

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А. А.
БАЙКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи



Насакина Елена Олеговна

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

Специальность 05.16.06

“Порошковая металлургия и композиционные материалы”

Диссертация на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Колмаков А. Г.

Москва 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИКЕЛИДА ТИТАНА И СПОСОБЫ ИХ УЛУЧШЕНИЯ	13
1.1 Строение и механические свойства	13
1.2 Коррозионная стойкость	16
1.3 Биологическая совместимость <i>in vivo</i> и <i>in vitro</i>	26
1.4 Методы изменения эксплуатационных свойств никелида титана.....	31
1.4.1 Легирование, пористость и наноструктурирование	31
1.4.2 Термическая обработка	32
1.4.3 Обработка внешней поверхности.....	34
1.4.4 Создание новой защитной поверхности	41
1.5. Выводы и постановка задачи исследований	53
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	57
2.1 Производство и подготовка NiTi проволок и пластин сравнения	57
2.1.1 Получение наноструктурированного никелида титана	57
2.1.2 Изменение топографической структуры поверхности механической обработкой.	58
2.1.3 Термическая обработка	58
2.2 Создание одномерных композитов	59
2.3 Исследование структуры и состава.....	61
2.3.1 Просвечивающая электронная микроскопия	61
2.3.2 Рентгеновская дифрактометрия.....	62
2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия.....	62
2.3.4 Атомно-эмиссионная спектрометрия	63
2.3.5 Электронная Оже-спектроскопия	64

2.3.6	Исследования микроструктуры	65
2.4	Определение выхода металлических ионов в жидкую среду	65
2.5	Исследование механических свойств	67
2.5.1	Определение микротвердости	68
2.5.2	Статические испытания.....	68
2.5.3	Определение температур фазовых переходов	68
2.6	Биологические исследования.....	69
Глава 3.	ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ОДНОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ	71
3.1	Влияние технологических параметров на строение композитов.....	71
3.1.1	Давление рабочего газа	74
3.1.2	Время напыления	75
3.1.3.	Напряжение смещения на подложке.....	81
3.1.4	Дистанция напыления.....	85
3.1.5	Мощность напыления.....	86
3.1.6	Обработка поверхности.....	89
3.1.7	Природа материалов	92
3.1.8	Заключение	95
3.2	Создание биосовместимых композитов с основой из наноструктурированного никелида титана	96
3.3.	Выводы по главе 3.....	100
Глава 4.	ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ	102
4.1	Состав и морфология поверхности NiTi до погружения.....	102
4.2	Выход металлических ионов в жидкие среды	106
4.2.1	Влияние обработки	108
4.2.2	Влияние времени и среды	112

4.2.3 Влияние наноструктуры	118
4.3. Состав и морфология поверхности NiTi после погружения	119
4.4. Выводы по главе 4.....	125
Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	127
5.1. Микротвердость	127
5.2. Статические свойства и температуры фазовых переходов	129
5.3. Фрактографические исследования	131
5.4. Выводы по главе 5.....	134
Глава 6. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ	135
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	139
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	143
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	168

ВВЕДЕНИЕ.

Образование композиционных материалов, в т.ч. одномерных, объединяющих желаемые эксплуатационные характеристики тонких поверхностных слоев и более массивных подложек при их устойчивом сцеплении между собой, в настоящее время перспективно во многих сферах человеческой жизнедеятельности: в оптике (проводящие, просветляющие, фильтрующие, отражающие, поглощающие среды), электронике (проводники, полупроводники, диэлектрики), машиностроении, строительстве и быту (трибологические, износостойкие, функциональные, защитные покрытия конструкционных и бытовых материалов, стойкие к действию агрессивных сред, декоративные и др.), медицине (биосовместимые) и т.д.

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, желательно, 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 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.

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

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.

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 °C. 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 нанокompозитов, 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 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».

Достоверность научных положений, результатов и выводов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных результатов, комплексным 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.:

- 1) IV, V Всероссийской конференции по наноматериалам, Москва, ИМЕТ РАН, 2011, 2013;
- 2) школе-конференции молодых ученых «Фундаментальная наука для биотехнологии и медицины – 2011», Москва, ИНБИ РАН, 2011;
- 3) VIII, IX, X, XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, ИМЕТ РАН, 2011, 2012, 2013, 2014;
- 4) Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии, автоматизация и мехатроника в машино- и приборостроении» Минск, БНТУ, 2012;
- 5) VI научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и

студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», Апатиты, ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2012;

6) VI-ой, VII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» ПРОСТ, Москва, НИТУ МИСиС, 2012, 2014;

7) III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Москва, ИМЕТ РАН, РХТУ, 2012;

8) 12-й, 13-й Международной научно-технической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий», Ялта, АТМ Украины, 2012, 2013;

9) 8-й Международной научной конференции «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент», Караганда, КарГУ, 2012;

10) Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12)», Санкт-Петербург, СПбГПУ, 2012;

11) IV Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, ИМЕТ РАН, 2012;

12) 12-й Международной научно-практической конференции «Качество, стандартизация, контроль: теория и практика», Ялта, АТМ Украины, 2012;

13) Всероссийской молодежной конференции «Химия поверхности и нанотехнология», Казань, КГТУ, 2012;

14) Всероссийской молодежной научной школе «Химия и технология полимерных и композиционных материалов», Москва, ИМЕТ РАН, 2012;

15) VII Международном конгрессе «Биология: состояние и перспективы развития», Москва, ЗАО «Экспо-биохим-технологии», РХТУ, 2013;

16) Международной научно-практической конференции «Наука, образование, общество: проблемы и перспективы развития», Тамбов, М-во обр. и науки РФ, 2013;

17) седьмой Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013. Нанохимия и наноматериалы», Санкт-Петербург, СПбГУ, 2013;

18) 8-м Международном симпозиуме «Инженерия поверхности. Новые композиционные материалы. Сварка», Минск, Институт порошковой металлургии, 2013;

19) 16-м международном симпозиуме «Технологии. Оборудование. Качество» «Белорусский промышленный форум-2013: международный выставочный проект», Минск, БНТУ, 2013;

20) Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Инновации в материаловедении», Москва, ИМЕТ РАН, 2013;

21) VII школе-семинаре молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона», Улан-Удэ, БНЦ СО РАН, 2013;

22) V-ой Международной конференции "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов", Москва, ИМЕТ РАН, 2013;

23) Всероссийском совещании «Биоматериалы в медицине», Москва, ИМЕТ РАН, 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 и их аппаратного оформления, проведении экспериментов, обсуждении результатов и их оформлении в виде научных публикаций.

Глава 1. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИКЕЛИДА ТИТАНА И СПОСОБЫ ИХ УЛУЧШЕНИЯ

1.1 Структура и механические свойства

Никелид титана представляет собой поликристаллический материал, состоящий из хаотически расположенных и имеющих неправильные границы зерен [1]. Прочность сплава определяется прочностью самих зерен и их границ. В границах зерен присутствует большое количество атомов кислорода, которые создают вокруг каждого из зерен, в результате реакции с титаном, нестехиометрическую оксидную оболочку (оксиды титана Ti^{+2} , Ti^{+3} и Ti^{+4}), устойчивый поверхностный слой, который защищает каждое зерно и весь основной материал от общей коррозии [1-4]. Отсутствие таких оболочек в монокристаллическом никелиде титана (нет зерен) приводит к тому, что он характеризуется чрезвычайно низкой коррозионной стойкостью. Таким образом, поликристаллический никелид титана является самопассивирующимся материалом, как титан и нержавеющая сталь.

Объем зерна имеет, обычно, один тип кристаллической решетки. При этом никелид титана способен существовать в нескольких кристаллических состояниях - мартенситном (моноклинно-искаженная орторомбическая элементарная ячейка) и аустенитном (кубическая решетка). Под действием термической или динамической нагрузки он способен совершать фазовые превращения между этими состояниями, что наделяет его свойствами памяти формы (ЭФП) и сверхэластичности [1, 5].

Температуры изменения структуры - начало и конец фазовых переходов мартенсит-аустенит M_n , M_s , A_n , A_s - определяют контролируемая термическая обработка и состав [1, 5-8].

Когда к никелиду титана прикладывается нагрузка, материал уступает приложенному напряжению, изменяя свою кристаллическую структуру. Это

"вызванное напряжением" фазовое превращение позволяет материалу менять форму в качестве прямого ответа на приложенное напряжение. Когда напряжение снимается, материал возвращается к оригинальной структуре и возвращает свою оригинальную форму. Поскольку в данном случае может быть эластично восстанавливаемым растяжение более 10%, это поведение называют «сверхэластичностью» [1, 5, 9].

ЭФП – результат теплового фазового превращения [1, 5, 9 – 10]. Когда никелид титана охлажден ниже определенной температуры, он изменяет свою кристаллическую структуру. Если не приложена никакая нагрузка, этот фазовый переход не сопровождается изменением формы, однако материал может быть пластично деформирован в "низкотемпературной фазе", а оригинальная форма будет восстановлена при нагреве выше температуры превращения (например, человеческого тела). Таким образом, если изделие из сплава подвергнуть отжигу, несмотря на все последующие формования в охлажденном состоянии, исходные очертания вернуться при попадании изделия в окружающую среду заданной температуры.

Натуральные материалы, такие как волосы, сухожилия и кости, также являются сверхэластичными [11]. Причем их реакция на нагрузку не мгновенна, а проявляется с некоторым запаздыванием. При снятии воздействия внешних факторов реакция "живой" системы тоже запаздывает, и это проявляется в том, что она некоторое время сопротивляется снятию самих внешних факторов, например, сопротивляется снятию напряжения, оставаясь в напряженном (эластичном) состоянии.

Закон запаздывания в поведении биологических тканей в условиях воздействия внешнего напряжения заключается в том, что между величинами напряжения и деформации тканей в условиях нагрузки и разгрузки проявляется гистерезисная зависимость, которая выражается в возврате деформации и восстановлении исходной формы тканей при более низких напряжениях, чем исходные напряжения нагрузки (рис. 1а) [1]. Появление

гистерезиса связано с необратимым рассеянием энергии в тканях и является мерой внутреннего трения, а величина максимальной деформации изменения формы, способной при снятии нагрузки к возврату в исходное состояние, является мерой эластичности тканей. Величина гистерезиса разных тканей различна. Никелид титана также подчиняется закону запаздывания.

При введении в организм оптимальный имплантат должен по поведению быть подобен эластичной живой ткани, с которой находится во взаимодействии и соприкосновении: проявлять высокие эластичные свойства, не противоречить условиям закона запаздывания, иметь заданный гистерезис на деформационной диаграмме нагрузка–разгрузка, степень и величина восстановления формы должны соответствовать необходимой величине и степени восстановления формы тканей. Наиболее благоприятной является ситуация, когда напряжение деформации имплантата по величине ниже уровня напряжения деформации тканей, а ресурс величины деформации, наоборот, больше, чем у тканей [1, 6]. В этом случае именно ткань будет диктовать условия поведения имплантата в соответствии с деформационными возможностями ткани, и такая ситуация соответствует биомеханической совместимости. Никелид титана соответствует этим требованиям [1, 6, 11].

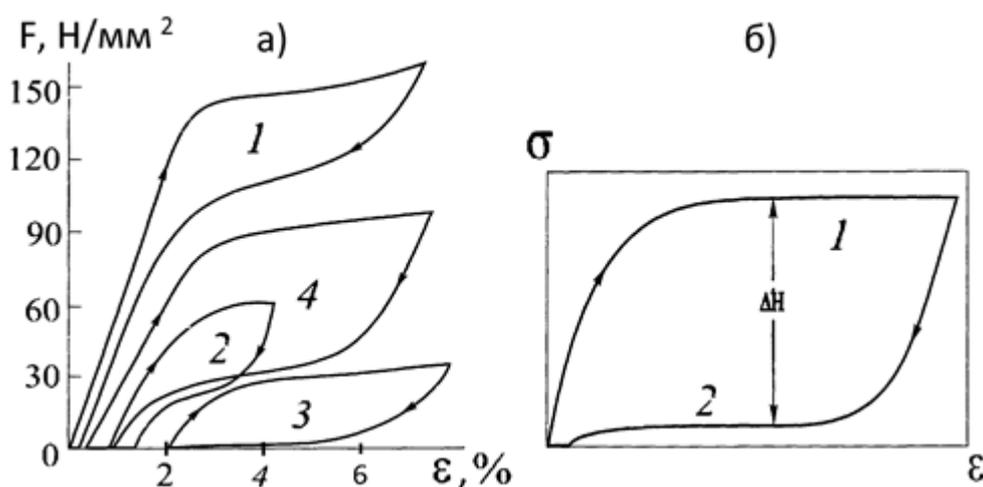


Рисунок 1. Деформационная зависимость (а) никелида титана и различных биологических тканей (1 – волос; 2 – живая костная ткань; 3 – коллаген; 4 – никелид титана) и (б) напряжений тканей организма в условиях нагрузки–разгрузки (1 – плато нагрузки; 2 – плато разгрузки) [1]

1.2 Коррозионная стойкость

Хорошая биомеханическая совместимость никелида титана с организмом способствует его использованию в качестве материала для создания медицинских изделий, в частности - имплантатов, в т.ч. эндоваскулярных [5, 12 - 37]. Поскольку последние устанавливаются в полые участки организма для восстановления их нормального (исходного) диаметра (а следовательно, и правильной циркуляции физиологических потоков) после сужения или вовсе перекрытия в сильно сжатом состоянии, а после «раскрываются» для расширения и поддержания стенок полости, то к ним предъявляются особо высокие требования стойкости к переменным динамическим нагрузкам. Механически никелид титана хорошо подходит для этих целей.

Однако высокое содержание в сплаве никеля, который является причиной повреждения ДНК, формирования кислородных радикалов, возникновения воспалительных процессов, отмирания тканей вокруг имплантата и роста опухолей в точках соприкосновения с ним, увеличение концентрации никеля в тканях выше допустимого уровня оказывает на организм токсическое и аллергическое воздействие и т.д. [38 - 43], особенно в сочетании с этими нагрузками означает, что крайне важно изучить коррозионное поведение материала.

По электрохимическим показателям никелид титана считается близким коррозионно-стойкому титану, например, скорость коррозии первого ($\sim 1,03 \times 10^{-7}$ А/см²) в 0,1% водном растворе хлористого натрия при 25°C [44] или анодные токи его пассивного растворения в фосфатбуферизованном физиологическом растворе (рН 7,4) [1] соизмеримы с таковыми величинами титана; но разными авторами отмечаются величины потенциала пробоя оксидной пленки E_{bd} от неудовлетворительного для медицинского применения до хорошего [45-52].

Распространенным методом исследования коррозионной стойкости является прямое определение **степени растворения материала** - образцы помещают в определенные растворы и через некоторые промежутки времени либо делают отборы проб жидкости, измеряя концентрации растворенных элементов («выход» ионов из материала), либо рассчитывают весовые потери самого металлического образца. В работах разных авторов приводятся совершенно различные величины (от долей до сотен мг/л) и длительность (от затормаживающегося и после 10–14 дней понижающегося до почти необнаружимого уровня вплоть до постоянного) выхода ионов никеля из микроструктурного никелида титана в окружающую среду (и в клеточных средах, и в солевых растворах) [2 – 3, 53 - 62].

Например, было описано исследование весовых потерь образцов никелида титана (Ti–50,8 ат.%) после механической шлифовки в медицинской консервированной желчи (табл. 1) [54]. Общая потеря в массе после 500 дней выдержки не превысила 0,1%, и было отмечено стабильное коррозионное поведение и пригодность для медицинского применения в абдоминальной хирургии. При обследовании имплантата, выдержанного в ротовой полости в течение 1-6 месяцев, были выявлены явные коррозионные повреждения [63], но во время исследования растворимости в слюне выход никеля из медицинского устройства составил в среднем 13,05 мг/день, что авторы посчитали незначительным [55]. Спустя 30 недель выдержки никелида титана со шлифованной поверхностью концентрация никеля в 0,9% NaCl растворе при 37 °C составила менее 150 мкг/л [3]. В растворе Хенкса (табл. 1) при 37°C начальная скорость коррозии составляла $14,5 \times 10^{-7}$ мг/(см²с) [2]. Даже проволоки после идентичного промышленного производства и отжига в 0,9 масс.% растворе NaCl при 37 °C через 6 месяцев показали различный выход ионов никеля: от 0,03 до 1,8 мг/л [58].

