизирован-

ной технологии изделия типа «стент» по своим эксплуатационным характеристикам превосходят зарубежные аналогичные устройства в три-четыре раза при существенно меньшей стоимости. Ряд технологических разработок внедрен на предприятии ООО «Минимально инвазивные технологии».

Достоверность научных положений, результатов и выводов подтверждается хорошей повторяемостью экспериментальных результатов, применением современных методов исследования структуры и свойств материалов, систематическим характером проведенных исследований в рамках академических научных школ, а также согласованностью полученных результатов с литературными данными.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на 35 научных семинарах и конференциях, в т.ч.: IV и V Всерос. конф. по наноматериалам (Москва, 2011, 2013); Конф. "Фундаментальная наука для биотехнологии и медицины" (Москва, 2011); VIII, IX, X и XI Рос. конф. «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2011, 2012, 2013, 2014); Межд. конф. «Инновационные технологии, автоматизация и мехатроника в машино- и приборостроении» (Минск, 2012); VI научно-техн. конф. «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2012); VI и VII Евраз. научно-практ. конф. «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2012, 2014); III Всерос. конф. «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012); 12 и 13 Межд. научно-техн. конф. «Инженерия поверхности и реновация изделий», Ялта, 2012, 2013); 8 Межд. науч. конф. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент» (Караганда, 2012); Межд. научно-техн. конф. «Нанотехнологии функциональных материалов» (С.-Петербург, 2012); IV Межд. конф. «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2012); 12 Межд. научно-практ. конф. «Качество, стандартизация, контроль: теория и практика» (Ялта, 2012); Всерос. конф. «Химия поверхности и нанотехнология» (Казань, 2012); Всерос. науч. школа «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (Москва, 2012); VII Межд. конгрессе «Биология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2013); Межд. научно-практ. конф. «Наука, образование, общество: проблемы и перспективы развития» (Тамбов, 2013); VII Всерос. конф. «Менделеев-2013. Нанохимия и наноматериалы» (С.-Петербург, 2013); 16 междунар. симп. «Технологии. Оборудование. Качество» (Минск, 2013); Всерос. конф. «Инновации в материаловедении» (Москва, 2013); V Межд. конф. "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов" (Москва, 2013); Всерос. совещ. «Биоматериалы в медицине» (Москва, 2013).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 54 печатные работы, в том числе 7 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и 3 статьи в иностранных журналах.

Личный вклад автора. Автор принимала непосредственное участие в разработке методик проведения экспериментов, проведении экспериментов, обсуждении результатов и их оформлении в виде научных публикаций.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 170 страницах, содержит 34 рисунка, 11 таблиц. Список литературы включает 203 источника.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и решаемые в работе задачи, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведен обзор литературных данных по физико-химическим и биологическим свойствам никелида титана в различном состоянии и способам их улучшения. Описаны уникальные механические свойства материала, обеспечивающие его использование в медицине. Рассмотрен механизм коррозионного процесса, протекающего при контакте материала с различными жидкими средами. Описано влияние на коррозионную стойкость и биосовместимость сплава термической обработки, необходимой для стабилизации структуры и эксплуатационных характеристик. Приведены как положительные, так и отрицательные данные по биосовместимости сплава при испытаниях в клеточных средах и живых организмах, а также противоречивые результаты измерения выхода ионов никеля, токсичного для организма, в жидкие среды физиологического характера. Рассмотрено гальваническое взаимодействие никелида титана с другими материалами. Особое внимание уделено методам повышения коррозионной стойкости и биологической безвредности, в частности – легированию, методам улучшения естественной защитной поверхности сплава (полировка, анодирование, химическая пассивация и т.д.) и создания новой путем нанесения покрытий (керамические, металлические, полимерные) и формирования поверхностных слоев (ионная имплантация и проч.). На основании данных литературного обзора сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе описаны материалы и методы исследований.

Создание композитов проводилось путем формирования поверхностных слоев на установке ВУКУ Multi tool TORR International с помощью магнетрона на постоянном токе в газовой среде аргона при остаточном и рабочем давлении $\sim 0,4$ и 4×10^{-4} Па, соответственно. Варьировали условия процесса: $I \approx 370 - 1100$ мА, $U \sim 360 - 700$ В (мощность источника питания $\approx 135 - 600$ Вт); время распыления $t = 5 - 120$ мин; напряжение смещения $U_{см} \approx 0 - 1000$ В; дистанция напыления $10 - 20$ см. Для очистки, активации и полировки поверхности подложки проводилась бомбардировка ионами аргона с параметрами разряда $U_e = 900$ В, $I_e = 80$ мА – предварительное ионное травление (ПИТ). В качестве подложек использовали: проволоки диаметром 280 мкм из никелида титана состава 55,91 мас. % Ni – 44,03 мас.% Ti, пластины, проволоки и ленты микроструктурного никелида титана, стекла, титана, меди, стали и др. Проволоки NiTi в исходном состоянии подвергали отжигу при 450 °С в течение 15 минут на

воздухе, диаметр проволоки не менялся. Проводили тонкую шлифовку поверхности, уменьшение диаметра составило 10 мкм. Для создания поверхностных слоев применяли мишени из химически чистых тантала, титана, меди, олова, серебра и проч.