Состав сред для химических испытаний

№	Характеристика	Состав
1	Раствор физиологический Рингера (Ringer's solution) [64]	NaCl (8,6 г/л), KCl (0,33 г/л), CaCl ₂ ·2H ₂ O (0,33 г/л) в билистиллированной воде
2	Раствор Хенкса ((Hank's solution) изотонический буферный солевой/ физиологический раствор)	1) NaCl (8 г/л), KCl (0,4 г/л), NaHCO ₃ (0,35 г/л), KH ₂ PO ₄ (0,06 г/л), Na ₂ HPO ₄ (0,0475 г/л), C ₆ H ₁₂ O ₆ (глюкоза) (1 г/л) [50]
		2) NaCl (8 г/л), NaHCO ₃ (0,35 г/л), Na ₂ HPO ₄ (0,06 г/л), KCl (0,4 г/л), KH ₂ PO ₄ (0,06 г/л), MgCl ₂ ·6H ₂ O (0,1 г/л), CaCl ₂ (0,14 г/л), MgSO ₄ ·7H ₂ O (0,148 г/л), D-глюкоза C ₆ H ₁₂ O ₆ (1 г/л) [132]
3	Моделирующий физраствор (BFS)	1) Na ⁺ (142 мМ), K ⁺ (5 мМ), Mg ²⁺ (1,5 мМ), Ca ²⁺ (2,5 мМ), Cl ⁻ (148,8 мМ), HCO ₃ ⁻ (4,2 мМ), HPO ₄ ²⁻ (1 мМ), SO ₄ ²⁻ (0,5 мМ) [59]
		2) NaCl (7,996 г/л), NaHCO ₃ (0,35 г/л), KCl (0,224 г/л), K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O (0,228 г/л), MgCl ₂ ·6H ₂ O (0,305 г/л), CaCl ₂ (0,278 г/л), Na ₂ SO ₄ (0,071 г/л), (CH ₂ OH) ₃ CNH ₂ (6,057 г/л) [133]
4	Модифицированная искусственная слюна Fusayama [72]	NaCl (0,4 г/л), KCl (0,4 г/л), CaCl ₂ ·2H ₂ O (0,795 г/л), NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O (0,69 г/л), KSCN (0,3 г/л), Na ₂ S·9H ₂ O (0,005 г/л), мочевины (1 г/л) + NaOH до pH 6,25
5	Консервированная желчь [54]	натуральная желчь свиней
6	HEPES (буфер)	N-2-гидроксиэтил-пиперазин-N'-2-этансульфоновая кислота
7	Искусственная плазма [101]	NaCl (6,8 г/л), KCl (0,4 г/л), CaCl ₂ (0,2 г/л), MgSO ₄ (0,1 г/л), NaHCO ₃ (2,2 г/л), Na ₂ HPO ₄ (0,126 г/л), NaH ₂ PO ₄ (0,026 г/л)

Было исследовано взаимное влияние моноцитарных дендритных клеток и литого никелида титана (50,3 ат. % Ti) со шлифованной поверхностью при комнатной температуре в воздушной атмосфере с 5% CO₂ в течение 5 дней [56]. Все образцы сплава были подвергнуты УЗ-очистке и дезинфекции в спирте. Клеточная среда содержала также L-глутамин, 2-меркаптоэтанол (антиоксидант), антибиотики (гентамицин, пенициллин, стрептомицин) и эмбриональную бычью сыворотку. После 2 суток выдержки всех образцов концентрация ионов титана в среде не превысила естественное содержание (0,02 мг/л), ионов никеля - составила около 119 мг/л (естественное содержание в клеточной среде - 0,01 мг/л).

Стабильность пассивной оксидной пленки и коррозионное поведение никелида титана (содержание Ni 55,2 масс.%) проверялись в солевом растворе Рингера (табл.1) после механической шлифовки и электрополировки [64]. Было отмечено, что пассивная пленка была стабильной в пределах интервала температур человеческого тела, а с ростом температуры потенциал питтингообразования уменьшался (коррозионный процесс облегчался). В условиях разомкнутой цепи ЭДС и емкость со временем почти не менялась, что, как предположили авторы, означало стабильность толщины пассивной пленки, хотя было отмечено наличие де- и репассивации. Но оксидная пленка оказалась нестабильной в случае приложения электрических сигналов: при поляризации наблюдалось сильное анодное растворение, приводящее к утончению пассивной пленки. При этом в составе поверхности пассивной пленки все же отмечается небольшое количество никеля [2].

Коррозионная стойкость никелида титана (50,8 ат. % Ni) была оценена в растворе Хенкса (табл. 1) при 37 °С в статических и динамических условиях и после повреждения поверхности для оценки возможности **репассивации** [2, 46, 65 - 67]. Было отмечено, что никелид титана проявлял большую стойкость к разрушению пассивного слоя при приложении динамической нагрузки и лучшую в сравнении с 316L нержавеющей сталью способность к

репассивации. Кроме того установлена большая чувствительность коррозионной стойкости НС к изменению температуры, чем NiTi [68-69].

При исследовании необработанных никелид-титановых проволок через 4 месяца выдержки в солевом растворе было показано, что их Ebd изменился от 200 до 800 мВ (от недостаточно коррозионно-стойкого до безопасного для имплантирования [70]), что авторы отнесли к уменьшению содержания Ni на поверхности [49].

При исследовании **механизма коррозии** никелида титана образцы, содержащие 50,8 ат.% Ni, после механической шлифовки и УЗ очистки погружали в 0,9% NaCl физиологический раствор при 37 °C на срок до 30 недель [3]. СЭМ исследования показали, что после 2-х недель наблюдается начальная питтинговая коррозия, после 5-ти недель переходящая в серьезную, в виде крошечных пор на поверхности, которые после 8-ми недель переходят в большие дыры, окруженные новыми питтинговыми точками. На корродирующей поверхности наблюдалось низкое содержание никеля, что предполагает результатом коррозии выход ионов никеля в раствор, тогда как титан остается на поверхности и реагирует с растворенным кислородом, образуя слой оксида в поврежденной области. Отмечалось, что после 30 недель вся поверхность была покрыта однородной и прочной пленкой вместо множества питтинговых дыр, хотя оставались отдельные крошечные поры. Толщина естественного оксидного слоя на механически шлифованных образцах составляла 4 нм, после погружения на 12 и 30 недель — около 31 и 40 нм, соответственно. Скорость роста слоя со временем уменьшалась, то есть и коррозия затормаживалась, т.к. оксидная пленка выступала в роли защитного барьера. Поверхностный слой состоял только из оксидов TiO₂, Ti₂O₃ и TiO (Ti⁺² и Ti⁺³ встречались из-за незначительного окисления при низкой температуре), глубже появлялся пик Ti⁰, отвечающий фазе NiTi, который постепенно становился доминирующим. Присутствие никеля на корродирующей поверхности не было отмечено. Концентрация никеля в

растворе со временем возрастала, при этом наклон концентрационной кривой увеличивался после 5 недель погружения и снова уменьшался после 8 (рис. 2): на раннем периоде ионы никеля выделялись в раствор постепенно, после образования питтинговых пор выход никеля возрастал, но со временем оксидный слой запечатывал поры, уменьшая скорость коррозии.

Между поверхностным оксидным слоем и объемом сплава был обнаружен подповерхностный слой Ni_3Ti и скопления чистого никеля в виде частиц размером 10 - 100 нм, увеличивавшихся ближе к слою Ni_3Ti [58, 71]. Отмечалось, что к их формированию приводит образование толстого слоя оксида TiO_2 . Атомы никеля высвобождаются из межатомной связи $Ni-Ti$ почти при комнатной температуре, потому что тонкий слой оксида титана спонтанно формируется на поверхности никелида титана. Эти атомы никеля являются дефектами кристаллической решетки, междоузельными атомами в структуре поверхностного оксида. Кроме того из-за недостатка атомов кислорода, оксид в основном является нестехиометрическим. Места недостающих атомов кислорода представляют структурные вакансии, которые могут быть использованы никелем, чтобы диффундировать через оксидный слой даже при низкой температуре (и внутрь материала, и наружу). Меньший размер атомов никеля по сравнению с титаном и кислородом также способствует диффузии. Таким образом, никель может выделяться в раствор как с поверхности, так и из подповерхностных отложений.

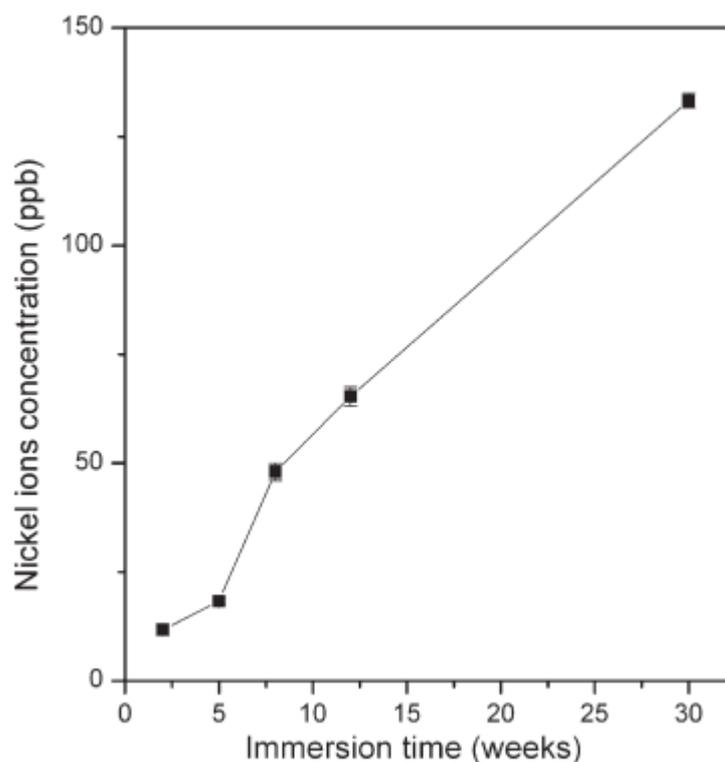


Рис. 2. Кинетическая зависимость выхода ионов никеля из никелида титана, приготовленного в лабораторных условиях, после механической шлифовки [3]

Также отмечается, что после погружения в растворы, моделирующие плазму и слюну, возможно формирование кальций-фосфатного покрытия, как и при непосредственном помещении в живой организм [1 - 2, 63]. Предполагается, что образование подобной пленки в биосредах должно обеспечивать высокую коррозионную стойкость и биосовместимость сплава.

Было проведено исследование коррозионной стойкости в искусственной слюне (табл. 1) при 37°C четырех коммерческих NiTi проволок, предназначенных для изготовления ортодонтических имплантатов, различного производства (в состоянии после поставки), содержащих: 57% Ni (образцы 1 и 2), 57% Ni – 1% Fe (3) и 56% Ni (4) [47, 62, 72]. Слюна с pH 6,25 была предварительно деаэрирована. Пассивный поверхностный слой всех тестируемых образцов был одинаков и состоял в основном из TiO₂ с небольшим содержанием NiO. Однако отличия среди проволок различного

производства наблюдались: в коррозионном сопротивлении 4 ($1,02 \times 10^5$) > 2 ($9,12 \times 10^4$) > 1 ($6,26 \times 10^4$) > 3 ($4,55 \times 10^4$ Ом см²); в шероховатости поверхности 4 > 2 > 3 > 1; в наличии у образцов 2, 3 и 4 изначальных дефектов; в образовании после погружения в раствор у образцов 1, 2 и 4 участков CaP-покрытия наравне с равномерной поверхностной коррозией, тогда как у 3 наблюдались отдельные питтинги; в значительно худших электрохимических показателях коррозии и способности к репассивации у образца 3 по сравнению с остальными, проявляющими подобие; в наибольшем выходе ионов из проволоки 1. Поэтому образцы 4 и 2 были признаны наиболее коррозионно-стойкими. Был сделан вывод, что важное влияние на коррозионное сопротивление проволок оказывает **процесс производства** (возможно, остаточное поверхностное напряжение во время него).

Целью другой работы было определить причину выхода никеля из 3 никелид-титановых проволок с естественными поверхностными оксидами, формируемыми в процессе производства в течение многочисленных циклов протяжки, за которыми следовал отжиг на воздухе при температуре немного выше 700 °С: 1 и 2 были получены с помощью форм из синтетического поликристаллического алмаза, 3 - природного монокристаллического [58]. Проволоки были подвержены УЗ-очистке в спирте и деионизованной воде. Все они показали продолжительный выход ионов никеля, не прекратившийся за 6 месяцев, после которых концентрация никеля в растворе составляла: около 1,8, 0,027 и 0,03 мг/л в случае проволоки 1, 2 и 3, соответственно. При этом проволоки 2 и 3 обладали однородной поверхностью с продольными полосами из-за протяжки, проволока 1 - неоднородной, внешний слой был поцарапан в направлении, перпендикулярном направлению протяжки, или полностью потерян, что говорило о высоком поверхностном напряжении. Согласно структурным исследованиям атомарное соотношение Ti/Ni на поверхности проволок 2 и 3 составляло около 11-12, проволоки 1 - 0,6 (Ni являлся преобладающим элементом). Содержание Ni по глубине

поверхностных слоев в проволоках 2 и 3 увеличивалось постепенно почти с 0, в проволоке 1 было высоким с самого начала (13 вес.%, в т.ч. частицы чистого никеля накапливались у самой поверхности). На поверхности всех трех типов проволок концентрация примесей не превышала 3 ат. %, но на образцах 2 и 3 дополнительно обнаруживались токсичные молибден ($\text{Mo} < 1\%$) и таллий ($\text{Tl} < 0,5\%$), которые могли быть в составе смазок, используемых для протяжки, что недопустимо. На глубине 30 нм начинался подповерхностный слой Ni_3Ti толщиной 70 нм, на глубине 20 нм начинали встречаться включения металлического Ni. На поверхности проволок 2 и 3 кислород был связан с титаном, проволоки 1 — в значительной степени с никелем. Основным оксидом титана на поверхности проволок 1 и 2 — TiO_2 , ближе к слою Ni_3Ti в образцах 2 основную фазу представлял TiO , в поверхностных слоях проволоки 3 оба оксида были перемешаны. Самый толстый оксидный слой наблюдался у проволоки 1 (глубина варьировалась от 80 до 720 нм), средний — 2 (120 - 300 нм), самый тонкий — 3 (36 - 72 нм). Таким образом, очень большой выход ионов никеля из проволок 1 по сравнению с образцами 2 и 3 объяснялся большей концентрацией Ni на поверхности и ее повреждениями; большее растворение проволоки 3 по сравнению с 2 объяснялось более тонким оксидным слоем. Однако причины различия поверхностей не были выяснены.

При анодной поляризации образцов никелида титана в серной кислоте (5 н) было обнаружено 2 пика, соответствующих активному растворению из сплава титана (-50 мВ) и никеля (200-250 мВ) [73]; длительная выдержка в области активного пика каждого металла способствовала его **селективному растворению**, но если поляризация была короткой (области преимущественного растворения компонентов проскакивались быстро), в поверхностных слоях всегда присутствовал никель. В нейтральном Na_2SO_4 (pH = 5,6) и в подкисленном $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (pH = 2) растворах при комнатной температуре никелид титана самопассивировался, в горячем (70-90 °С) подкисленном растворе вел себя как в кислоте. Отмечено, что селективное

растворение титана было возможно только в кислых средах, а никеля — и в нейтральных. После его вытравливания происходило заживление поврежденной поверхности и образование слоя оксида титана.

Оценка устойчивости никелида титана к питтингообразованию (точечной коррозии) проводилась в сульфатных растворах с добавкой в качестве активатора хлорид-иона [74]. В кислых растворах $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 1,5$) с концентрацией NaCl до 0,1н никелид титана самопроизвольно пассивировался, питтинг не обнаруживался; увеличение концентрации ионов хлора приводило к пробоям пассивной пленки и питтингообразованию, потенциал пробоя снижался; с увеличением номера цикла испытаний в гальванодинамическом исследовании потенциал возрастал, но увеличение было тем меньше, чем больше было содержание хлорида в растворе. В нейтральном Na_2SO_4 пробой пассивной пленки наблюдался при меньших содержаниях хлорида, т.к. в подкисленном, предполагается, идет общее подтравливание поверхности. В щелочных растворах $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ ($\text{pH} = 11$) до 0,2н NaCl никелид титана был устойчив к питтингообразованию, при 0,3н пробой наступал в 25% случаев, 0,5н - 50%, 1н — 100%, а потенциал меньше зависел от концентрации хлорида; при любом содержании ионов хлора наблюдалось полное заживление питтинга при снятии последующих циклических кривых. Потенциалы пробоя **в щелочной среде** были на 100 мВ выше, чем **в кислой**, где он был на 100-200 мВ выше, чем **в нейтральной**. Отмечено, что никелид титана питтингует при наличии соответствующей концентрации хлорида во всем диапазоне pH, а соотношение концентрации $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ менее существенно, чем кислотность. Для выявления возможного влияния ионов никеля на потенциал пробоя в раствор 0,3н NaCl ввели 0,01н NiSO_4 , потенциал питтингообразования не менялся.

Было также исследовано **гальваническое поведение** никелида титана при контакте с другими металлами — платиной (Pt), танталом (Ta), титаном (Ti), сплавами платина-иридий (1) и золото-палладий (2), 316L нержавеющей

сталью (3) [65, 75]. Было показано, что контакт с Pt, 1 и 2 увеличивает скорость коррозии никелида титана на 1-2 порядка, тогда как соединение с Zr, Ta и Ti на коррозию не влияет, но результаты были получены при соотношении площади соприкосновения катод-анод 1:1, а при изменении этого соотношения коррозионная стойкость может уменьшиться.

Таким образом, в ходе коррозионных испытаний большинство исследователей приходят к выводу об удовлетворительной стойкости никелида титана как медицинского материала, но отдельные работы содержат противоположные результаты. Выход ионов никеля во всех работах не сводится полностью к нулю, концентрация металлов в растворе сильно варьируется при сравнении исследований разных авторов. Общим является наблюдение о влиянии состояния поверхности на стойкость к растворению никелида титана: чем меньше повреждений и загрязнений в оксидном поверхностном слое, тем устойчивее материал к коррозии.

1.3 Биологическая совместимость *in vivo* и *in vitro*

Учитывая высокое содержание никеля и на поверхности, и в объеме сплава, вероятность его выделения из материала в результате коррозии и при этом токсичность, важно изучить возможные отрицательные воздействия никелида титана на организм.

Биологический метод исследований заключается в определении степени разрушения материала и одновременно его влияния на биологические, физиологические свойства живых клеток или тканей, в среду которых его помещают, либо всего организма в целом. Он в свою очередь делится на исследования *in vivo*, то есть при непосредственном помещении образцов материала в живой организм, и *in vitro* - «в пробирке».

Многие сплавы, которые содержат высокое количество никеля, такие как MP35N (сплав кобальта с 35 масс. % Ni) или нержавеющей сталь из 300

ряда (≈ 10 масс.% Ni) показывают хорошую биологическую совместимость, и долго использовались как имплантаты в ортодонтической, ортопедической, и сердечно-сосудистой практике [76]. У пациентов с ортодонтическими изделиями из никелида титана за период в 5 месяцев было измерено содержание Ni в их крови, и результаты не показали существенного его увеличения в течение исследования [77]. В сравнительном исследовании *in vitro* никелида титана и 316L нержавеющей стали в средах клеточных культур фибробласта (клетки соединительной ткани) и остеобласта (молодые клетки костной ткани, синтезирующие компоненты межклеточного вещества), из никелида титана было выделено большее количество никеля, но не достигло ядовитых величин и на быстрое увеличение или рост клеток около поверхности внедрения не повлияло [57].