Характерный вид и размер зерен наноструктурированного никелида титана определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) TECNAI 12. Образцы были подготовлены с помощью установки ионного травления GATAN 691. Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр "Ultima IV" фирмы "Ригаку" с вертикальным гониометром и высокоскоростным полупроводниковым детектором "D/teX" в $\text{CuK}\alpha$ - излучении. Фазовый анализ образцов покрытий выполнен в программном комплексе PDXL с использованием базы данных ICDD. Морфологию и послойный элементный состав (в т.ч с использованием поперечных шлифов) поверхности материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, на котором также проводили фрактографические исследования образцов, электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30° и атомно-эмиссионном спектрометре GDS-850A фирмы LECO. Исследования микроструктуры проволок после травления поверхности в смеси состава (1мл HF + 2мл HNO₃ + 47 мл H₂O) в течение 2–3 минут проводили на оптическом металлографическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT.

Исследование коррозионной стойкости композитов и никелида титана в исходном состоянии, после отжига и шлифовки проводили методом погружения в растворы, имитирующие физиологические, с pH 1,68 – 9,18, включая физраствор, искусственную плазму и стандартные буферные растворы, приготовленные из соответствующих фиксаналов фирмы «Merk». Все используемые реактивы были марки ОСЧ. Выход ионов металлов в растворы анализировали с помощью последовательного атомно-эмиссионного спектрометра с индукционной плазмой «ULTIMA 2» фирмы «HORIBA Jobin Yvon». Биологические испытания проводили в различных клеточных средах при температуре 37 °С. Статические свойства образцов определялись на механической 10 – тонной машине INSTRON 3382, со скоростью испытаний не более 2 мм/мин. Микротвердость образцов определялась на микротвердомере WOLPERT GROUP 402MVD с компьютерным управлением по микро-Виккерсу.

Третья глава посвящена созданию многослойных композиционных материалов, исследованию их структуры и разработке биосовместимых композитов на основе наноструктурированного никелида титана.

Общая закономерность изменения состава полученных композитов по глубине показана на рис. 1: участок глубиной около 20 нм от поверхности (в зависимости от условий не меняется) обогащен кислородом за счет активной поверхностной адсорбции на новообразованной поверхности, глубже лежат поверхностный слой, состоящий только из напыляемого материала, переходный слой (содержащий элементы как

подложки, так и напыляемого вещества, в результате их «перемешивания» из-за избыточной энергии напыляемых атомов и ионов), где также наблюдается содержание кислорода, и объем самой подложки. При проведении ПИТ содержание кислорода в переходном слое меньше, чем без него.

С увеличением времени магнетронного распыления (при параметрах ~ 850 мА, ~ 700 В, $U_{см} 0$ В, дистанции напыления 200 мм) от 0 до 20 мин толщина и поверхностного, и переходного слоев растет (рис. 2). После растет толщина только поверхностного слоя (можно предположить, что происходит насыщение переходного слоя), причем до 30 минут более интенсивно, чем при большем времени. Закономерность сохраняется при всех условиях и используемых материалах. При рассмотрении поперечного сечения образцов видно (рис. 3), что при меньшем времени напыления поверхность проявляет большую неоднородность.

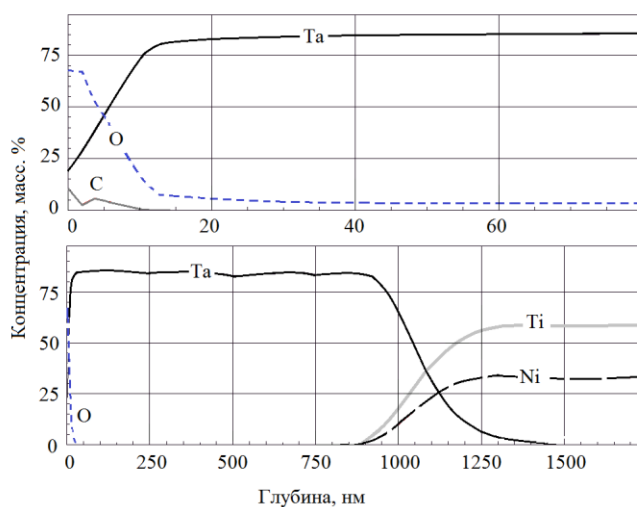


Рис. 1. Зависимость концентрации элементов от глубины послойного анализа в образце «Та/никелид титана», полученном за 30 мин

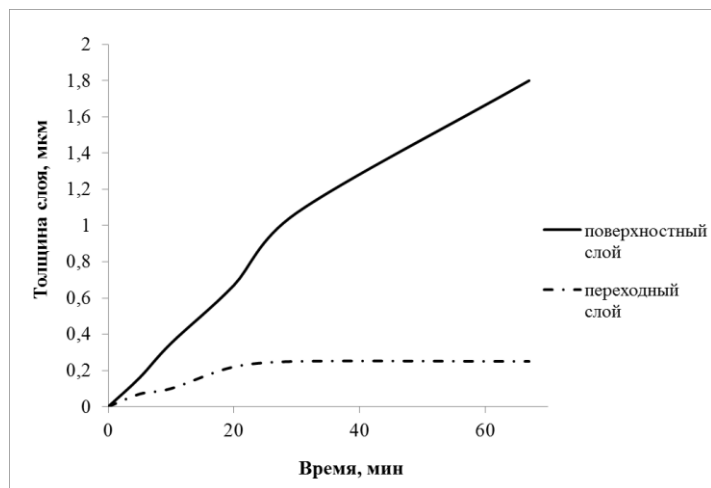


Рис. 2. Зависимость толщины поверхностного слоя от времени магнетронного распыления тантала на подложке никелида титана, полученного при ~ 850 мА, ~ 700 В, $U_{см} 0$ В, дистанции напыления 20 см

Рентгенограммы образцов с никелид-титановой основой и танталовым поверхностным слоем показывают, что при малом времени напыления тантал формирует структуру с рефлексом бета фазы (тетрагональная решетка с небольшим содержанием кислорода), на которой далее образуется альфа фаза (кубическая кристаллическая решетка). Те же закономерности наблюдаются при напылении тантала на другие подложки.