Были проведены исследования сплавов на основе NiTi (ТН-10, ТН-20, ТН-ХЭ) на устойчивость к дезинфекции, стерилизации, воздействию соляного (морского) тумана, грибоустойчивость, токсикологические и канцерогенные исследования [1]: 1) кипячение в дистиллированной воде в течение 30 мин и 2) выдержка в ней в течение 60 суток при 37 °С; обработка 3) водяным насыщенным паром под избыточным давлением 50–200 кПа при ~ 110 °С в течение 25 мин и 4) сухим горячим воздухом при ~ 120 °С в течение 50 мин; выдержка при 37 °С 5) в 2%-м растворе NaHCO₃ в течение 90 суток, 6) в 10%-м растворе NaCl в течение 10 суток, 7) в 2%-м растворе лимонной кислоты в течение 90 суток, 8) в 3%-м растворе молочной кислоты в течение 90 суток, 9) в 3%-м растворе HCl в течение 10 суток и 10) в 5%-м растворе NaOH в течение 10 суток; 11) обработка в тройном растворе формалина при $T > 18$ °С в течение 50 мин; 12) обработка в 6%-м растворе перекиси водорода при $T > 18$ °С в течение 6 ч; 13) выдержка в течение 28 суток в среде с относительной влажностью $95 \pm 3\%$ при температуре 29 °С; 14) изучение реакции биологических тканей белых крыс на имплантацию стерилизованных плоских (на первом этапе) и цилиндрических образцов (штифтов),

контрольной группой служили другие белые крысы, которым в аналогичных условиях вживляли образцы тестированного стекла или стали таких же размеров, как и образцы сплава. В результате испытаний было показано, что сплавы на основе NiTi соответствуют медико–техническим требованиям, устойчивы к дезинфекции, стерилизации. Изменений на поверхности образцов сплавов не обнаружено. При этом не выявлено существенного отличия состояния систем и органов опытных и контрольных животных. Не наблюдалось в сроки до одного года тенденции к токсическим реакциям и канцерогенного воздействия. Были сделаны выводы, что изученные образцы отвечают требованиям, предъявляемым к изделиям медицинского назначения, имеющим контакт с тканями организма.

При клинических исследованиях костно-черепных краниофиксаторов из никелида титана было отмечено, что воспалительных и гнойно-септических осложнений также не наблюдали [78]. При этом, тогда как на рентгенограмме легко можно было отследить положение имплантата, отмечается, что никелид титана не искажает магнитно-резонансный эффект при выполнении МРТ.

Были проведены исследования на собаках тканевых имплантатов из сверхэластичной никелид-титановой нити, предназначенных для замещения пострезекционных дефектов перикарда, диафрагмы и грудной стенки [79]. Нить толщиной 60 мкм представляла собой композитный материал, включающий сердцевину из наноструктурного монолитного никелида титана и пористый поверхностный слой (5—7 мкм) оксида титана, обладающий капиллярными свойствами. Было отмечено, что поры нити заполнялись тканевой жидкостью сразу после имплантации, наблюдалась усиливающаяся со временем адгезия тканей с изделием. Было установлено, что образование соединительной ткани начиналось на поверхности нитей и в местах их переплетений. В прилежащих мышцах и внутренних органах воспалительных реакций обнаружено не было. Большинство животных на 3-и сутки после операции становились активными, а на 7-е почти не отличались поведением от

непрооперированных, почти вся поверхность имплантата была покрыта нежной рыхлой тканью; на 14-е сутки наружная и внутренняя поверхность имплантата была полностью укрыта вновь образованной тканью с большим количеством клеточных элементов, определялись новообразованные сосуды капиллярного типа и коллагеновые волокна; на 30-е сутки коллагеновые волокна приобретали характерную направленность вдоль никелид-титановой нити и формировали своеобразную структурную решетку, плотно оплетали нити, происходило полное анатомо-физиологическое восстановление области.

При исследовании на собаках стента-дилататора из никелида титана ТН-10 в просвете артериального сосуда не было выявлено тромбообразования, гиперпролиферативной реакции неоинтимы (фиброзная оболочка, образующаяся на внутренней поверхности сосудистого протеза в результате перерождения прорастающего в него эндотелия), рубцовой деформации сосуда, миграции и дислокации стентов, воспалительной реакции аорты [80]. Через 3 мес. неоинтима тонким слоем покрывала всю внутреннюю поверхность стента, повторяя рельеф пор и имея прочную связь с ними; к концу 4-го мес. отмечалось заполнение неоинтимой пор стента, конструкция была плотно спаяна с аортой; через 6 мес. наступала полная эндотелизация стента с формированием однородной новообразованной оболочки, окутывающей весь стент, адгезия неоинтимы к стенту была выраженной, связь стента с аортой - прочной. Обнаруживалось небольшое количество коллагеновых и эластических волокон, повторявших структуру поверхности стента.

Такое же поведение было описано при проведении на собаках пластики дефекта магистральных вен пористой пластиной из никелида титана при их механических повреждениях: через 1,5 месяца после операции ткань прорастала в поры имплантата, через 3 месяца ткань в порах имплантата была хорошо сформирована и по структурному рисунку соответствовала зрелой ткани, полное развитие неоинтимы получила к 6 месяцам от момента операции

[81]. Также отмечено отсутствие воспалительной реакции вокруг пластины.

Многими другими авторами также отмечается хорошая биосовместимость материала и в пористом, и литом состояниях, особенно в качестве костных имплантатов [46, 82-88].

В других работах, однако, отмечается токсичность никелида титана. При использовании NiTi ортодонтических изделий *in vivo* было выявлено несколько случаев серьезных воспалительных реакций, приведших к дерматиту и повреждениям ротовой полости [89-91]. Во время применения в ортопедии было выявлено токсическое воздействие на остеобласты [92]. При исследовании взаимного влияния моноцитарных дендритных клеток и никелида титана (50,3 % Ti) [56] было отмечено, что литой никелид титана проявил высокую цитотоксичность, культивируемые в его присутствии клетки были мертвыми (возможная причина гибели – и выделенные в среду ионы никеля, и высокое его содержание на поверхности). На клетки гладких мышц продукты коррозии NiTi оказывали токсическое воздействие, причем вредной была концентрация никеля в среде от 9 мг/л [93].

При исследовании *in vitro* пористого никелида титана, полученного методом послойного селективного лазерного спекания, в среде мультипотентных мезенхимных стромальных клеток (ММСК) было показано, что материал не обладает токсическим или иным повреждающим действием, однако снижает пролиферативную активность ММСК и их способность к миграции [94].

Таким образом, существует некоторая вероятность отрицательного воздействия никелида титана на организм, а также коррозионного разрушения материала, что означает нарушение функционирования изделия в результате его повреждения. Поэтому важное значение имеет поиск путей увеличения коррозионной стойкости и улучшения биосовместимости материала, в связи с чем проводятся интенсивные исследования.

1.4 Методы изменения эксплуатационных свойств никелида титана

Из предыдущих глав видно, что тогда как механические свойства никелида титана практически не нуждаются в улучшении, а требуют лишь строгого контроля, его коррозионную стойкость и биосовместимость необходимо повышать. На последние влияют: **производственные стадии**, определяющие состав, структуру и пористость, а также состояние поверхности; **термическая обработка** материала (отжиг, закалка), которая требуется для стабилизации необходимых механических свойств и придания заданной эксплуатационной формы изделию; **обработка внешней поверхности материала**, направленная на удаление загрязнений и поверхностных дефектов, уменьшение поверхности контакта и т.д. или обеспечивающая образование (или утолщение) естественного защитного оксидного слоя; **создание новых защитных** (и обладающих высокой биосовместимостью) покрытий и поверхностных слоев.

1.4.1 Легирование, пористость и наноструктурирование

Отмечается, что наилучшей коррозионной стойкостью, близкой к высокой стойкости титана, обладают сплавы, составы которых соответствуют области гомогенности соединения TiNi; легирование некоторыми элементами (Ni, Si, Fe, Mn, Al) обычно приводит к незначительному снижению коррозионной стойкости, молибденом - нет [1].

Пористость не изменяет коррозионную стойкость [1], а наноструктурирование неоднозначно влияет на нее в различных средах [95]. Было проведено сравнительное исследование электрохимических свойств сплавов никелид титана, содержащих 49,83 ат.% Ni (образец 1) и 50,6 ат.% Ni (образец 2), в крупнозернистом (КЗ) и ультрамелкозернистом (УМЗ, полученный методом равноканального углового прессования) состояниях. Образец 1 находился при комнатной температуре в мартенситном состоянии,

сплав 2 - аустенитном. Все исследования проводились при температуре 25 °С в растворах соляной и серной кислот и NaCl разной концентрации. Размер зерна КЗ сплавов составлял 80 мкм, УМЗ - 10 нм. Границы зерен в УМЗ материалах отличались высокой плотностью дислокаций, преобладающим элементом поверхности был титан. Было показано, что коррозионная стойкость никелида титана в УМЗ состоянии (для обоих сплавов) по сравнению с КЗ значительно снижалась в HCl из-за увеличения протяженности границ и количества дефектов структуры, но в растворе соли и H₂SO₄ сплав в УМЗ состоянии был более пассивен (значит, коррозионностоек), чем КЗ: в пассивирующих средах вследствие блокировки активных центров (дислокаций) молекулами воды образуются плотные поверхностные слои. Аустенит был более стоек к коррозии, чем мартенсит, так как обладал меньшим количеством дефектов.

1.4.2 Термическая обработка

Термическая обработка при температуре от 300 до 1000 °С оказывает отрицательное воздействие на коррозионную стойкость, приводя к образованию толстого и неоднородного поверхностного слоя, состоящего из смеси оксидов Ni и Ti, способствующего диффузии никеля в окружающую среду и крайне нестойкого в условиях приложения нагрузок, что указывает на необходимость дополнительной обработки [50, 54, 71, 96 - 99].

Была проведена оценка влияния термической обработки на воздухе при температуре от 400 до 1000 °С (шаг 100 °С) продолжительностью 3, 10, 30, 100 и 300 мин на коррозионное поведение никелида титана (50,8 ат.% Ni) после первоначального отжига, шлифовки и электрополировки [54, 71] в деаэрированном растворе Хенкса с pH ~ 7,4 при 37 °С в статических и динамических условиях. Потенциал пробоя (E_{bd}) был около 1000 мВ (высокая коррозионная стойкость) при толщине поверхностного оксидного слоя до ~ 0,05 мкм, резко падал примерно до -100 мВ при ее увеличении и держался низким до 10 мкм за счет дефектов в слое; при большей толщине оксид

образовывал непроницаемый защитный барьер, увеличивая E_{bd} снова до ~ 1000 мВ. Растяжение на 3 % привело к серьезным трещинам в защитном слое, открыв доступ к обогащенным никелем фазам и значительно уменьшив E_{bd} , тогда как такая деформация является естественной при эксплуатации имплантатов. Толщины поверхностного оксидного слоя (где содержание никеля падало от максимума до 0) составляли 11 и 20 нм после электрополировки и окисления при 400 °С в течение 3 мин, соответственно. После 30 мин при 400 °С толщина составила ~ 40 нм, а под оксидным слоем обнаружилась зона, богатая никелем с содержанием кислорода около 20 ат.% толщиной ~ 20 нм; у других образцов эта зона утолщалась. Также под и во внешнем слое были обнаружены пустоты и поры. Между объемным NiTi и поверхностным TiO₂ был обнаружен слой Ni₃Ti, который по мере удаления от NiTi переходил в Ni₄Ti и скопления чистого никеля. Как уже отмечалось, эти слои появляются за счет взаимодействия титана с кислородом. С увеличением времени и температуры термической обработки толщина слоев сильно возрастала (до 300 мкм, табл. 2), причем при 1000 °С после 3 мин обработки толщина Ni₃Ti примерно равнялась толщине оксида, но после 30 мин никельсодержащая фаза была распределена уже в оксидном слое, и чем больше было время, тем больше он содержал включений чистого никеля. Было отмечено, что тонкие оксидные слои предпочтительнее, т.к. проявляют много большую гибкость и могут подстраиваться под нагрузки, прилагаемые к материалу, и после термической обработки необходимо удалить толстый оксидный слой и пассивировать поверхность.

Толщины поверхностных слоев после термической обработки [71]

Температура, °C	Время, мин									
	3		10		30		100		300	
	Толщина слоев, мкм									
	TiO ₂	Ni ₃ Ti	TiO ₂	Ni ₃ Ti	TiO ₂	Ni ₃ Ti	TiO ₂	Ni ₃ Ti	TiO ₂	Ni ₃ Ti
900	4,7	2,5	6,25	3,1	7,8	4,7	15,6	7,8	25	12,5
1000	6,25	6,25	-	-	50		-	-	300	

Также при исследовании NiTi после термической обработки на воздухе при 450 °C было указано, что она приводит к образованию двойного поверхностного слоя TiO₂: пористого внешнего с вкраплениями Ni и сплошного внутреннего без примесей, служащего защитным барьером [99, 100]. Отжиг при 600 °C на воздухе способствовал уплотнению оксидного слоя [101].

1.4.3 Обработка внешней поверхности

Механическая обработка поверхности не удаляет с нее никель, значительно меньше влияя на коррозионную стойкость и биосовместимость материала [50, 61, 96, 98, 100, 102]. Для улучшения «природного» защитного оксидного слоя никелида титана используются химическая пассивация, анодирование, лазерное окисление, окисление в кипящей воде, автоклаве или при низком давлении и высокой температуре, электрополировка и т.д., способствующие образованию однородного поверхностного слоя оксида титана, с минимальным содержанием никеля, толщиной до нескольких сотен нм [2, 50 – 52, 58, 59, 61, 71, 75, 96 – 99, 100 – 101, 103 – 119].

Так после поляризации образцов никелида титана при 0В и 70 °C в течение 4 ч в нейтральном или подкисленном растворах их 18-дневная выдержка в 0,9% растворе NaCl не привела к выделению ионов никеля [75]. Было отмечено, что после 2 часов коррозии в кипящих растворах на

поверхности образуется слой оксида титана: толщиной 150 нм в нейтральном растворе (среднее содержание Ni на поверхности меньше, чем в исходном сплаве, но он присутствует в виде отдельных чисто металлических включений) и 80 нм в кислом (никеля больше или также как в сплаве). После исследования проволоки с необработанной поверхностью были отмечены сложности в повторной пассивации поврежденной области, а поврежденная поверхность обработанных смесью $1\text{HF}+4\text{HNO}_3+5\text{H}_2\text{O}$ образцов после 3% растяжения и без него легко репассивировалась [58].

Образцы никелида титана (содержащие 55% вес. Ni), MP35N (сплав на основе кобальта с 35% вес. Ni) и 316L нержавеющей стали (11 % вес. Ni) после механической шлифовки (1) и электрохимической полировки поверхности (2) выдерживали в физиологическом растворе Хенкса (табл. 1) с клеточными культурами в смешано-газовой окружающей среде (20,9% O_2 , 5,0% CO_2 и воздух) при 37°C до 7 дней [71]. Было найдено, что образцы 1 растворялись сильнее, чем 2, но выход Ni из всех образцов уменьшался со временем. Выход из NiTi-1 первоначально был самым высоким (через 1 ч ~159 мкг/л, тогда как из NiTi-2 — около 37 мкг/л), но после 24 ч концентрация ионов составила < 0,1 мкг/л в растворах со всеми образцами кроме MP35N-1 (~4 мкг/л). Выход ионов Ni из образцов 316L-1 был низок изначально и не улучшался из-за пассивирующей обработки. Отмечается, что электрополировка сильно влияет на гомогенность, толщину, топографию и химический состав поверхности, образуя преимущественно слой TiO_2 [2, 101].

При обработке перекисью водорода по Фентону отмечается образование аморфного TiO_2 при отсутствии богатого никелем подслоя, что повышает коррозионную стойкость и понижает выход Ni, а последующее кипячение приводит к кристаллизации поверхности, выщелачиванию никеля, дальнейшему повышению коррозионной стойкости, понижению тромбосопротивления (адгезии с кровяными клетками, способствующей тромбообразованию в сосудах); новая поверхность обладает высокой

стабильностью и не влияет на проявление никелидом титана ЭПФ [115]. Окисление H_2O_2 при одновременном нагреве также приводит к повышению биосовместимости за счет формирования стойкого TiO_2 [114].

Было исследовано влияние электрополировки, пассивации и термической обработки на коррозионное поведение стентов из никелида титана (50,8 ат.% Ni) [50 – 52]. Для сравнения использовались необработанные образцы (1); перед электрополировкой до зеркальной поверхности (2) стенты отшлифовали для механического удаления исходных оксидов и подвергли химической полировке; часть из них выдержали в течение нескольких минут на воздухе при 450 °С (3), что привело к образованию светло-желтого оксидного слоя; часть - при 500 °С в нитрит/нитратной соляной ванне (4) до получения темно-голубого оксида; а часть пассивировали в 10% растворе азотной кислоты при комнатной температуре (образцы 5); визуально поверхности 2 и 5 были похожи. Испытания проводили в деаэрированном физиологическом растворе Хенкса, буферизованном раствором HEPES (табл. 1) до pH ~7,4. Потенциал питтингообразования у образцов 1-5 составил около 125, 800, 225, 425 и 825 мВ, соответственно, т.е. отличной коррозионной стойкостью обладали образцы после электрополировки и химической пассивации, а дополнительная термическая обработка ее ухудшала. Образцы 1 обладали пористой неравномерной поверхностью, все виды обработки делали ее более однородной (лучше всего поверхности 2 и 5), но не до конца. На всех поверхностях были обнаружены С (загрязнения органическими веществами), О и Ti, на всех кроме 3 - немного Ni. Титан на поверхности 2 и 5 находился в виде Ti^0 , Ti_2O_3 , TiO_2 , на поверхности 3 и 4 - TiO_2 . Никель был представлен NiO и Ni_2O_3 , наибольшее его количество было на поверхности 4. Различий в глубине поверхностных слоев до и после коррозионных испытаний найдено не было. Толщина оксидного слоя необработанных образцов составляла около 1 мкм, образцов 2, 5, 3 и 4 - около 3, 5, 40 и 100 нм, соответственно. Соотношение Ni/Ti уменьшалось (то есть никель вытравился) после

коррозионных испытаний ~ в 2 раза на всех поверхностях, кроме 4, где оно возросло почти в 3 раза, предположительно, за счет диффузии никеля на поверхность, что может означать наличие дефектов в поверхностном оксидном слое. Было отмечено, что однородная и гладкая поверхность (а не толщина оксидного слоя) являлась главной причиной улучшения коррозионной стойкости - оптимальные результаты были получены в случае тонкого поверхностного слоя оксида титана (TiO_2), сформированного пассивирующей обработкой.

Было проведено сравнительное исследование коррозионного поведения никелида титана (55,91 вес.% Ni, Ак ~0 °С) в различном состоянии в среде человеческих мононуклеарных лимфоцитов с глутамином, гентамицином, эмбриональной бычьей сывороткой и конканавалином А (ConA, Т-клеточный митоген) при 37 °С в атмосфере 5% CO_2 в течение 72 ч [98]. Были использованы образцы 8-ми видов: 1 - механически шлифованные, 2 - протравленные в смеси $1\text{HF}+4\text{HNO}_3+5\text{H}_2\text{O}$, 3 - «2» + кипячение в воде в течение 30 минут, 4 - «3» + термическая обработка при 500 °С в течение 15 мин. на воздухе, 5 — электрополировка при комнатной температуре и 6 — электрополировка при -45 °С, а также 7 - «5» + кипячение в воде. Кроме того было отмечено, что процедуры стерилизации, применяемые к никелид-титановым изделиям, также могут оказывать влияние, например, авторы предположили, что этиленоксид может химически реагировать с элементами на поверхности и таким образом изменять ее. Поэтому образцы «8» - это никелид титана после обработки химическим травлением и кипячением, подвергнутые EtO-стерилизации при 55 °С. Остальные образцы были подвергнуты УФ-стерилизации, т.к. было отмечено, что она не применяет нагрев, влажность и не является токсичной, поэтому может быть более подходящей обработкой.

Наименьшее содержание Ni и соотношение Ti/Ni наблюдались на поверхности образцов 4 и 8, наоборот – на поверхности 2 (табл. 3). Никель

находился только в окисленном состоянии (Ni_2O_3 или гидроксид) на поверхности образцов 4, только в связанном виде — на поверхности 8, и лишь частично на остальных (в т.ч. в элементарном состоянии); титан на всех поверхностях был только в виде TiO_2 . Толщина оксидного слоя составляла 1,5 - 1,8 нм в случае образцов 2 - 3 и 5 - 7; 2 - 4 нм у образцов 1; 2,1 и 62 нм - у 8 и 4, соответственно. У образцов 3 и 7 слой более равномерный. После электрополировки поверхность была более гладкой, после шлифовки - неоднородной, с дефектами кристаллической решетки из-за пластической деформации. Авторы отметили, что, хотя за короткое время, необходимое для стерилизации, УФ не влияет на состав поверхности, выдержка в течение 12 ч приводит к увеличению толщины оксидного слоя ~ на 0,5 нм. После EtO-стерилизации на поверхности никелида титана появились черные пятна (после конденсации водяного пара или состоящие из углерода) и равномерное покрытие органической природы; никель был отмечен в виде $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_x\text{H}_2\text{O}$. Авторы пришли к выводу, что данная обработка сильно влияет на состав поверхности.

Таблица 3

Содержание никеля на поверхности никелид титанаа после различных видов обработки [100]

Вид (№) обработки	1	2	3	4	5	6	7	8
Содержание никеля на поверхности, ат.%	1,4	6,7	2,2	0,9	3,3	1,9	1,5	0,7
Соотношение Ti/Ni	4	2	7	24	9	4	10	23

Концентрация растворенного никеля за вычетом естественного фона, содержащегося в среде изначально (61 нг/мл), в случае образцов 1, 2 и 4 - 6 составила: 6, 11, 1, 6 и 7 нг/мл, соответственно; в остальных случаях растворение не было отмечено. Предполагается, что стационарные условия испытаний способствовали образованию органического слоя, уменьшающего выход ионов в раствор. Отмечено, что водяные капли на поверхности

никелида титана после конденсации пара способствуют накоплению свободных атомов никеля и провоцируют электрохимическую коррозию, поэтому использование паровой стерилизации нежелательно.

Изменения биологической среды или металлической поверхности не было отмечено. Никелид титана после электрополировки и кипячения больше напоминал титан за счет схожего поверхностного слоя. Проплиферация лимфоцитов, культивируемых с Ti или NiTi, была значительно больше, чем без металлических образцов; химическое травление и стерилизация этиленоксидом также повышали ее по сравнению с другими обработками поверхности, хотя общим для них являлось лишь наличие на поверхности токсичных веществ (никеля и остатков этиленоксида). Наноконцентрации выделенного никелидом титана Ni вызывали значительное увеличение (15 - 32 %) пролиферативного ответа лимфоцитов, активированных ConA, стимулируя устойчивую иммунную реакцию, что, по мнению авторов, в данном случае являлось положительным фактором.

Влияние стерилизации на химический состав поверхности и повышение коррозионной стойкости отмечается и другими авторами [100, 116]. При этом сухой нагрев вызывает повышение шероховатости; он наравне с автоклавированием и EtO-стерилизацией повышает толщину оксидного слоя и содержание в нем никеля; плазменная обработка влияет меньше всего.

В другой работе были исследованы образцы никелида титана (49,5 ат.% Ni) после [59]: 1) автоклавирования (Ав) при 121 °С в течение 30 мин и 2) окислительной обработки в кипящей воде в течение 30 мин после травления водным раствором HF и HNO₃ в течение 10 мин (KB1), 3) окисления в кипящей воде (KB2) без предварительного химического травления, 4) электрополировки (Э) в смеси ледяной уксусной (C₂H₄O₂) и перхлористой (HClO₄) кислот, 5) термического окисления (ТО) при 400 °С под давлением 3x10⁻² мБар (~3 Па) в течение 2,5 ч. Все образцы были предварительно подвержены термической обработке для стабилизации механических свойств

при 500 °С, шлифовке и УЗ очистке поверхности (МП). Необработанные, ТО и подвергнутые ТО+КВ образцы выдерживали в стандартном солевом растворе, имитирующем плазму крови (табл. 1), с pH=7,4 при 37 °С в течение 30 дней, измеряя выход ионов. Во всех случаях наиболее активно растворение шло в первые часы, потом замедлялось и на пятый день стало стремиться к нулю. ТО уменьшало выход никеля на 73% по сравнению с необработанным никелидом титана в течение первых часов, затем в среднем на 50%. Последующее проведение кипячения после 24 ч почти сводило коррозию к нулю. Общий выход ионов никеля за 1 месяц составил около 0,29, 0,13 и 0,04 мкг/мл в случае необработанных, ТО и ТО+КВ образцов, соответственно. Положительное влияние кипячения авторы объясняли выщелачиванием Ni, оставшегося на поверхности после ТО. Было отмечено, что ТО практически не меняет температуры фазовых переходов. При этом согласно рентгеновским анализам на поверхности МП образцов были обнаружены Ti^0 , Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} и Ni^0 , Ав образцов - Ni^{2+} , Ni^{3+} и Ti^{3+} , тогда как на Э и ТО поверхности состояние никеля не было ясно из-за очень низкого содержания, но отмечалось наличие TiO_2 . Толщина оксидного слоя ТО образцов составила около 65 нм, остальных — менее 25 нм.

При исследовании образцов никелида титана (Ni 55,8 масс %) после термической обработки (1), механической шлифовки (2), электрополировки (3) и ее же в сочетании с химической пассивацией (4) в растворе Хенкса было показано, что поверхностная шероховатость образцов возрастает в ряду $4 < 3 < 1 < 2$, наибольший выход никеля в раствор наблюдается у образцов 1, наиболее стойкими были образцы 4, а толщина оксидного слоя возрастала в ряду $4 < 3 < 2 < 1$ [96].

Однако после всех данных видов обработки отмечаются и случаи понижения коррозионной стойкости в условиях циклических термических и механических воздействий [64, 102, 106]. Одни авторы отмечают, что автоклавирование повышает пролиферацию Т-клеток на поверхности

никелида титана [103], другие указывают на худшее развитие костной ткани при контакте с материалом по сравнению с Ti_6Al_4V и нержавеющей сталью [92, 104]. Сообщается, что улучшающая коррозионную стойкость электрополировка однако подавляет рост фибропластов, вероятно из-за гидрофобного характера поверхностей [105], а также влияет на механические свойства (но этого можно избежать пропуская O_2 через электролит с последующим УФ-облучением) [119]. Лазерное плавление поверхности неприменимо к изделиям сложной конфигурации, достаточно дорого и может приводить к образованию неоднородного поля остаточных напряжений [50].

Таким образом, изменение естественного защитного оксидного слоя дает неоднозначные результаты, и требуется лучший способ повышения коррозионной стойкости и биосовместимости никелида титана.

1.4.4 Создание новой защитной поверхности

В связи с возможным выходом токсичных ионов никеля в окружающую среду или вредоносным воздействием на клеточную деятельность самой поверхности никелида титана вполне логичным решением этой проблемы является создание защитных поверхностей, как часто поступают с другими материалами. Однако за счет уникальных механических свойств никелида титана, не свойственных обычно другим сплавам, возникают трудности с выбором такой поверхности и способа ее создания.

Любой традиционный имплантат, жестко закрепленный на тканях, будет со стороны тканей подвергаться знакопеременной деформации, по величине значительно превосходящей возможности самого материала [1]. Пластическая деформация происходит уже при первом цикле деформации и ведет не только к разрушению поверхности, но и подвергает разрушению объем материала в виде трещин. В случае поликристаллических металлических материалов трещины проходят по границам зерен, как по наиболее дефектным местам

материала. В них проникает тканевая жидкость, ведущая к коррозии. И коррозионно–стойкие металлы в таких условиях активно корродируют.

Чтобы этого избежать необходимо, 1) либо чтобы элементы имплантируемой конструкции были настолько массивны и громоздки, чтобы при воздействии на них знакопеременного напряжения со стороны тканей они не подвергались пластической деформации (в этом случае химическая реакция на границе ткань–имплантат будет практически отсутствовать, но в биомеханическом отношении такой массивный имплантат не будет удовлетворять элементарным медико–техническим требованиям: как ответная реакция организма вокруг имплантата будет формироваться капсула, которая релаксирует знакопеременные напряжения, воздействующие со стороны тканей, и жестко закрепленный имплантат станет подвижным), 2) либо чтобы элементы имплантируемой конструкции были настолько тонкие, что могут подвергаться изменению формы на значительную величину (химическая реакция на границе ткань–имплантат также не изменяется по сравнению с недеформированным материалом), но в этом случае функциональные свойства конструкции очень низки и не соответствуют исходным требованиям.

Можно сделать вывод, что традиционные биосовместимые материалы не могут использоваться для длительной имплантации в организм человека сами по себе, но возможно создание тонких покрытий их на биомеханически совместимом никелиде титана. Существуют разные методы создания новой защитной поверхности, обладающей высокой биосовместимостью: формирование керамических, металлических или полимерных покрытий или модификация поверхностных слоев.

Для костных имплантатов, считают, подходит создание кальций-фосфатных покрытий [120 – 126]. Методом ВЧ-магнетронного напыления при рабочих частоте ВЧ-генератора 5,28 МГц и давлении 0,1 Па, расстоянии между мишенью и подложками 40 мм за 2 ч. в среде аргона или кислорода возможно формирование поликристаллического (ВЧ-мощность 290 Вт) и

рентгеноаморфного (30 Вт) Са-Р-покрытий [120, 124]. При этом первое значительно понижало выход никеля (в 7-10 раз по сравнению с никелидом титана без покрытия), но его образованию сопутствовало выделение тепла, способного повлиять на структуру и свойства материала, а второе быстро растворялось. Использовались подложки из никелида титана в аустенитной фазе ($A_n=21,5$ °С, $M_n=16,4$ °С). Температура поверхности подложки во время напыления при 30 Вт была 130 °С, а при 290 Вт - 300 °С. Перед напылением проводилось кипячение образцов в CCl_4 , сушка газообразным азотом в парах изопропилового спирта, промывание в дистиллированной воде. Культивирование проводилось в 0,9 % стерильном растворе NaCl или дистиллированной воде в течение 6 недель при 37 °С. Поверхность NiTi была полностью укрыта покрытием. Толщина полученных покрытий составляла ~ 0,6 мкм при мощности 290 Вт и ~ 0,1 мкм при 30 Вт. Не было обнаружено влияния атмосферы рабочего газа (аргон, кислород) при формировании покрытий на содержание никеля в растворах. Значительных отличий в скорости выхода никеля в дистиллированную воду и 0,9 % раствор хлорида натрия не было отмечено.

При этом авторы указали, что исследования выхода никеля проводились в стационарных условиях, моделирующих зону асептического воспаления, возникающего после имплантации: кислая среда, отсутствие направленного движения жидкости (отек ткани). Однако имплантаты обычно вводятся в организм на длительный срок и большую часть времени подвергаются динамическим нагрузкам со стороны тканей и физиологических потоков. Керамические, металлические и полимерные покрытия в основном обладают отличающимися от никелид-титановых механическими свойствами, поэтому могут улучшать его коррозионную стойкость в статических условиях, но в динамических могут наоборот ускорить разрушение материала за счет дополнительных поверхностных напряжений [1, 127].

Кальций-фосфатные покрытия на никелиде титана получают и при

погружении материала в пересыщенный раствор фосфата кальция [121, 123, 125]. При этом авторы отмечают, что толщина покрытия (5-20 мкм) зависит от времени погружения, а его пористая микрокристаллическая структура обеспечивает достаточную механическую стабильность, чтобы выдерживать нагрузки при проявлении никелидом титана сверхэластичности и ЭПФ. При исследовании *in vitro* в среде человеческих лейкоцитов и тромбоцитов была отмечена значительно большая клеточная адгезия к никелиду титана с кальций-фосфатным покрытием, чем без него. Авторы предположили, что покрытие препятствует выходу никеля, образует более физиологическую поверхность и наиболее подходит для улучшения биосовместимости никелид-титановых костных имплантатов. Однако данный вид покрытий все же, вероятно, не подходит для создания имплантатов эндоваскулярных.

Образование аморфного, но повышающего коррозионную стойкость, Са-Р-покрытия возможным и методом одновременной ионной имплантации кальция и фосфора [126].

Также для костных имплантатов эффективным биосовместимым и коррозионностойким покрытием считается созданное методом ПЭО (плазменного электролитического оксидирования) [128]. Метод основан на анодной или переменнo-токовой поляризации обрабатываемого материала при высоких напряжениях, вызывающих протекание плазменных микрозарядов на поверхности электрода. В результате местного высокоэнергетического воздействия на поверхности изделий формируются слои, включающие в свой состав и элементы матрицы (оксидируемого металла, здесь - TiO_2), и элементы электролита. ПЭО-покрытие состоит из внешней пористой и внутренней безпористой частей. Пористый подслой, обычно, имеет кратероподобные углубления с диаметром до нескольких микрон. Развитая пористая поверхность способствует лучшему обрастанию имплантата костной тканью, а также позволяет заполнить поры лекарствами (например, антибиотиками), фосфатсодержащими веществами (обеспечивающими наилучшую

совместимость с костными тканями, если необходимо получить биоактивную поверхность) или полимерами (например, политетрафторэтиленом; если необходимо создать биоинертную поверхность). Заполнение пор покрытия полимером позволяет создать на поверхности дополнительный барьер, препятствующий выходу ионов металла в раствор. При отжиге полимер запечатывает поры, в которые можно предварительно ввести лекарственные препараты и, таким образом, уменьшить их диффузию из поверхностного слоя, что увеличивает продолжительность терапевтического действия.

Для повышения клеточной адгезии также проводили низкотемпературное осаждение из раствора слоя органических нановолокон [129] или создание плазменного покрытия Si-O-H (с целью изменения смачиваемости поверхности) после специальной механо-химической обработки поверхности [130]. Для саморасширяющихся коронарных стентов была разработана технология создания небiodeградируемого полимерного покрытия с высокой биосовместимостью, стойкостью к действию агрессивных сред (проверенная в течение менее 100 дней) и адгезионной связью с подложкой, пригодного в качестве носителя лекарств [101].

Для сравнения антибактериальной активности на NiTi (50,8 ат.% Ni) после механической шлифовки, УЗ-очистки в ацетоне и деионизованной воде и сушки электрохимическим осаждением в течение 10 мин осаждения при 6 Всм^{-2} были получены покрытия из серебра, хитозана и их смеси (соответственно, из растворов AgNO_3 , хитозан - уксусная кислота и их смеси) толщиной 3, 3,5 и 7,5 мкм, соответственно [131]. В Ag слое формировалась дендритная структура, у хитозана – гранулярная, смешанный слой состоял из гранул большего размера. Растворение серебра из металлического слоя было очень незначительным, тогда как смешанное металло-полимерное покрытие показало продолжительный и равномерный выход ионов Ag, что способствовало много большей антибактериальной активности.

Имеются сведения о повышении коррозионной стойкости никелида

титана (как в статических, так и в динамических условиях) путем ионной имплантации Si, Mo, Zr, N, O, B, C, Ti, Hf, H₂O, ZrN, TiN, TiC, TiCN и др. элементов или соединений, что изменяло состав поверхности, но способствовало меньшим различиям в механических свойствах поверхностных слоев и объема материала, между которыми не образовывалось четкой границы [102, 132 – 149]. В результате наблюдалось увеличение толщины оксидного поверхностного слоя (обычно до 25 нм), резкое уменьшение содержания никеля на поверхности. Имплантируемые элементы распределялись на глубине до 100 нм от поверхности, иногда образуя отдельный подповерхностный слой. При этом отмечается, что малая мощность или доза имплантации влияли на состав поверхности и коррозионную стойкость незначительно, а большие вызывали повреждения поверхности, увеличивавшие восприимчивость к коррозии, и способствовали выделению тепла равносильно выделяемому в результате целенаправленной термической обработки, меняя механические свойства материала. Также стоит отметить неповторяемость результатов ионной имплантации в промышленных условиях, сложность и дороговизну оборудования [149].