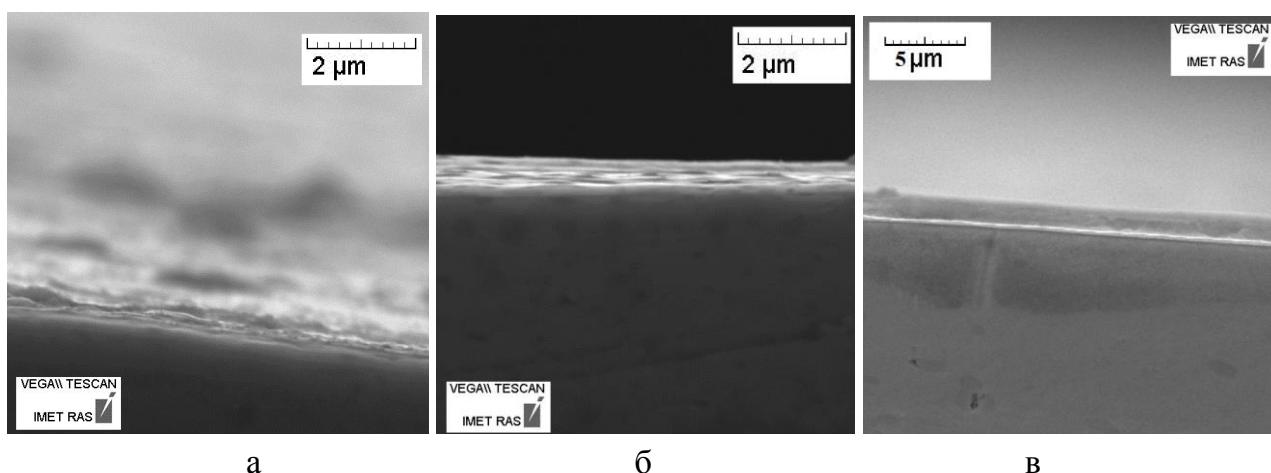


Рис. 3. Зависимость структуры поверхностного слоя от времени магнетронного распыления тантала на подложке никелида титана, полученного при ~ 850 мА, ~ 700 В, $U_{см}$ 0 В, дистанции напыления 20 см в течение: а) 10 мин, б) 20 мин и в) 60 мин распыления

На рис. 4 показана зависимость толщины поверхностного слоя тантала на подложке никелида титана от приложенного отрицательного напряжения смещения: 100 В по сравнению с нулевым $U_{см}$ уменьшает толщину поверхностного слоя и значительно увеличивает толщину переходного слоя; далее происходит рост толщины поверхностного слоя за счет увеличения скорости осаждения распыляемого вещества и незначительное уменьшение толщины переходного слоя; оптимальные условия достигаются при 500 В, а при дальнейшем росте $U_{см}$ толщина поверхностного слоя снова падает, тогда как толщина переходного остается постоянной. Приложение $U_{см}$ вызывает на поверхности образцов появление мелких волнообразных складок 6-10 мкм длиной и 0,5-1 мкм шириной, причем увеличение напряжения смещения с 100 до 1000 В приводило к постепенному их сглаживанию от четко различимых складок до практически незаметных (рис. 5). 500 В провоцируют равномерное распределение точечных углублений, но при стравливании слоя глубиной примерно 10 нм ямки и любые сравнимые с ними по масштабу неоднородности пропадают.

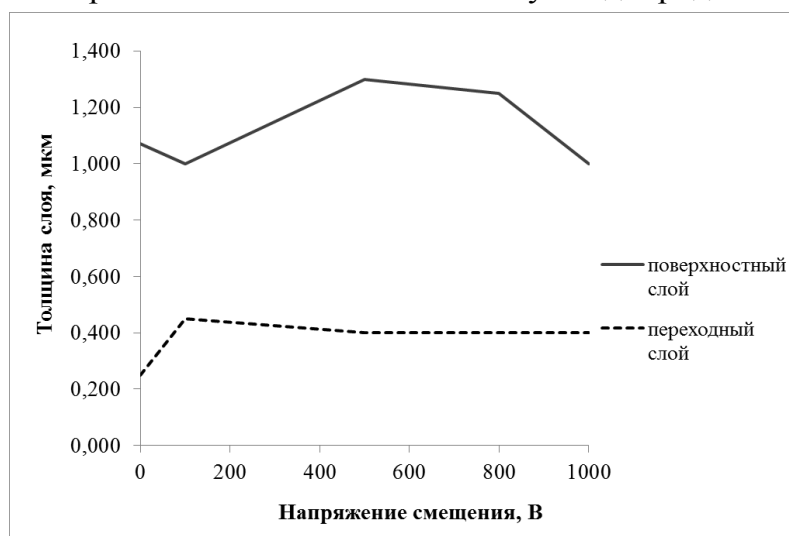


Рис. 4. Зависимость толщины поверхностного слоя тантала на подложке никелида титана, полученного при ~ 850 мА, ~ 700 В, дистанции напыления 20 см, с ПИТ в течение 30 мин, от напряжения смещения