Так было исследовано влияние внедрения ионов кремния [102]. Образцы были разделены на три группы по способу конечной обработки: механическая шлифовка (образец 1); химическое травление в смеси кислот HNO₃ - HF, механическая шлифовка, электрополировка в смеси CH₃COOH - HClO₄ при U=30 В (образец 2); обработка по схеме (2) с последующей имплантацией ионами кремния (образец 3) в вакууме 10⁻⁴ Па при ускоряющем напряжении 60 кВ и дозе 2x10¹⁷ ион/см². Температура образцов в процессе ионной имплантации не превышала 100-150 °С. Определение параметров коррозии (стационарный потенциал, потенциалы перепассивации и репассивации, плотность коррозионного тока) проводилось в деаэрированных физиологическом растворе 0,9 % NaCl и искусственной плазме крови (табл. 1) при 37 °С. Поверхность образцов перед коррозионными испытаниями

обрабатывали ацетоном, этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой.

Имплантация ионов Si сопровождалась сглаживанием поверхности. На поверхности образцов 1 соотношение Ti:Ni было близким к эквимолярному, а среднее содержание кислорода уменьшалось от 50 до 10 ат. % на глубине до 8-10 нм. На самой поверхности образцов 2 соотношение концентраций Ti:Ni составляло около 7:1 и плавно менялось до ~ 1:1 на глубине 80-100 нм, преобладающим компонентом поверхностного слоя толщиной ~20 нм, предположили, являлся TiO₂. В образцах 3 формировался переходный (с 10 до 80 нм от поверхности) кремнийсодержащий слой с максимальной концентрацией Si (30 ат.%) на глубине ~ 30-35 нм; минимальное содержание никеля наблюдалось в слое глубиной до 20 нм, где формировался однородный слой оксида титана.

Образцы 1 активно корродировали с образованием питтингов. Потенциостатическая выдержка образцов 2 не привела к полному разрушению защитной пассивной пленки, но был сделан вывод, что условия обработки способствовали формированию относительно толстого и неоднородного по морфологии и составу пассивного слоя, механические характеристики которого отличаются от таковых для объемной части сплава, повышая вероятность образования трещин при динамических нагрузках, коррозионного растрескивания при циклическом изменении внешнего потенциала и возможность начала локального коррозионного процесса и медленного разрушения материала под пассивным слоем. Поверхность образцов 3 в значительно меньшей степени была подвержена разрушению и выделению ионов Ni в раствор в потенциостатических условиях. Было отмечено, что при взаимодействии TiNi с хлоридсодержащим раствором титан переходил в основном в нерастворимые оксиды и гидроксиды, никель - в растворимые ионные формы (гидрокомплексы Ni²⁺), но кремний в составе поверхностного слоя при данном pH образовывал нерастворимые формы или

малорастворимое соединение Ni_2SiO_4 , что может являться одной из причин стабилизации пассивного состояния образца 3, повышающего его коррозионную стойкость. Были сделаны выводы, что повышение коррозионной стойкости обусловлено уменьшением содержания никеля в поверхностном слое и повышением структурной однородности последнего, что обеспечивает более высокую трещиностойкость.

Были проведены *in vivo* исследования костных имплантатов из никелида титана с модифицированной ионами молибдена и циркония поверхностью и деформируемого титанового сплава (ВТ-6, ~ 86,45 - 90,9 % Ti) при установке свиньям на 9 месяцев в нижнюю челюсть [132]. Образцы механически шлифовали, электрохимически полировали в смеси уксусной ледяной кислоты (CH_3COOH , 98 %) и хлорной кислоты (HClO_4 , 65 %) 3:1 при силе тока 1,2 А. Ионную обработку никелида титана вели при ускоряющем напряжении 60 кВ с дозой облучения $\sim 1,5 \times 10^{17}$ ион/см². Определяли присутствие металлических элементов (никель, титан, молибден, цирконий) в органах и фрагментах кости, прилежащих к имплантату, у экспериментальных животных их концентрацию сравнивали с физиологической нормой у непрооперированного животного. В работе было отмечено, что: 1) имплантаты из никелида титана и сплава ВТ-6 не оказывали общего токсического воздействия на организм, не влияли на процессы жизнедеятельности животных (в т.ч. регенерацию костной ткани); 2) наименее стойкими оказались имплантаты из сплава ВТ-6: интенсивные коррозионные процессы на их поверхности спровоцировали трещинообразование, ухудшение прочности вплоть до поломки одной конструкции; 3) на образцах из никелида титана, модифицированных ионами циркония, регистрировались овальные углубления различного диаметра и распределения на одной поверхности образца; на поверхности, модифицированной ионами молибдена, наблюдались редкие следы питтинговой коррозии; 4) содержание титана в тканях, прилежащих к имплантатам из ВТ-6 по сравнению с интактными животными было выше в 40

раз, из никелида титана – в 1,5–2 раза; никеля из NiTi - в 1,5 раза; накопления молибдена и циркония в прилежащих к имплантатам тканях не было обнаружено; 5) степень срастания имплантатов из никелида титана с костью была высокой, а образцы из ВТ-6 выделялись из тканей относительно легко.

Было рассмотрено коррозионное поведение никелида титана (50,7 ат.% Ti) после обработки поверхности методом имплантации ионов кислорода [133]. Использовали 2 вида образцов: с Ак -3 °С и 21 °С. Ионная имплантация проводилась при 45 кВ с тремя дозами: 5×10^{16} , 1×10^{17} и 3×10^{17} ионов/см² после химического травления смесью $1\text{HF} + 4\text{HNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, механической шлифовки, УЗ очистки в ацетоне и травления поверхности ионами аргона при 5 кВ. Обработка поверхности велась при температуре, близкой к комнатной, и было отмечено отсутствие изменения микроструктуры и температур фазовых переходов. Циклическая потенциодинамическая поляризация проводилась в аэрируемом растворе Хенкса (табл. 1) при комнатной температуре. Также коррозионное поведение было исследовано в условиях абразивного износа. Восприимчивость к питтинговой коррозии уменьшалась после ионной имплантации кислорода с дозами 5×10^{16} и 1×10^{17} ионов/см². Наилучшая коррозионная стойкость и наивысший потенциал разрушения наблюдались у образцов с Ак = 21 °С после ионной имплантации с дозой 1×10^{17} ионов/см². Согласно СЭМ исследованиям несколько исходных бороздок оставалось на поверхности образцов после имплантации с дозой 5×10^{16} ионов/см², почти все были удалены после имплантации ионов кислорода с дозой 1×10^{17} ионов/см² (поверхность становится более гладкой), и ни одной не осталось после имплантации с 3×10^{17} ионов/см², но образовались нанопоры, которые увеличивали восприимчивость к коррозии. Сопротивление коррозии при износе увеличивалось после ионной имплантации, причем образцы с Ак = 21 °С обладали лучшей стойкостью, чем с Ак = -3 °С: наблюдались меньшие массовые потери. Отмечено, что оба вида образцов состояли из матрицы NiTi и включений Ni₁₄Ti₁₁, содержание которых было выше в образцах с Ак = 21 °С.

Поверхность никелида титана (50,8 ат.% Ti) также была подвергнута имплантация ионов азота: при напряжении 20, 30 и 40 кВ в течении 4 ч (образцы 1, 2 и 3, соответственно) [134]. Образцы погружали в раствор, имитирующий плазму крови (табл. 1), с pH = 7,42 на 5 недель при 37 °С или выдерживали в среде остеобластов (клетки, образующие костные ткани) с эмбриональной бычьей сывороткой, пеницилином, стрептомицином и глутамином в атмосфере 5% CO₂ и 95% воздуха в течение 8 дней при 37 °С, куда помещали и необработанные (контрольные, 4) образцы никелида титана. Согласно рентгеновским данным доминирующими на поверхности образцов 4 являлись O, Ni и Ti, образцов 1, 2 и 3 - O, N и Ti. Толщина естественного оксидного слоя у образцов 4 составляла 5 нм, в образцах 1-3 высокая концентрация O наблюдалась на самой поверхности и постепенно уменьшается до глубины около 25 нм; толщина азотного слоя составляла 50, 80 и 100 нм в случае напряжения 20, 30 и 40 кВ, соответственно. При этом наиболее гладкой поверхностью обладали образцы, полученные при 20 кВ, а после большего напряжения на поверхности появлялись мелкие конусообразные неровности; царапины после шлифовки были замаскированы на всех обработанных образцах - ионный поток влиял на топографию поверхности. Было отмечено, что напряжение 20 кВ не меняло Ак, исходно равную 14 °С, тогда как после 30 и 40 кВ она составляла около 37 и 50 °С, соответственно, т.е. тепло, производимое в течение ионной имплантации равносильно выделяемому в результате целенаправленной термической обработки, и в условиях человеческого тела наилучшими механическими характеристиками обладает образец 2.

Концентрация ионов никеля в растворе через 5 недель составила около 880, 760, 60 и 85 мкг/л в случае образцов 4, 1, 2 и 3, соответственно. Коррозия проходила наиболее интенсивно в течение первых 2ух дней, затем замедлялась, и выход никеля снижался до постоянного уровня, что не влияло на жизнедеятельность клеток. Азот-модифицированная поверхность не

проявляла цитотоксичности. Наилучшая клеточная пролиферация за все время наблюдалась в случае образцов 2 и 3, причем отмечается, что усилению клеточной адгезии, что благоприятно для ортопедических имплантатов, способствовала большая шероховатость. Был сделан вывод, что оптимальные свойства материала могут быть достигнуты ионной имплантацией при 30 кВ.

Другим методом модификации поверхности является *in-situ* азотирование, проводимое непосредственно в процессе получения материала [151]. Методом прессовки под давлением 200 МПа и спекания при 5 МПа и 1050 °С в течение 3 ч порошковой смеси Ti-Ni-NH₄HCO₃ был получен пористый никелид титана (50,8 ат. % Ni). Пористые сплавы NiTi без *in-situ* азотирования были также подготовлены для сравнения. Коррозионное поведение было изучено в моделируемой физиологической жидкости (SBF, табл. 1) при 37 °С. Для *in vitro* биологических испытаний культивировалась среда стромальных клеток костного мозга крыс с добавлением эмбриональной бычьей сыворотки, стрептомицина, пенициллина во влажной атмосфере 95% воздуха и 5% CO₂ при 37 °С, в которую на 8-ой день были помещены образцы никелида титана без или с *in-situ* азотированием, соответственно. Также образцы были имплантированы на 20 недель в бедренную кость белым кроликам. Были сделаны выводы, что: 1) метод *in-situ* азотирования позволил образовать слой TiN на поверхности и в стенках открытых и закрытых пор; 2) пористость и размер пор была больше, а возможность соединения пор лучше в азотируемых образцах; 3) также у азотируемых пористых NiTi сплавов наблюдались намного лучшая коррозионная стойкость и значительное увеличение адгезии клеток к поверхности материала; 4) азотируемые *in-situ* пористые NiTi сплавы обладали очень хорошей способностью к стимулированию роста кости - то есть пористые NiTi сплавы, подготовленные *in-situ* азотированием, показали превосходную биологическую совместимость.

При проведении после механической полировки до зеркальной поверхности отжига никелида титана (Ni 50,62 ат.%) в восстановительной

атмосфере N_2 и H_2 в течение 300 с при $600\text{ }^\circ\text{C}$ происходит формирование слоя оксида титана толщиной 7,5 нм, при $800\text{ }^\circ\text{C}$ – TiN толщиной более 100 нм, свободного от никеля [152]. При отжиге в атмосфере, полученной при разложении нестабильных нитридных порошков, при $900\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ получают двуслойное покрытие (TiN)/ Ti_2Ni , которое при испытаниях в растворе Рингера не подвергалось питтингообразованию, проявляло высокие электрохимические показатели коррозионной стойкости и низкую скорость выхода металлических ионов [153].

Золь-гель методом были получены компактные гладкие пленки TiO_2 толщиной 205 нм, также повысившие электрохимические показатели коррозионной стойкости и тромбосопротивление [154].

Для повышения биосовместимости и радионепроницаемости (способствующей наблюдению за положением и состоянием имплантата после установки в организм) NiTi (Ti 50,6 ат.%) после механической полировки, УЗ очистки в ацетоне, спирте и дистиллированной воде, сушки (образцы 1) и ионного травления аргоном при 1100 эВ в течение 10 мин проводили плазменно-дуговое осаждение Ta покрытия при напряжении смещения -300 В, токе 75 А, температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1,5-2 Па (образцы 2) [155]. Часть образцов подвергали последующему отжигу на воздухе при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 мин (образцы 3). На срок до 49 дней образцы погружали в 0,9 мас.% раствор NaCl при $37\text{ }^\circ\text{C}$ для определения выхода ионов металлов и на 30 мин – в свежую плазму для определения клеточной адгезии. Покрытие без отжига, полученное в течение 100 мин, толщиной ≈ 3 мкм состояло из бета-тантала (твердого, хрупкого и термически нестабильного), который после отжига трансформировался в стабильную альфа-фазу. Выход никеля из образцов 2 был в 30 раз ниже по сравнению с образцами 1, а отжиг значительно усиливал коррозию; тромбосопротивление, однако, было наибольшим у образцов 3. Было показано, что Ta покрытие значительно повышает радионепроницаемость, и тем сильнее, чем больше время осаждения. Следует

учитывать, что такой вид обработки обязательно повлияет на механические свойства подложки. Та покрытие на никелиде титана было получено и электрохимическим осаждением из раствора электролитов, включая TaF_5 [156]. В статических условиях прочное, однородное покрытие с высокой адгезией к подложки при электрохимических испытаниях в 3,5 мас.% NaCl показало себя коррозионностойким.

Итак, разрабатывается множество методов увеличения коррозионной стойкости и биосовместимости никелида титана путем создания покрытий или модифицированных поверхностных слоев и отмечаются положительные результаты при лабораторных испытаниях материалов, что не мешает проведению дальнейших работ, особенно при учете имеющихся недостатков.

1.5. Выводы и постановка задачи исследований

На основе анализа литературных данных можно сделать следующие основные выводы:

Хорошая биомеханическая совместимость никелида титана с организмом способствует его использованию в качестве материала для медицинских изделий, в т.ч. имплантатов. Однако высокое содержание в сплаве никеля, который является вредным для организма, ограничивает его использование.

В ходе коррозионных испытаний большинство исследователей приходят к выводу об удовлетворительной стойкости никелида титана как медицинского материала, но отдельные работы содержат противоположные результаты. Выход ионов никеля во всех работах не сводится полностью к нулю, концентрация металлов в растворе сильно варьируется при сравнении исследований разных авторов. Общим является наблюдение о влиянии состояния поверхности на стойкость к растворению никелида титана: чем меньше повреждений и загрязнений в оксидном поверхностном слое, тем

устойчивее материал к коррозии.

Существует некоторая вероятность отрицательного воздействия никелида титана на организм, а также коррозионного разрушения материала, что означает нарушение функционирования изделия в результате его повреждения. Поэтому важное значение имеет поиск путей увеличения коррозионной стойкости и биосовместимости никелида титана.

Легирование большинством элементов обычно приводит к незначительному снижению коррозионной стойкости. Пористость ее не изменяет, а наноструктурирование неоднозначно влияет на нее в различных средах.

Термическая обработка, необходимая для стабилизации механических свойств, оказывает отрицательное воздействие на коррозионную стойкость и биосовместимость, способствуя образованию толстого и неоднородного поверхностного слоя, способствующего диффузии никеля в окружающую среду и крайне нестойкого в условиях приложения нагрузок.

Механическая обработка поверхности не удаляет с нее никель, значительно меньше влияя на коррозионную стойкость и биосовместимость материала. Для улучшения «природного» защитного оксидного слоя никелида титана используются химическая пассивация, анодирование, окисление в кипящей воде, автоклаве или при низком давлении, электрополировка и т.д., способствующие образованию однородного поверхностного слоя оксида титана, с минимальным содержанием никеля, толщиной до нескольких сотен нм. Однако после данных видов обработки отмечаются случаи понижения коррозионной стойкости в условиях циклических термических и механических воздействий, изменение заданных механических свойств и отрицательное биологическое воздействие.

Керамические, металлические и полимерные покрытия в основном обладают отличающимися от никелид-титановых механическими свойствами, поэтому могут улучшать его коррозионную стойкость в статических условиях,

но в динамических вероятнее ускорят разрушение материала за счет дополнительных поверхностных напряжений.

Имеются также сведения о повышении коррозионной стойкости никелида титана (как в статических, так и в динамических условиях) путем ионной имплантации элементов и соединений, что изменяет состав поверхности, но способствует меньшим различиям в механических свойствах поверхностных слоев и объема материала, между которыми не образуется четкой границы. Но при этом отмечается, что малая мощность или доза имплантации влияли на состав поверхности и коррозионную стойкость незначительно, а большие вызывали повреждения поверхности, увеличивавшие восприимчивость к коррозии, и способствовали выделению тепла равносильно выделяемому в результате целенаправленной термической обработки, меняя механические свойства материала. Также эти методы обладают низкой воспроизводимостью результатов.

Таким образом проводится много исследований по улучшению коррозионной стойкости и биосовместимости никелида титана, показывающих положительные результаты, но все же не лишенных недостатков, особенно относительно применения при производстве таких имплантатов, как стенты.

Исходя из проведенного в главе 1 анализа литературных данных был сделан вывод о необходимости продолжения исследований по повышению коррозионной стойкости и биосовместимости никелида титана при наличии его механических свойств в неизменном виде.

При этом наиболее эффективным способом защиты материала и организма от воздействия друг друга является создание тонкого барьера из другого материала - с высокой стойкостью к действию агрессивных физиологических сред и биологической безвредностью – не влияющего на проявление никелидом титана его биомеханической совместимости с живым

организмом (или улучшающего ее).

При производстве стентов также сталкиваются с проблемами недостаточной геометрической совместимости изделия с изогнутыми участками протезируемого органа, необходимостью уменьшения его поперечного сечения, что позволит существенно улучшить «щадящий» режим операций, и придания заданного комплекса свойств. Для устранения этих проблем представляет интерес наноструктурирование никелида титана.

Данная диссертационная работа посвящена изучению формирования на основе наноструктурированного никелида титана металлических одномерных композиционных материалов биомедицинского назначения с высокими эксплуатационными характеристиками, пригодного для производства медицинских изделий типа стент, с использованием методов модификации поверхности путем образования не отдельных покрытий, а тонких поверхностных слоев, являющихся частью единого материала, и сравнительному исследованию эксплуатационных свойств основы и композитов.

Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.

2.1 Производство и подготовка NiTi проволок и пластин сравнения

В качестве материала-основы для получения нового одномерного композиционного материала с высокой биосовместимостью, как уже отмечалось, был выбран сплав с механическими свойствами, подобными свойствам живых тканей (сверхэластичность, закон запаздывания) и идеально подходящими для производства самораскрывающихся эндоваскулярных медицинских имплантатов (эффект памяти формы) - никелид титана.

При этом было решено использовать никелид титана наноструктурированный для улучшения эксплуатационных характеристик материала. Также для проведения отработки создания одномерных композитов использовались пластинчатые материалы различного состава.

2.1.1 Получение наноструктурированного никелида титана

Материалом для исследований служили проволоки диаметром 280 мкм из наноструктурного никелида титана состава 55,91 мас. % Ni – 44,03 мас.% Ti. Соответствующая шихта была подвергнута трехкратному переплаву в вакуумной печи в среде аргона. Слитки при температуре около 750 – 1000 °С путем проката и ротационной ковки последовательно переводили в прутки диаметром до 4 мм, из которых получали проволоку методом многократного ступенчатого горячего волочения через синтетическую алмазную фильеру и промежуточной термообработки для стабилизации структуры материала с диаметром зерна ≤ 100 нм и удаления структурных механических напряжений [157 – 159].

2.1.2 Изменение топографической структуры поверхности механической обработкой.

С целью определения эффекта механической обработки поверхности на коррозионные свойства и в качестве подготовки для создания композита проволоки в исходном состоянии подвергали последовательной шлифовке поверхности наждачной бумагой зернистостью от 180 до 1000 grit и конечной обработке пастой Гои до зеркальной поверхности. Обработка поверхности проводилась вдоль оси образцов с постепенным улучшением качества поверхности. Уменьшение диаметра составляло до 10 мкм по сравнению с исходным. Механическая обработка производилась для улучшения качества поверхности: удаления с нее загрязнений и дефектов, уменьшения шероховатости, а, следовательно, и общей площади контакта.

Для изучения характера распределения химических элементов в поверхностных слоях композитов использовали специальные образцы-свидетели в виде пластин из различных материалов размерами 10x10x0,5 мм. Металлические пластины были подвергнуты обработке наждачной бумагой от 60 до 800 grit и полировались до зеркальной поверхности с добавлением алмазных суспензий дисперсностью 3, 1 и 0,05 мкм. Механическая обработка поверхности проводилась на шлифовально–полировочном станке Mesarol P230 (Pressi), который использовался и для создания шлифов, необходимых в структурных исследованиях.

2.1.3 Термическая обработка

Для конечной стабилизации В2 фазы никелида титана и придания формы проволоки в исходном состоянии подвергали отжигу при 450 °С в течение 15 минут на воздухе. Диаметр проволоки не менялся.

Термическая обработка для всех режимов проводилась в муфельной печи серии LOIP LF, модель 7/13-G2, оснащенная программируемым модулем управления LOIP TR-2 с установленным встроенным программным

обеспечением, предназначенной для выполнения нагрева, закалки, обжига различных материалов в воздушной среде при температурах от +100 °С до +1300 °С:

Перед проведением термической обработки (отжига) печь подогревалась до заданной температуры отжига, затем в нее помещались образцы и выдерживались при этой температуре выбранное время, при этом в печи с помощью микропроцессорного контроллера и таймера, встроенного в печь, поддерживалась постоянная температура, равная $T_{\text{отжига}}$. После этого проводилось охлаждение на воздухе.

2.2 Создание одномерных композитов

Создание одномерных композитов проводилось путем формирования поверхностных слоев из одного материала на подложке (основе) из другого.

В качестве материала поверхностного слоя биосовместимых композитов использовались металлические тантал и титан. Выбор был основан на том, что эти металлы обладают: высокой биологической совместимостью с живыми тканями и стойкостью к воздействию агрессивных коррозионных сред (в частности тантал стоек к действию любых органических и неорганических кислот, в том числе «царской водки», к окислению кислородом и реакции с водородом при температуре до 280 °С), гальваническим подобием никелиду титана; кроме того титан наделен схожим со сплавом коэффициентом теплового расширения, а тантал – высокой рентгеноконтрастностью [155 – 156, 160 - 176].

Для отработки процессов создания одномерных композитов использовались материалы различной природы: в качестве основы выступали пластины, проволоки и ленты микроструктурного никелида титана, плоскопараллельного стекла, титана, меди, стали и др., а для создания поверхностных слоев применяли мишени из химически чистых тантала,

титана, меди, олова и проч.

Формирование одномерных композитов «подложка – поверхностный слой» проводили на установке ВУКУ Multi tool TORR International — высоковакуумной многофункциональной системе напыления с использованием метода магнетронного распыления и осуществленного на его базе ионно-атомного осаждения [157 – 190]. Процесс проводили в вакуумированной камере из нержавеющей стали. Установка оснащена турбомолекулярным и форвакуумным насосами, ионным источником (способным очищать, протравливать подложки и выполнять ионное ассистирование при осаждении вещества на подложку) и имеет несколько источников осаждения: магнетроны постоянного тока, ВЧ-магнетрон, тепловые источники, электронную пушку.

В данной работе использовались магнетрон на постоянном токе и ионный источник. Камера для очистки от воздушных примесей откачивалась до остаточного давления $\sim 3 \times 10^{-6}$ Торр. 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). Далее в объем камеры проводили напуск аргона до рабочего давления $\sim 3 \times 10^{-3}$ Торр со скоростью потока 21 sccm (стандартных кубических сантиметров в минуту) при скорости откачки 200 л/с.

Получение поверхностных слоев проводилось при варьируемых условиях процесса:

➤ $I \approx 370 - 1100$ мА, $U \sim 360 - 700$ В (плотность тока на мишени $\approx 5 - 11$ мА/см², мощность источника питания распылительной системы и плотность мощности на мишени составляли $\approx 135 - 600$ Вт и 1,8-7,6 Вт/см² соответственно),

- с и без вращения подложки,
- с и без ПИТ,
- время распыления $t = 5 - 120$ мин,

- напряжение смещения $U_{см} \approx 0 - 1000 \text{ В}$,
- дистанция напыления (расстояние от мишени до подложки) 100 – 200 мм.

После проведения отработки режимов нанесения поверхностного слоя на пластины, проводили формирование одномерного композита «никелид титана - поверхностный слой из тантала или титана» на проволочной наноструктурированной основе с теми же параметрами.

Для определения температуры на поверхности подложки во время ионного травления и ионно-атомного осаждения использовались специальные образцы-свидетели из материалов с различной температурой плавления: In (тпл 156,4 °С), Sn (тпл 231,9 °С), Pb (тпл 327,4 °С), Zn (тпл 419,5 °С). Т.к. подплавления поверхности самого легкоплавкого материала не наблюдали, сделали вывод, что температура на поверхности подложек при любом режиме не достигает 150 °С.

2.3 Исследование структуры и состава

Для определения характеристик создаваемых материалов необходимо было проведение исследований химического и фазового составов, микро- и наноструктуры как формируемых композитов, так и используемых подложек.

2.3.1 Просвечивающая электронная микроскопия

Характерный вид и размер зерен наноструктурированного никелида титана определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) TECNAI 12, позволяющего получать и анализировать микродифракционные картины фазового состава и светлопольные и темнопольные изображения анализируемого участка поверхности, основываясь на поведении рассеянных после взаимодействия с поверхностью образца электронов. Образцы были подготовлены с помощью установки

ионного травления GATAN 691.

2.3.2 Рентгеновская дифрактометрия

Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр "Ultima IV" фирмы "Ригаку" (Cu K α – излучения) с графитовым монохроматором, который предназначен для исследований различных поликристаллических неорганических и органических веществ, металлов и сплавов, композитов, пленок и покрытий, с вертикальным гониометром и высокоскоростным полупроводниковым детектором "D/teX" в CuK α - излучении по методу Брегга - Brentано, а также методом косой съемки с фиксированным углом поворота рентгеновской трубки. Работа прибора основана на явлении дифракции рентгеновских лучей на кристаллических решетках, что позволяет определять кристаллическую структуру веществ, фазовый состав, их микроструктурные характеристики. Объекты исследования должны иметь плоские участки с размерами не более 20мм×20мм.

Фазовый анализ осуществлялся в программном комплексе PDXL с использованием базы данных ICDD.

2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия

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.

Принцип действия сканирующего электронного микроскопа основан на взаимодействии тонкого пучка электронов, сканирующего поверхность образца, с веществом. В результате взаимодействия по различным механизмам рассеяния, поглощения, вторичной эмиссии возникают сигналы обратно отраженных (BSE), вторичных (SE), поглощенных электронов, которые с помощью различных систем детектирования формируют изображение

поверхности образца.

Изображение может иметь преимущественно топографический контраст (выявляется рельеф) или преимущественно композиционный контраст, когда яркость точки поверхности определяется ее химическим составом. Сопоставление изображений, полученных в разных сигналах, позволяют делать вывод о морфологии и составе поверхности. Разрешение в режиме высокого вакуума – 3.0 нм (30кВ).

Характеристическое рентгеновское излучение генерируется в случае, когда электронный луч выбивает электроны с внутренних оболочек элементов образца, заставляя электрон с более высокого энергетического уровня перейти на нижний уровень энергии с одновременным испусканием кванта рентгеновского излучения. Детектирование спектра характеристического рентгеновского излучения при использовании метода энергодисперсионного анализа (ЭДА) позволяет идентифицировать состав и измерить количество элементов в образце.

Также с его помощью проводили фрактографические исследования на образцах после статических испытаний и пластинах после хрупкого скола. Для статических изломов изучались приповерхностные и внутренние слои металла с увеличением $\times 1500$. По характеру разрушения объемных и поверхностных слоев судили об адгезии.

2.3.4 Атомно-эмиссионная спектроскопия

Исследования послыйного элементного состава поверхности композитов проводились на атомно–эмиссионном спектрометре GDS–850A фирмы LECO, применяемом в оптической спектроскопии с тлеющим разрядом.

В основе метода лежит атомизация пробы в источнике, которая происходит в результате возникновения тлеющего разряда в полости анода газоразрядной лампы. Катодом в лампе является анализируемый образец. Ионы рабочего газа из плазмы тлеющего разряда, ускоряясь электрическим

полем, падают с большой энергией на поверхность образца и выбивают из нее атомы. Когда возбужденные с помощью тлеющего разряда атомы переходят на более низкую орбиту, они излучают свет. Каждая излученная длина волны является характерной для каждого атома испустившего ее. Для проведения анализа используются образцы с ровной площадкой диаметром не менее 15 мм. Диапазон измерения массовой доли, %: 0,0001 – 100.

2.3.5 Электронная Оже-спектроскопия

Морфологию поверхности и послойный элементный состав материалов также исследовали на Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30°.

Метод позволяет осуществлять анализ строения вещества по энергетическим спектрам электронов, возникающих в результате оже-эффекта: при облучении образца высокоэнергетическими пучками квантов, ионов или электронов возможно «выбивание» электрона с одной из внутренних оболочек атома; поскольку такое состояние атома нестабильно, образовавшаяся вакансия быстро заполняется электроном с более высоко расположенных оболочек, что сопровождается испусканием фотона либо электрона (находящегося на одной из верхних оболочек атома), уносящего разницу энергий между исходным и конечным энергетическими уровнями; в первом случае происходит рентгеновская флуоресценция, во втором - проявляется Оже-эффект, причем энергетический спектр оже-электронов позволяет с большой точностью идентифицировать элементный состав вещества.

За толщину оксидного слоя при использовании электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) принимали отметку глубины, на которой атомное содержание элементов выходило на плато, либо сигнал элемента падал в 2 раза в зависимости от представления результатов.

2.3.6 Исследования микроструктуры

Для исследования микроструктуры проволок никелида титана проводили предварительное травление поверхности в смеси следующего состава: (1мл HF + 2мл HNO₃ + 47 мл H₂O) в течение 2–3 минут, по истечении которых образец несколько раз промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Исследования проводили на оптическом металлографическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT с цифровой обработкой изображения, предназначенном для наблюдения непрозрачных и полупрозрачных объектов. Он даёт возможность использовать наблюдение и измерение интересующих объектов в отраженном и в проходящем свете, в светлом и темном поле и поляризованном свете.

2.4 Определение выхода металлических ионов в жидкую среду

Для исследования коррозионной стойкости было решено подобрать и приготовить растворы, кислотность и/или состав которых совпадали бы с кислотностью и составом физиологических жидкостей. Т.к. в человеческом организме рН меняется почти от 1 до 9 (например, 1,05 при язве 12–перстной кишки; 1,53–1,67 норма желудочного сока; 3,8–4 в пристеночной области кишечника; 7,34–7,43 норма крови; 8,5–9 в толстом кишечнике и т.д.), то и испытания решено было проводить при нескольких значениях рН.

При этом кислая среда желудка и кишечника создается растворами соляной кислоты низкой концентрации, которые в лабораторных условиях (в случае коррозии металлических образцов) очень трудно воспроизводить на заданном уровне. Поэтому для воспроизведения этих кислых сред и щелочной среды нижних отделов кишечника были подобраны соответствующие стандартные буферные растворы [191], приведенные в таблице 4. Стандартные буферные растворы были приготовлены из соответствующих фиксаналов фирмы «Merk». Для сравнения использовали 0,0275 М раствор соляной

кислоты, что расчетно соответствовало рН раствора 1,56. Также были использованы нейтральный 0,9 масс. % раствор хлорида натрия и искусственная плазма (табл. 4) [50, 59, 64, 72, 101, 132 - 133]. Все используемые реактивы были марки ОСЧ.

Таблица 4

Состав и кислотность моделирующих растворов

рН	Состав
1,68	Калия тетраоксалат $\text{KН}_3\text{C}_4\text{O}_8 \times 2\text{H}_2\text{O}$, 0,05 М
3,56	Калий виннокислый кислый $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$, 0,025 М
4,01	Калий фталевокислый кислый $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$, 0,05 М
6,31	Хлорид натрия NaCl , 0,9 масс%
9,18	Натрий тетраборнокислый $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$, 0,05 М
7,76	Искусственная плазма NaCl (92,3 мМ), NaHCO_3 (26,3 мМ), K_2HPO_4 (0,9 мМ), KCl (2,7 мМ), NaH_2PO_4 (0,22 мМ), CaCl_2 (2,5 мМ), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,82 мМ), Na_2SO_4 (1,48 мМ), D-глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (1 г/л)

Для экспериментов использовались проволоки наноструктурного никелида титана в 3-х состояниях: после поставки (после волочения, образец 1), после отжига (образец 2), после шлифовки (образец 3).

Для исследования композитов использовали проволоки с Ta (образец 4) и Ti (образец 5) поверхностными слоями, полученными по режиму: 80 мин распыления (с вращением 9 об/мин) на грани и по 30 мин на торцы при 400 В, 860 мА, дистанции напыления 15 см, с ПИТ и без напряжения смещения.

Проволочные образцы 1-5 массой по 32,6 мг (отдельно друг от друга) поместили в плоскодонные колбы из термостойкого лабораторного стекла (кислые и нейтральная среды) или полипропилена (щелочная среда) со 100 мл выбранного раствора. Колбу плотно закрывали притертой/завинчивающейся крышкой и держали в темном месте. Образцы прошли долгосрочные испытания.

По истечении выбранного срока из колб производили отбор проб для

анализа. Исходные буферные растворы использовали в качестве растворов сравнения.

Анализ проводился на последовательном атомно–эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой «ULTIMA 2» фирмы «HORIBA Jobin Yvon» с целью использования метода АЭС с ИНП (атомно–эмиссионная спектрометрия с индуктивно–связанной плазмой) для прямого одновременного определения титана и никеля в буферных растворах. При необходимости растворы перед съемкой разбавляли в 10 раз дистиллированной водой.

Индукционная аргоновая плазма – самый эффективный источник атомной эмиссии, который в принципе может быть использован для определения всех элементов, исключая аргон. Индукционная плазма пригодна для определения разных концентраций от ультрамалых до макросодержаний. АЭС с ИСП менее подвержен помехам, чем любой другой сопоставимый с ним спектрометрический метод.

Атомы и ионы образца в плазме находятся в возбужденном состоянии. Измеряется интенсивность излучения, испускаемого при переходе атомов и ионов на более низкие энергетические уровни. Каждый элемент излучает определённую длину волны. Анализ полученного спектра позволяет сделать качественный и количественный анализ. Аналит проходит по центральному каналу в зону плазмы и разогревается до температуры около 8000 К. При такой температуре достигаются практически полная атомизация, высокая степень возбуждения атомов и частичная ионизация. Для получения спектра используется зона над ярко светящейся плазмой. Здесь атомное излучение может быть измерено на низком уровне фона.