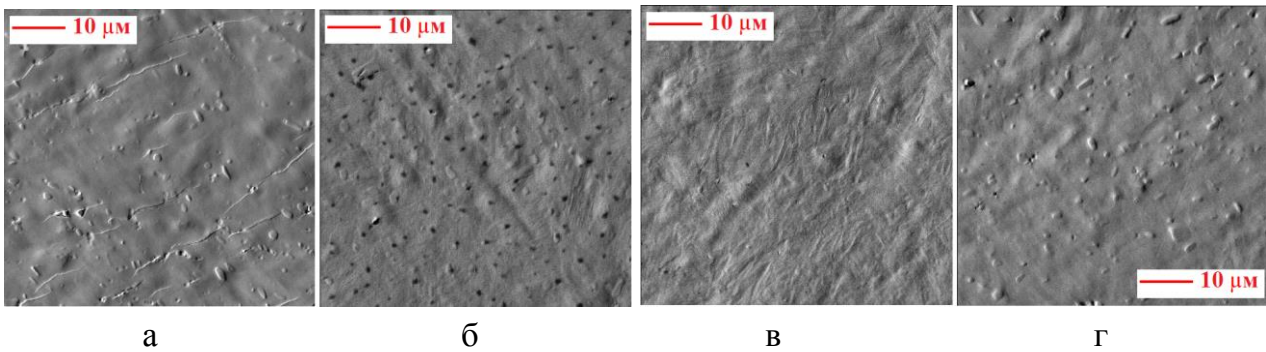


Рис. 5. Внешний вид поверхностного слоя тантала на подложке никелида титана, полученного при ~ 850 мА, ~ 700 В, дистанции напыления 15 см в течение 30 мин при $U_{см}$: а) 100 В, б) 500 В, в) 800 В, г) 1000 В

При прочих равных условиях суммарная толщина слоев закономерно увеличивается при меньшем расстоянии от мишени до подложки, но уменьшается толщина переходного слоя. Наблюдается незначительное напыление материала с обратной стороны подложки (слой 50 -100 нм толщиной за 30 мин напыления).

С ростом мощности напыления до 30 % от максимально возможной растут толщины и поверхностного, и переходного слоев (рис. 6), причем переходный слой можно условно поделить на 2 зоны, примерно равные по глубине, ближняя к поверхностному слою из которых состоит в основном из напыляемого вещества с небольшим содержанием элементов подложки. В интервале мощностей 30 – 50 % толщина переходного слоя падает, а при дальнейшем увеличении мощности снова растут толщины и поверхностного, и переходного слоев. При увеличении мощности напыления тантала более 70% толщина поверхностного слоя возрастает незначительно, а переходного в случае металлической подложки остается неизменной, а стеклянной (рис. 6) - увеличивается, предположительно, за счет пор материала. При этом увеличивается расход мишени и возможность загрязнения поверхности композита, в т.ч. элементами стенок рабочей камеры при их выбивании высокоэнергетическими частицами.

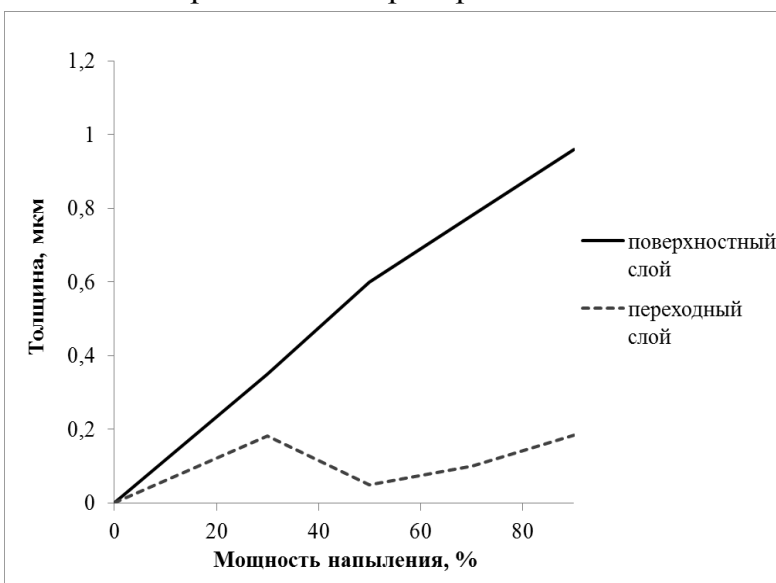


Рис. 6. Зависимость толщины поверхностного слоя титана на подложке стекла, полученного при ~ 860 мА, ~ 400 В, $U_{см}$ 0 В, дистанции напыления 15 см, в течение 30 мин, от мощности напыления

На ПЭМ изображениях проволок из наноструктурированного никелида титана

(рис. 7) показано, что зерна сплава представляют нановолокна, имея размер поперечного сечения 30-70 нм, а продольного – микрометры. При этом зерна вытянуты вдоль оси проволоки. На светлопольном изображении четко выражены скопления дислокаций. Согласно микродифракционной картине, энергодисперсионному, микро- и рентгеноструктурному анализу объем материала представлен основой из В2-фазы TiNi и включениями интерметаллидов Ti₂Ni. Структура сплава не меняется после термической обработки. Поверхностный слой полностью повторяет морфологию поверхности подложки при любом режиме напыления, например, на поверхности композитов с подложкой из никелида титана также четко выражены частицы интерметаллидов, более твердые, чем матрица и, видимо, не удаленные и не сглаженные при полировке (рис. 8), а на плоскопараллельной пластине кварца образуется равномерно гладкий и плоский слой. Титан и тантал в процессе напыления ведут себя схожим образом, при равных условиях формируя слои, подобные по толщине. В случае рентгенофазового анализа титанового поверхностного слоя, полученного в любых условиях наблюдается бета фаза (кубическая кристаллическая решетка).

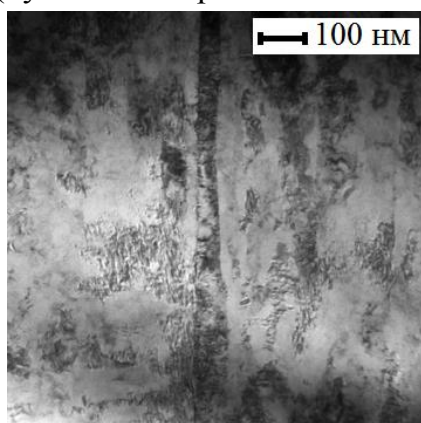


Рис. 7. Светлопольное изображение ПЭМ деформированных зерен и скоплений дислокаций в составе исходного никелида титана

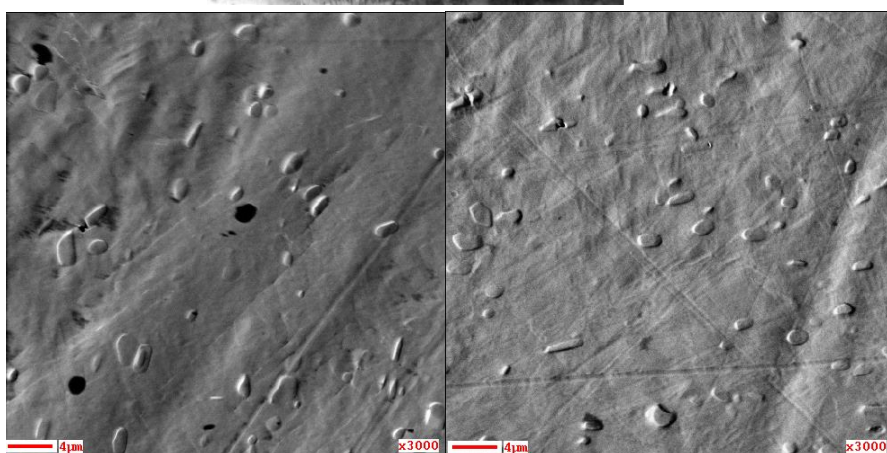


Рис. 8. Внешний вид поверхностного слоя тантала на подложке никелида титана, полученного при ~ 850 мА, ~ 700 В, U_{см} 0 В, дистанции напыления 20 см в течение: а) 10 мин и б) 30 мин распыления

а

б

В **четвертой главе** описаны результаты долгосрочного (2 года) исследования коррозионной стойкости наноструктурного никелида титана и композитов на его основе с Ta и Ti поверхностными слоями. За время испытаний во всех средах коррозионного разрушения образцов композитов не обнаружено, в отличие от наноструктурной основы, не корродирующей только в щелочном растворе (рис. 9, а). При этом выход ионов никеля (токсичного для организма) из наноструктурного никелида титана

меньше средних величин, приводимых в литературе по микроструктурному аналогу, но отмечается выход ионов титана (не считающегося вредным для человека) и в нейтральной, и в кислых средах, что противоречит описанному механизму коррозии микроструктурного сплава.

Отжиг никелида титана, способствующий формированию смешанного поверхностного слоя из оксидов и титана, и никеля и протеканию процессов отпуска и рекристаллизации исходного внешнего наклепанного слоя понижает стойкость материала, шлифовка поверхности, удаляя дефекты, неоднородность и шероховатость поверхности – повышает, причем в случае нейтральных растворов приводит к отсутствию выхода ионов титана, формирующего тонкий и однородный оксидный слой (рис. 9, б).