2.5 Исследование механических свойств

2.5.1 Определение микротвердости

Микротвердость определяли с помощью оснащенного оптическим микроскопом прибора WOLPERT GROUP 401/402 – MVD с компьютерным управлением. Испытания проводили по схеме "микро-Виккерс", используя алмазный индентор размером 10 мкм и нагрузки в размере 100 – 200 гс. Эта схема соответствовала испытаниям на микротвердость Н_{0,05} по ГОСТ 9450-76. Проволочные образцы фиксировали специальной твердеющей смесью.

2.5.2 Статические испытания

Статические свойства исследованных образцов определялись на универсальной испытательной механической 10 – тонной машине INSTRON 3382, со скоростью испытаний не более 2 мм/мин, с точностью скорости траверсы $\pm 0,2\%$ от значения величины установленной скорости. Система соответствует всем европейским стандартам. Точность измерения нагрузки: $\pm 0,5\%$ от измеренного значения и до 1/100 максимального значения динамометрического датчика. С помощью статических испытаний на растяжение определяются следующие механические свойства:

- предел текучести (физический) σ_T ;
- предел прочности (временное сопротивление) σ_B .

Для статических испытаний применялись 50 и 100 кратные проволочные образцы. Длина рабочей части образцов для сплавов никелид титана $d=0,28$ мм. На каждую экспериментальную точку испытывалось по 3...5 образцов.

2.5.3 Определение температур фазовых переходов

Для измерения температур A_n и A_k (начала и конца восстановления формы) распрямляли изогнутый кусок проволоки, затем сгибали пополам в холодильной камере в воде при температуре равной $T=0^\circ\text{C}$, после этого, нагревая воду (и фиксируя температуру), в которой находилась деформированная проволока, фотографировали при помощи макросъемки формоизменение проволоки.

2.6 Биологические исследования

Сравнительному исследованию были подвергнуты проволочные образцы наноструктурного никелида титана (после шлифовки поверхности с последующим отжигом при 450 °С в течение 15 минут на воздухе) или пластинчатые микроструктурного и композитов на их основе с поверхностными слоями из титана или тантала, полученными после ПИТ при дистанции напыления порядка 150 мм на постоянном токе 860 мА при напряжении 400 В в течение общего времени напыления 140 мин в случае проволочной подложки и 180 мин в случае пластинчатой.

Было исследовано влияние проволочных металлических образцов в 20 мМ фосфатном буфере (рН 6,8) на образование H_2O_2 при прогревании до температуры 37°С в течение 200 мин в системе усиленной хемилюминесценции (люминол – *p*-йодофенол – пероксидаза) [192, 193] и гидроксильных радикалов при использовании специфичного для ОН-радикалов флуоресцентного зонда – кумарин-3-карбоновой кислоты (Aldrich, США) [194, 195] - при нагревании до температуры 80°С в течение двух часов.

Исследование биосовместимости материалов проводили с помощью стандартных тест-систем *in vitro*. В качестве стандартных клеточных моделей использовали культуры миофибробластов периферических сосудов человека и мезенхимальных стромальных клеток костного мозга человека (МСК). Миофибробласты выделяли из иссеченных периферических вен по методике описанной ранее [196] и выращивали в среде DMEM (Биолот, Россия) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки (Gibco, США), 40 мкг/мл гентамицина, при 37°С и 5% углекислого газа в условиях CO_2 -инкубатора (Binder, Германия). МСК (Биолот, Россия) выращивали в среде alpha-MEM (Sigma, США) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки (Gibco, США), 40 мкг/мл гентамицина, при 37°С и 5% углекислого газа в условиях CO_2 -инкубатора (Binder, Германия).

Фрагменты образцов материалов размером 25 × 25 мм помещали в лунки 6 луночного планшета (Greiner, Германия), по 1 образцу в лунку. Затем на поверхность образцов материалов производили посев клеток в концентрации 5×10^3 кл/см². Культивирование клеток на образцах проводили в течение 5 суток. Для определения количества живых и погибших клеток было проведено окрашивание клеток растущих на поверхности образцов флуоресцентными красителями акридиновым оранжевым (Sigma, USA) – 1 мкг/мл и йодидом пропидия (Sigma, USA) – 1 мкг/мл. Акридиновый оранжевый окрашивает живые и погибшие клетки, йодид пропидия окрашивает только погибшие клетки. Затем образцы инкубировались в течение 10 минут при 37°C [197]. Далее проводили микроскопический анализ образцов с использованием флуоресцентного микроскопа DM 6000 (Leica, Germany). Для анализа подсчитывали не менее 500 клеток на поверхности образца.

Число клеток находящихся в состоянии митоза определяли с помощью флуоресцентной микроскопии, используя прижизненное окрашивание флуоресцентным красителем Hoechst 33342 (Sigma, США). Митотические клетки выявляли по распределению хроматина, характерному для профазы (P), метафазы (M), анафазы (A) и телофазы (T). Для анализа подсчитывали не менее 500 клеток на поверхности образца. Митотический индекс (MI) вычисляли по формуле $MI = (P+M+A+T)/N \times 100\%$, где (P+M+A+T) - количество клеток, находящихся на стадии профазы, метафазы, анафазы и телофазы, а N - общее число проанализированных клеток [198].

Глава 3. ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ОДНОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

3.1 Влияние технологических параметров на строение композитов

Достаточно популярным методом создания одномерных композиционных материалов, объединяющих желаемые эксплуатационные характеристики тонких поверхностных слоев и основного материала, является физическое осаждение в вакууме, особенно разновидности магнетронного распыления [167 – 186]. Упрощенно в этом случае происходит процесс кинетического выбивания атомов с поверхности твердого тела (мишени) за счет передачи им импульсов бомбардирующих эту поверхность ионов рабочего газа и вбивания распыленных атомов на поверхность другого тела (подложки).

Созданный в ИМЕТ РАН метод ионно-атомного осаждения может также быть реализован с использованием технологии магнетронного распыления [187 – 190]. Этот способ заключается в проведении процесса ионного облучения одновременно с осаждением покрытия на подложку. Метод позволяет получать наноконпозиции «покрытие - переходный слой - подложка» из термодинамически несмешиваемых элементов, отличающиеся высокой адгезией и стойкостью к внешним термическим и механическим воздействиям. Режим осаждения с сопутствующим облучением (температура облучения, энергия ионов, интенсивности потоков ионов и атомов) обычно задается так, чтобы процесс каскадного перемешивания (атермический процесс) в растущем слое доминировал над радиационно-стимулированной диффузией (эндотермический процесс), и на границе покрытия и подложки возникали непрерывные ряды твердых растворов [150].

Использование для создания поверхностных слоев метода

магнетронного распыления позволяет избежать перегрева подложки бомбардирующими электронами благодаря их удержанию у распыляемой мишени, что крайне важно для материалов подложки с низкими температурами плавления или чувствительной к температурным изменениям фазовой структурой [177, 183].

При этом работа магнетронной системы обеспечивается множеством технологических параметров, каждый из которых может влиять на процесс распыления и характер создаваемого материала. В данной работе были исследованы такие параметры, как время, мощность и дистанция напыления, приложенное к подложке напряжение смещения, состояние подложки и др.

Общая закономерность изменения состава полученных в данной работе композитов по глубине примерно одинакова (рис. 3): участок глубиной около 20 нм от поверхности (обозначен, как оксидный, в зависимости от условий не меняется и далее рассматриваться не будет) обогащен кислородом за счет активной поверхностной адсорбции на новообразованной поверхности сразу по прекращении напыления, глубже лежат поверхностный слой, состоящий только из материала распыляемой мишени, переходный слой (содержащий элементы как подложки, так и напыляемого вещества), где также наблюдается содержание кислорода, и объем самой подложки.

Текстурирование поверхности композита (образование переходного слоя) связано с тем, что в результате магнетронного распыления атомы и ионы напыляемого вещества не просто конденсируются на поверхности подложки, а подлетают к ней с некоторой избыточной энергией, и их контакт приводит к ряду межчастичных взаимодействий: «вбивания» напыляемых атомов и ионов, «выбивания» ими (при упругом или неупругом взаимодействии с передачей или нет своей дополнительной энергии) и повторного осаждения или наоборот «заглубления» в структуре подложки поверхностных частиц (как элементов подложки, так и ранее осажденных), образования радиационных дефектов, стимулирующих взаимную диффузию элементов осажденного слоя и

подложки на их границе раздела, и т.д. Таким образом, происходит постоянное перемешивание мобилизованных частиц и напыляемого вещества, и поверхностной зоны подложки, испытывающих неоднократные соударения и приведенных в хаотическое движение у (в) поверхности подложки. В конечном итоге поверхностная зона становится достаточно насыщена напыляемым веществом, чтобы ее взаимодействие с новыми потоками атомов и ионов приводило к формированию уже поверхностного слоя композита. Образованию переходного слоя может способствовать шероховатость поверхности, т.к. «перемешиванию» подвергаются частицы на большей площади контакта и уже на различном уровне глубины.

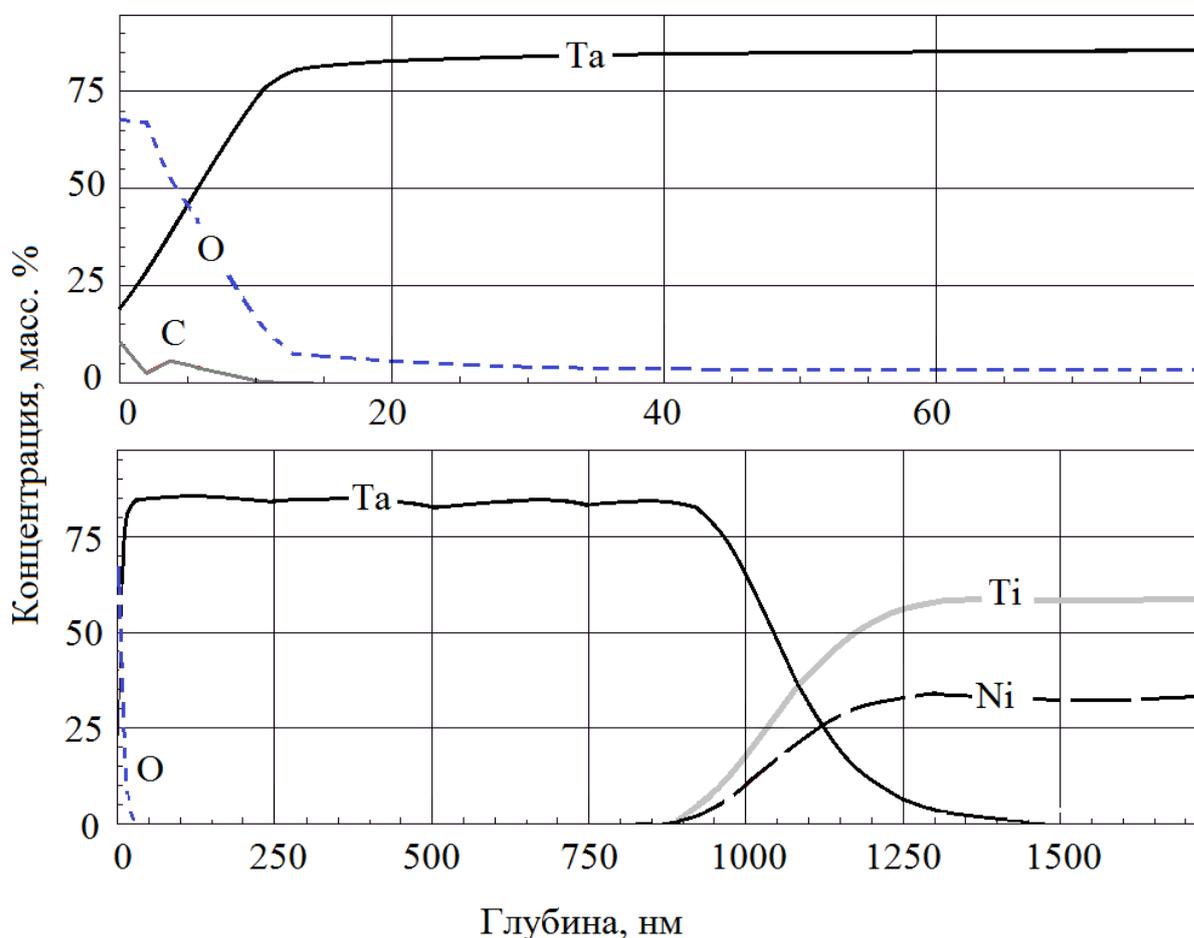


Рис. 3. Зависимость концентрации элементов от глубины послойного анализа в образце «Та/никелид титана», полученном за 30 мин

Наличие в переходном слое кислорода объяснимо. Практически любая

твердая поверхность при наличии доступа к ней O_2 реагирует с ним с образованием оксида (особенно гетерные материалы, как, например, тантал и титан). Используемые в качестве подложек никелид титана, титан, стекло и др. обладают насыщенными кислородом поверхностными слоями различной протяженности. При отсутствии предварительного ионного травления (ПИТ) поверхности подложки на ней остается исходный оксидный слой, который непосредственно перемешивается с напыляемым веществом при формировании переходного слоя композита. При проведении ПИТ содержание кислорода в переходном слое меньше и объясняется адсорбцией активированной в результате ионной бомбардировки поверхностью незначительных примесей остаточного и рабочего газа, а также удаленных («выбитых» ионами аргона в газовую фазу) с поверхности подложки и мишени при их очистке загрязнений, не полностью унесенных из рабочего объема.

3.1.1 Давление рабочего газа

Магнетронное распыление осуществляется в условиях откачки атмосферного газа из рабочей камеры до глубокого вакуума и напуска рабочего газа до давления в десятые доли - единицы Па. При этом рабочее давление играет очень важную роль, поскольку определяет концентрацию частиц рабочего газа, подвергающихся ионизации и производящих бомбардировку поверхности мишени, то есть обеспечивающих сам процесс распыления. С одной стороны давление не может быть ниже определенных величин, при которых концентрации газовых частиц достаточно для зажигания и поддержания плазменного разряда, а с другой - при достаточно большой их концентрации увеличивается расход распыляемой мишени и уменьшается скорость (интенсивность) осаждения (а значит, и изменяется характер формируемых поверхностных слоев), т.к. выбиваемые из мишени атомы и ионы напыляемого вещества испытывают обратное рассеяние на

ионах рабочего газа при их столкновении, и, закономерно, чем большее число частиц газа располагается на траектории их движения, тем меньшее количество материала с мишени попадает на подложку при прочих равных условиях. Наравне с давлением на этот процесс (а значит, энергию напыляемых атомов) влияет и геометрия рабочей зоны [175].

Отмечается, что с увеличением давления незначительно растут зерна создаваемого поверхностного слоя, сильно меняются его текстура (в т.ч. форма зерен; в случае тантала формируется и утолщается аморфный переходный слой с диаметром зерна 2-5 нм) и морфология поверхности, ориентация кристаллической решетки, а также прочностные характеристики; в случае танталовых пленок отмечается влияние рабочего давления и на фазовый состав [168, 172, 175, 176].

В данной работе экспериментальным путем было подобрано оптимальное значение рабочего давления в $2,7 \times 10^{-3}$ Торр ($\approx 0,4$ Па), способствующее длительному стабильному поддержанию магнетронного разряда. При этом согласно литературным данным такое давление способствует образованию прочных пленок тантала кристаллической структуры с низкой поверхностной шероховатостью и высокой плотностью [172, 175, 176].

3.1.2 Время напыления

На рис. 4 показана зависимость толщины поверхностного слоя тантала на плоской подложке никелида титана от времени магнетронного распыления. С увеличением времени напыления до 20 мин толщина и поверхностного (состоящего только из напыляемого вещества), и переходного (содержащего элементы как подложки, так и напыляемого вещества) слоев растет. При дальнейшем увеличении длительности процесса 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. Это происходит, скорее всего, потому что в начале образование слоев носит островковый характер: преодолевая дистанцию напыления, испытывая соударения с частицами рабочего газа, друг другом и поверхностью подложки атомы и ионы напыляемого вещества не оказываются у каждого участка ее поверхности в равном объеме и вначале взаимодействуют с ней хаотично и неравномерно (в том числе с участками, уже образованными предыдущими напыляемыми частицами). А далее (при увеличении времени распыления, а значит воздействия на поверхность) частицы продолжают испытывать соударения, перемешиваясь, пытаются занять термодинамически более выгодное положение, и происходит более равномерное распределение осаждающегося вещества на поверхности. При рассмотрении поперечного сечения образцов видно (рис. 5), что при меньшем времени напыления поверхность проявляет большую неоднородность.