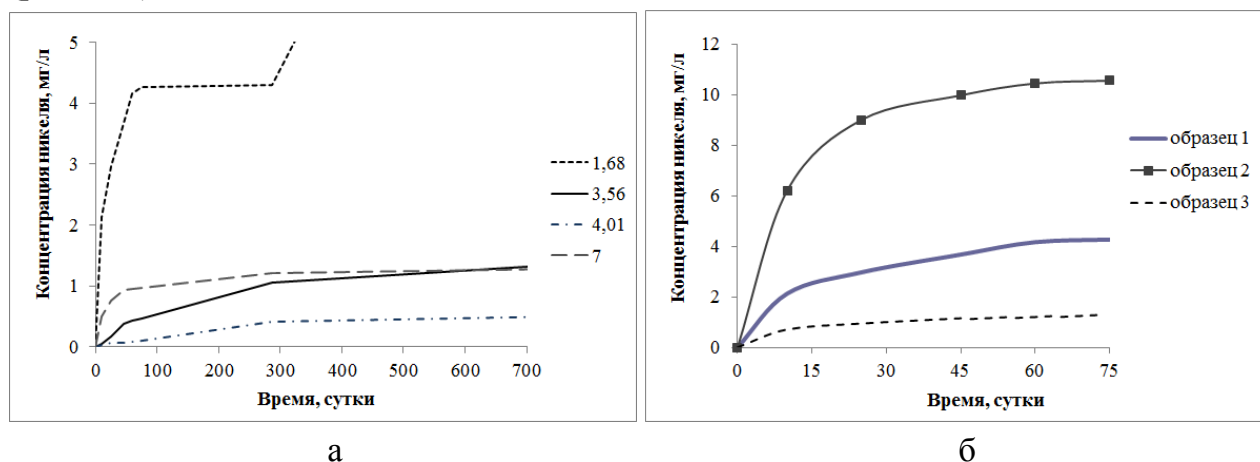


Рис. 9. Зависимость от времени отбора проб концентрации растворенного никеля из а) необработанного никелида титана в исследуемых растворах с различной кислотностью и б) исходного, отожженного и отшлифованного в растворе с кислотностью 1,68

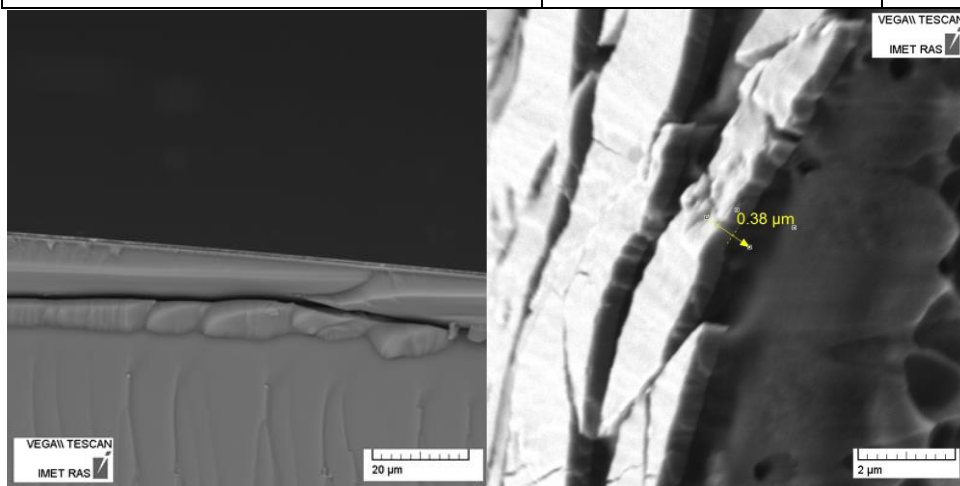
В кислых средах наблюдается выход никеля и титана одного порядка (но никеля все же больше), в нейтральных – концентрация титана на 1 - 2 порядка ниже, чем никеля, что согласуется с разницей в их потенциалах питтингообразования. Наибольшее разрушение вначале закономерно происходит в самой кислой среде (рН 1,68) и нейтральных хлорид-содержащих растворах (рис. 9, а). Концентрация металлов со временем в растворе увеличивается, но сам выход преимущественно замедляется, наблюдается репассивация поврежденной поверхности, особенно в нейтральных растворах, где после 2ух лет выдержки общее содержание металлов становится меньше, чем при рН 3,56 (рис. 9, а). Состав и морфология поверхности никелида титана в исходном состоянии и после отжига до и после погружения в растворы не меняется, отличаясь высокой неоднородностью и шероховатостью. У отшлифованных образцов растет толщина поверхностной оксидной пленки (наибольшая – в нейтральной среде 25 нм, по сравнению с исходными 10 нм), содержание никеля на поверхности увеличивается при рН 1,68 – 3,56 и уменьшается при рН 4,01 – 7.

Пятая глава посвящена исследованию механических свойств композитов на основе наноструктурного никелида титана с Та и Ti поверхностными слоями в срав-

нении с подложкой. В таблице 1 показаны результаты исследования микро- (образец NiTi-1) и наноструктурированного (образец NiTi-2) никелида титана в исходном состоянии, после ПИТ, шлифовки поверхности, отжига и композитов на их основе. Показано, что наблюдается повышение микротвердости наноструктурного материала по сравнению с микроструктурным аналогом на величину порядка 38%; удаление неоднородности поверхности в результате механической обработки и отжиг никелида титана также способствуют повышению микротвердости; ПИТ понижает твердость из-за удаления исходных наклепанного и оксидного слоев; относительно наноструктурированной основы поверхностный Ta слой порядка 1 мкм толщиной, состоящий из смеси бета и альфа фаз, показывает повышение микротвердости на величину около 27 %, такой же слой из бета титана – 18 %. Аналогичным образом изменяются и статические механические свойства (табл. 1). Не выявлено изменения температур фазовых переходов подложки в связи с формированием поверхностных слоев.

Таблица 1. Механические свойства нано- и микро-структурного никелида титана и композитов на их основе

Образец	Микротвердость, HV	σ_T , МПа	σ_B , МПа	ψ , %
Исходный NiTi(1) (микро-)	240±3	472 ±6	1524±8	42±2
NiTi(1) после ПИТ	225±6	472 ±6	1524±8	42±2
Исходный NiTi(2) (нано-)	332±6	547±5	1585±7	47±1
NiTi(2) после шлифовки	390±7	628±4	1710±5	53±1
NiTi(2) после шлифовки и отжига	399±6	641±6	1815±9	54±1
Ta@NiTi(2), 30 мин напыления	418±5	652±7	1884±8	55±1
Ti@NiTi(2), 30 мин напыления	391,4±5	-	-	-



а

б

Рис. 10 Поверхностный слой в образцах «Ti/стекло» на пластинчатой подложке (а) и «Ta/никелид титана» на проволоочной подложке (б)

При рассмотрении композитов после разрушения видно, что сам слой или подложка трескаются в области излома или разрыва, но друг от друга не отрываются (рис. 10). Причиной высокой адгезии основы и поверхностного слоя считается нали-

чие между ними переходного слоя. Предварительное ионное травление способствует лучшей адгезии.

В шестой главе описаны результаты исследования биосовместимости наноструктурного никелида титана и композитов на его основе с Ta и Ti поверхностными слоями. Как видно из табл. 2, напыление титана и тантала уменьшает концентрацию образующейся H₂O₂ на ~ 40% и ~60% по сравнению с наноструктурированной подложкой, соответственно; оба поверхностных слоя уменьшают количество ОН-радикалов, генерируемых теплом: из титана на 70 %, тантала на 80 %; при исследовании *in vitro* все образцы не оказывали краткосрочного токсического действия на клетки различных культур, обрастающие эти поверхности *de novo*; митотический индекс активности клеток в присутствии композитов повышался; клетки, растущие на поверхности образца NiTi, занимали меньшую поверхность, доступную для роста, чем клетки, растущие на образцах композитов, где через 5 суток культивирования они формируют слившийся монослой, причем Ta оказывает лучшее влияние, чем Ti.

Таблица 2 Влияние материалов на образование перекиси водорода и гидроксильных радикалов и жизнедеятельность клеток.

Образец	Δ [H ₂ O ₂], нМ	Δ [•ОН], нМ	Число живых клеток, %	Митотический индекс, %	Свободная от клеток поверхность, %
контроль	3,2 ± 0,2*	14,3 ± 0,9*	-	-	-
NiTi	10,7 ± 0,8	120,7 ± 4,9	(91 – 95)±3	1,8 – 3,1	50 – 75
Ta@NiTi	4,5 ± 0,3*	30,9 ± 2,0*	(96 – 97) ±3	4,3 – 6,1	1 – 3
Ti@NiTi	6,5 ± 0,5*	26,1 ± 1,3*	(95 – 96) ±3	4,7 – 5,8	2 – 3

Из разработанных композитов были получены стенты и в настоящее время проходят стандартные методы опробования в качестве ответственных изделий при операциях на базе Российского онкологического научного центра им. Н.Н. Блохина РАМН и предприятия ООО «Минимально инвазивные технологии».

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основе модифицированного метода магнетронного распыления разработан новый вариант технологии создания слоистых композиционных материалов функционального назначения системы «оксидный слой – поверхностный слой – переходный слой – основа» с суммарной толщиной поверхностных слоев 50 нм - 7 мкм.

2. Разработанный вариант технологии опробован для формирования композитов разнообразного состава (с основой из микро- и наноструктурного никелида титана, кварца, стали, титана, меди и поверхностным слоем из тантала, титана, меди, олова и других материалов) с высокой адгезионной связью между компонентами, имеющих широкие перспективы применения в биомедицине, оптике, электронике, микромеханике, производстве специальных строительных и декоративных материалов и в целом ряде других областей за счет комплексного сочетания обычно противополож-

ных свойств.

3. В ходе разработки технологии установлены следующие основные закономерности формирования компонентов композиционных материалов: с увеличением дистанции напыления с 100 до 200 мм падает протяженность поверхностного слоя и растет толщина переходного слоя при повышении однородности и уплотнении структуры обоих; увеличение мощности процесса распыления с 30 до 70 (в случае металлической подложки) или 90 % (в случае стеклянной) от максимально возможной (670 Вт) приводит к уплотнению структуры переходного и поверхностного слоев и последующему росту их толщины; приложение к подложке напряжения смещения от 0 до 500 В вызывает повышение плотности и однородности слоев, но при больших значениях провоцирует процесс распыления созданной поверхности ионами рабочего газа; с ростом времени напыления с 0 до 20 мин наблюдается совместное увеличение толщин поверхностного и переходного слоев (с 0 до 0,4 и 0,2 мкм, соответственно), а в интервале 20 - 120 мин имеет место увеличение толщины только поверхностного слоя (до 1,6 мкм); рост суммарной толщины слоев протекает по нелинейному убывающему закону; при осаждении тантала в течение 0-20 мин формируется структура с рефлексом β -Ta, при большем времени на ней формируется пластичная альфа фаза.

4. Установлены оптимальные технологические параметры получения биосовместимых композиционных материалов на базе никелида титана: 30 мин напыления на участок поверхности, дистанция напыления 15 см, мощность распыления 70 % от максимально возможной, отрицательное напряжение смещения на подложке 500 В.

5. Созданы новые одномерные композиционные материалы биомедицинского назначения на основе наноструктурированного NiTi с поверхностным слоем из Ta или Ti толщиной 1 мкм, которые, обладают высоким сочетанием необходимых эксплуатационных характеристик основы (эффектом памяти формы, свехэластичностью) и поверхности (высокой коррозионной стойкостью, биологической инертностью по отношению к живым клеткам и тканям) и хорошей адгезионной связью между компонентами, причем по сравнению с основой отличаются повышенными на 17-26 % показателями прочности, пластичности и микротвердости. Использование в качестве основы наноструктурного никелида титана с зернами в виде волокон диаметром 30 – 70 нм позволяет получить более высокие физико-химические характеристики формируемых композитов, по сравнению с использованием микроструктурного никелида титана. По клиническим прогнозам срок службы изделий из разработанного нанокompозита превышает срок службы изделий из никелида титана примерно в три раза.

6. Впервые проведены длительные (до двух лет) исследования коррозионной стойкости наноструктурированного никелида титана и двух композитов на его основе в средах, моделирующих физиологические жидкости человеческого организма. Наноструктурированный никелид титана проявляет большую стойкость к действию агрессивных сред, чем никелид титана микроструктурный, отжиг при температуре 450 °C оказывает отрицательное влияние на коррозионную стойкость, механическая обра-

ботка поверхности – положительное, а растворения созданных биосовместимых композитов не наблюдается в любых средах. Впервые обнаружено растворение в агрессивную окружающую среду любой кислотности ионов титана (не токсичного для организма) наравне с ионами никеля (токсичного для организма), что было отнесено к нанофазной структуре исследованного никелида титана.

7. Усовершенствована комплексная технология получения из созданного композита медицинских изделий, которая включает получение проволок из наноструктурированного никелида титана диаметром 280 мкм с прецизионным химическим составом ($50,9 \pm 0,1$ ат.% Ni), стабилизирующую термообработку, механическую обработку поверхности и ионно-вакуумную технологию формирования поверхностного слоя из тантала или титана.

8. С использованием разработанной технологии получения нанокompозитов биомедицинского назначения были выпущены уникальные имплантаты, которые в настоящее время проходят стандартные методы опробования в качестве ответственных изделий при операциях стентирования в Российском онкологическом научном центре им. Н.Н. Блохина РАМН. Испытания показали существенное улучшение геометрической совместимости с изогнутыми участками протезируемого органа, «щадящего» режима эндоваскулярных операций (для их доставки к восстанавливаемому органу требуется меньшее сечение катетера), увеличение срок службы устанавливаемых стентов и повышение их биосовместимость с человеческим организмом. По отзывам медицинских специалистов полученные по оптимизированной технологии изделия типа «стент» по своим эксплуатационным характеристикам превосходят зарубежные аналогичные устройства в три-четыре раза при существенно меньшей стоимости. Ряд технологических разработок внедрен на предприятии ООО «Минимально инвазивные технологии».

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. **Насакина Е.О.**, Севостьянов М.А., Байкин А.С., Колмаков А.Г., Солнцев А.К. Свойства наноструктурного никелида титана и композита на его основе. // Химическая технология, 2013. - № 1. - С. 14-23.
2. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., **Насакина Е.О.** Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.
3. Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баринов С.М., Гончаренко Б.А., Комлев В.С., Байкин А.С., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., **Насакина Е.О.**, Леонова Ю.О., Леонов А.В. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол — хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37
4. **Насакина Е.О.**, Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости

медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы, 2014. – № 7. – С. 37 – 49

5. **Насакина Е.О.**, Севостьянов М.А., Гончаренко Б.А., Леонова Ю.О., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi . Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - №9. - С. 19–33.

6. **Насакина Е.О.**, Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40–46.

7. **Насакина Е.О.**, Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов // Материаловедение, 2014. - №9. - С.30-37.

8. **Nasakina E.O.**, Kolmakov A.G., Sevostyanov M.A., Zabolotny V.T., Sergiyenko K.V. Dynamics of nonlinear processes of corrosion of nickel-titanium and transition of nickel ions in biological medium // Eurasian Physical Technical Journal, 2014. - Vol.11, No.1(21). – P. 12 - 18

9. **Nasakina E.O.**, Baikin A.S., Sevost'yanov M.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Solntsev K.A. Properties of nanostructured titanium nickelide and composite based on it// Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. - V.48. №.4. - P.477–486.

10. Sevostyanov M.A., Fedotov A.Yu., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Barinov S.M., Goncharenko B.A., Komlev V.S., Baikin A.S., Sergienko K.V., Teterina A.Yu., **Nasakina E.O.**, Leonova Yu.O., Leonov A.V. (2014) Mechanical Properties of Nanostructured Nitinol/Chitosan Composite Material// Inorganic Materials: Applied Research, 2014. - V.5. №4. - P.344–346.

11. **Насакина Е.О.**, Севостьянов М.А., Баикин А.С., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Исследование коррозионной стойкости наноструктурного нитинола. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов : межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. - Тверь: ТГУ, 2012. Вып.4. С.200–205.

12. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Севостьянов М.А., Долгушин Б.И., Черкасов В.А., **Насакина Е.О.** Доклиническая разработка перспективных биосовместимых наноматериалов с эффектом памяти формы и медицинских изделий из них для лечения широкого круга социально значимых заболеваний // Фундаментальные науки – медицине: тезисы докладов на конференциях и семинарах по научным направлениям подпрограмм в 2013 году. – М.: «Слово», 2013. – 280 с. – С. 184 – 185