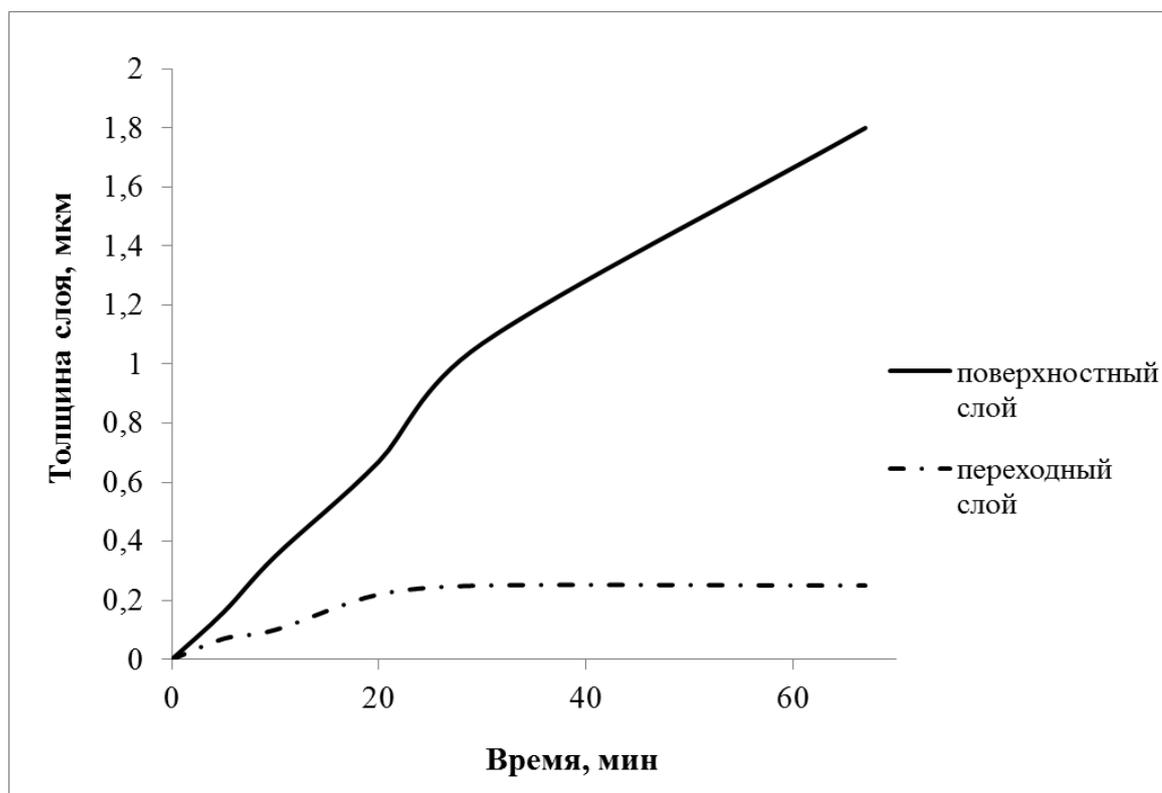


Рис. 4. Зависимость толщины поверхностного слоя от времени магнетронного распыления тантала на подложке никелида титана, полученного при ~ 850 мА, ~ 700 В, $U_{см} 0$ В, дистанции напыления 20 см

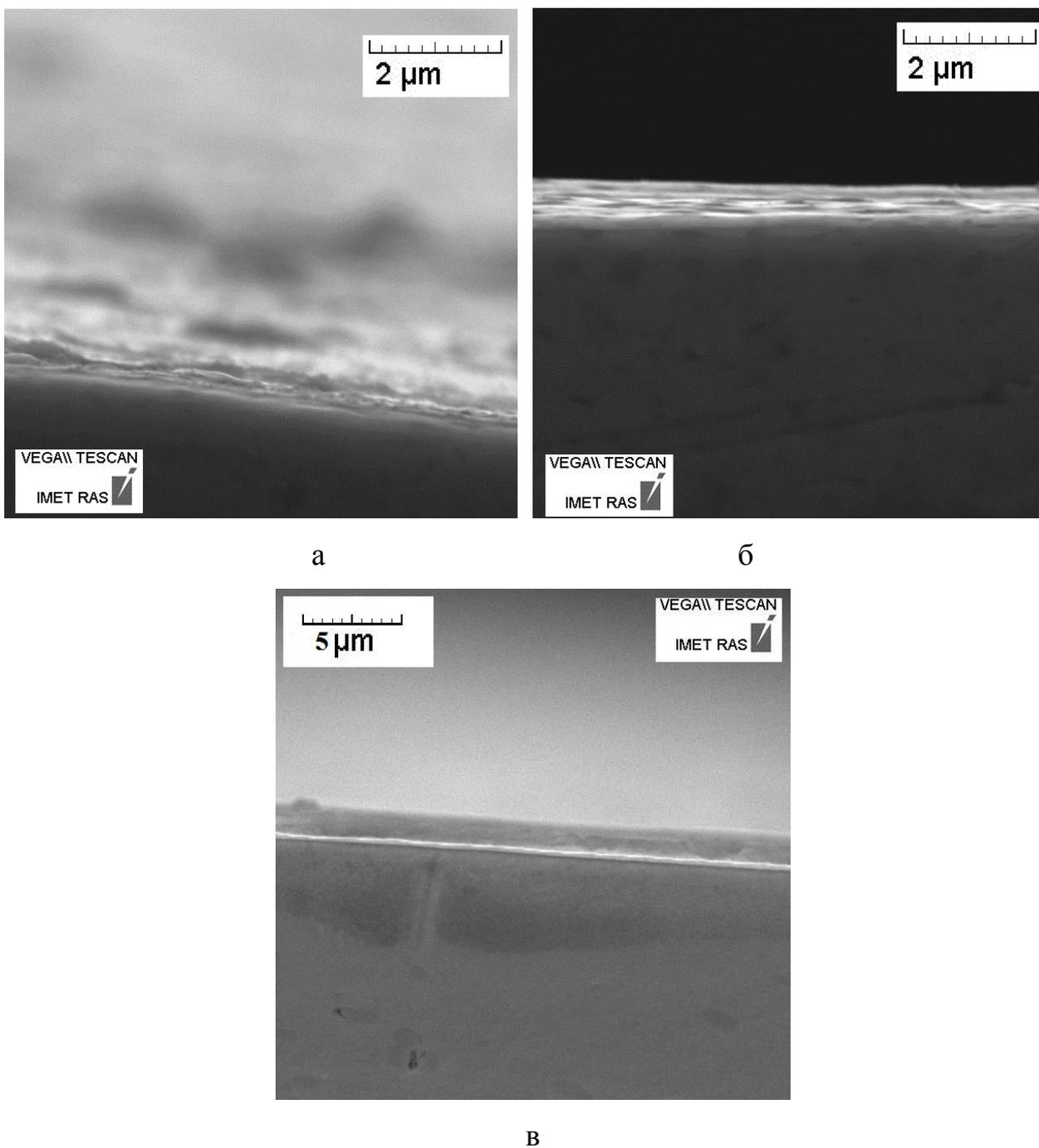


Рис. 5. Зависимость структуры поверхностного слоя от времени магнетронного распыления тантала на подложке никелида титана, полученного при ~ 850 мА, ~ 700 В, $U_{см} 0$ В, дистанции напыления 20 см в течение: а) 10 мин, б) 20 мин и в) 60 мин распыления

Рентгенограммы образцов с никелид-титановой основой и танталовым поверхностным слоем (рис. б) показывают, что в зависимости от времени тантал формируется в двух различных кристаллических состояниях,

обладающих, как известно, совершенно разными свойствами – альфа (кубическая кристаллическая решетка) и бета (тетрагональная решетка с небольшим содержанием кислорода) [161 – 176, 184].

В случае образца с Та поверхностным слоем, полученным в течение 5 минут распыления, основную фазу составляет никелид титана, но наблюдается много пиков β -Та в диапазоне 2-theta от 33 до 81 градусов, что также соответствует различной кристаллической ориентации – $\beta(002)$, $\beta(410)$, $\beta(202)$, $\beta(004)$, $\beta(513)$, $\beta(404)$ и т.д.

В композитах, образованных за 10 и 20 минут распыления основной фазой является β -Та, и наблюдается только 2 основных пика $\beta(002)$ и $\beta(004)$, соответствующих 34 и 73 градусов, но видно наличие и никелида титана.

На 29-й минуте основной пик отвечает уже α -Та - 38,5 градусов $\alpha(110)$, также наблюдаются пики $\alpha(211)$ и $\alpha(220)$ (69,6 и 82,5 градусов, соответственно), а β -Та (пики 34 и 64 градусов – (002) и (333), соответственно) и никелид титана все еще есть на рентгенограмме за счет усреднения результатов по всей глубине исследования; при дальнейшем увеличении времени доминирует α -Та (110, 211 и 220), и наблюдаются незначительные следы β -Та (002 и 004) и никелида титана. Таким образом получается, что независимо от времени распыления вначале формируется бета фаза, а на нее при времени напыления более 20 мин осаждается альфа-тантал.

Те же закономерности наблюдаются при напылении тантала на другие подложки (титан, стекло), которые объединяет наличие кислорода в поверхности.

При создании тонких пленок тантала, согласно литературным данным, возможно образование, как альфа, так и бета фазы [161 – 176, 184]. При этом разработано несколько теорий образования тантала в том или ином фазовом состоянии, в основном связанные с температурой и давлением (определяющим подвижность и энергию атомов) и природой подложки. Однако разные авторы приходят часто к противоречивым результатам.

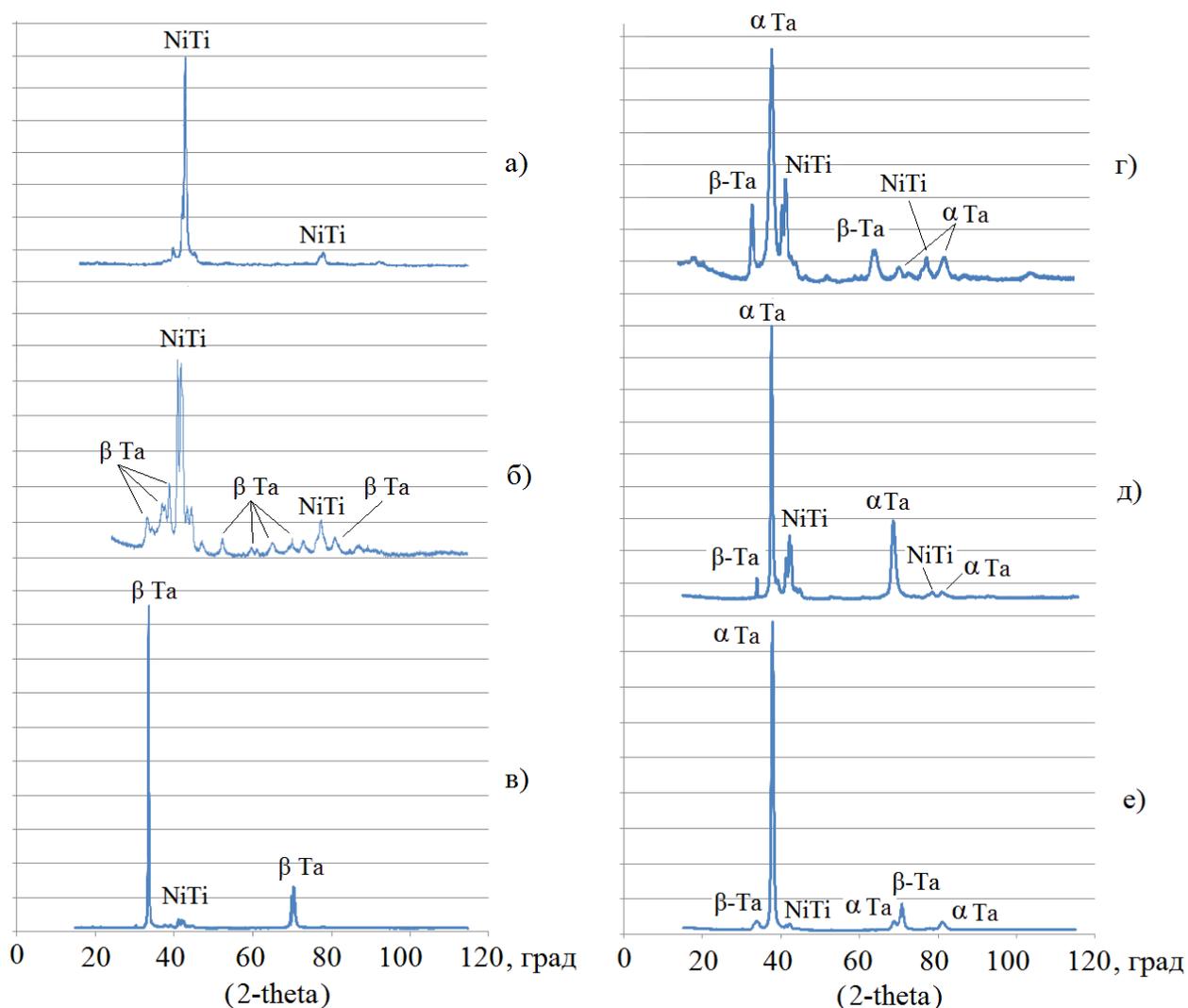


Рис. 6. Рентгенограммы фазового состава а) подложки никелида титана и композита на его основе, полученного за время магнетронного распыления тантала: б) 5 мин, в) 10 и 20 мин, г) 29 мин, д) 30 мин, е) 60 мин при ~ 850 мА, ~ 700 В, $U_{см}$ 0 В, дистанции напыления 20 см

Отмечается, что альфа фаза образуется при температурах более 400 °С, способствующих повышению мобильности напыляемых атомов: либо изначально при подогреве подложки, либо в результате следующего за осаждением отжига (тогда осажденный β -Ta переходит в α -Ta) [155, 161, 168, 173]. Однако при температуре около 400 - 500 °С получали и β фазу (например, в виде частиц, распределенных в α) [161, 168], а α формировалась и без нагрева [171, 174]. Указано, что с ростом температуры уменьшается размер

зерен, количество примесей в поверхностном слое (например, усиливается диссоциация оксидов, т.е. понижается содержание O) и его аморфность.

Присутствие в рабочей атмосфере высокого содержания кислорода, согласно [175] приводит к быстрому формированию оксидов и, следовательно, способствует образованию танталового слоя в бета-состоянии, тогда как в [174] кислородная среда не препятствовала образованию альфа тантала. При напылении на кремниевые и стеклянные подложки давление 0,5 - 0,7 Па в [172, 175, 176] приводило к формированию α -Ta, а при меньшем или большем давлении - β -Ta, а в [174] уже при 0,28 Па образовывалась α фаза.

В работе [176] также происходило формирование альфа тантала при давлениях 0,3 и 1,4 Па, но при осаждении на слой из ранее напыленного α -Ta (110). И было указано, что (110) является наиболее низкоэнергетической решеткой для ОЦК материалов и провоцирует формирование на себе такой же структуры. Являясь зоной зарождения новой поверхности, поверхность подложки задает характер формирования ее структуры. Было показано, что на аморфных углерод-содержащих или оксидных поверхностях (естественное состояние титана и кремния в кислородной атмосфере или стекла) формируется бета тантал, а например, на титане без естественного оксида или TaN формируется альфа [169, 171, 173, 176].

Например, было исследовано формирование двуслойной системы «Ta – Ti – подложка из стекла или кремния» при промежуточном прерывании вакуума (помещения свежесажденного титана в кислород-содержащую атмосферу) и без него [171]. В первом случае всегда образовывался оксид титана и способствовал формированию бета тантала. Без прерывания вакуума на стекле и кремнии формировались, соответственно, бета и альфа формы титана, а на них - α -Ta. β -Ti и α -Ta обладают схожим типом кристаллической решетки (110); параметры решетки α -Ti совпадают с параметрами гексагональной решетки, составленной атомами ближайших плоскостей α -Ta. В этих двух случаях зерна титана могут служить ядром зарождения для

кристаллитов Ta. Аморфный оксидный слой слишком сильно отличается по структуре от кристаллической решетки α -Ta и это различие приводит к образованию β -Ta.

И хотя наличие кислорода на поверхности подложки не всегда препятствовало образованию α -Ta, все же считается, что оно способствует формированию β -Ta. Поэтому его создание в этой работе в начальный период времени на стекле, титане или никелиде титана вполне ожидаемо.

В [173], как и в данном исследовании, было показано, что большее время способствует наслоению α -Ta на ранее образованный β -Ta, но авторы связали это со значительным разогревом поверхности (более 350 °C), тогда как в данной работе температура подложки не поднималась выше 150 °C, а значит повлиять на формирование альфа фазы не могла.

При этом отмечается, что α -Ta - термодинамически более стабильная фаза. Поэтому можно предположить, что альфа фаза формируется в данной работе с увеличением времени в результате более равномерного заполнения поверхности (т.к. с ростом времени напыления возрастает возможность выбора частицей более подходящего состояния и положения), а также из-за возможного локального (в пределах нескольких атомарных слоев, что визуально не заметно) разогрева поверхности и отсутствия израсходованного на формирование подслоя β -Ta кислорода.

Закономерность изменения состава поверхностных слоев вместе с рентгенофазовым анализом позволяет предположить, что на поверхности как подложки, так и поверхностного слоя идет активная адсорбция кислорода, и в случае в малым временем напыления не успевает образоваться чисто металлический поверхностный слой.

3.1.3. Напряжение смещения на подложке

На рис. 7 показана зависимость толщины поверхностного слоя тантала (полученного при ~ 850 мА, ~ 700 В, дистанции напыления 20 см, с ПИТ в

течение 30 мин) на плоской подложке никелида титана от приложенного отрицательного напряжения смещения [183, 187 – 190].

Подав отрицательное напряжение на подложку можно вызвать направленное движение к ней положительно заряженных ионов с высокой энергией. Это могут быть как ионы рабочего газа, так и распыляемой мишени: ионная бомбардировка мишени приводит не только к образованию нейтральных атомов, но и к незначительному выделению заряженных ионов, а нейтральные атомы металла могут ионизироваться в области тлеющего разряда, и доля ионов в потоке вещества может достигать десятков процентов [183]. С одной стороны, ускоренное и направленное движение ионов распыляемого материала увеличивает количество вещества, попадающее на подложку при прочих равных условиях, повышает их энергию и мобильность [173, 175, 183]. С другой стороны, бомбардировка поверхности подложки заряженными частицами способствует более интенсивному перемешиванию поверхностных и напыляемых частиц, способствуя утолщению переходного слоя и повышению однородности образуемых поверхностных слоев.

Напряжение смещения должно также способствовать образованию альфа-тантала [173, 175], но при времени напыления 30 мин существенно не сказалось на фазовом состоянии, т.к. обе фазы присутствовали и при нулевом $U_{см}$.

Напряжение смещения в данной работе оказывает влияние как на толщину слоев, так и на их структуру: 100 В по сравнению с нулевым напряжением смещения уменьшает толщину поверхностного слоя, предположительно, из-за уплотнения структуры дополнительной ионной бомбардировкой, и значительно увеличивает толщину переходного слоя из-за усиленного перемешивания с подложкой. Далее происходит рост толщины поверхностного слоя за счет увеличения скорости осаждения распыляемого вещества и незначительное уменьшение толщины переходного слоя, видимо, в связи с дальнейшим уплотнением его структуры. Оптимальные условия

достигаются при 500 В, а при дальнейшем росте напряжения смещения, скорее всего, начинает происходить некоторое распыление новообразованной поверхности, и толщина поверхностного слоя снова падает, тогда как толщина переходного остается постоянной.

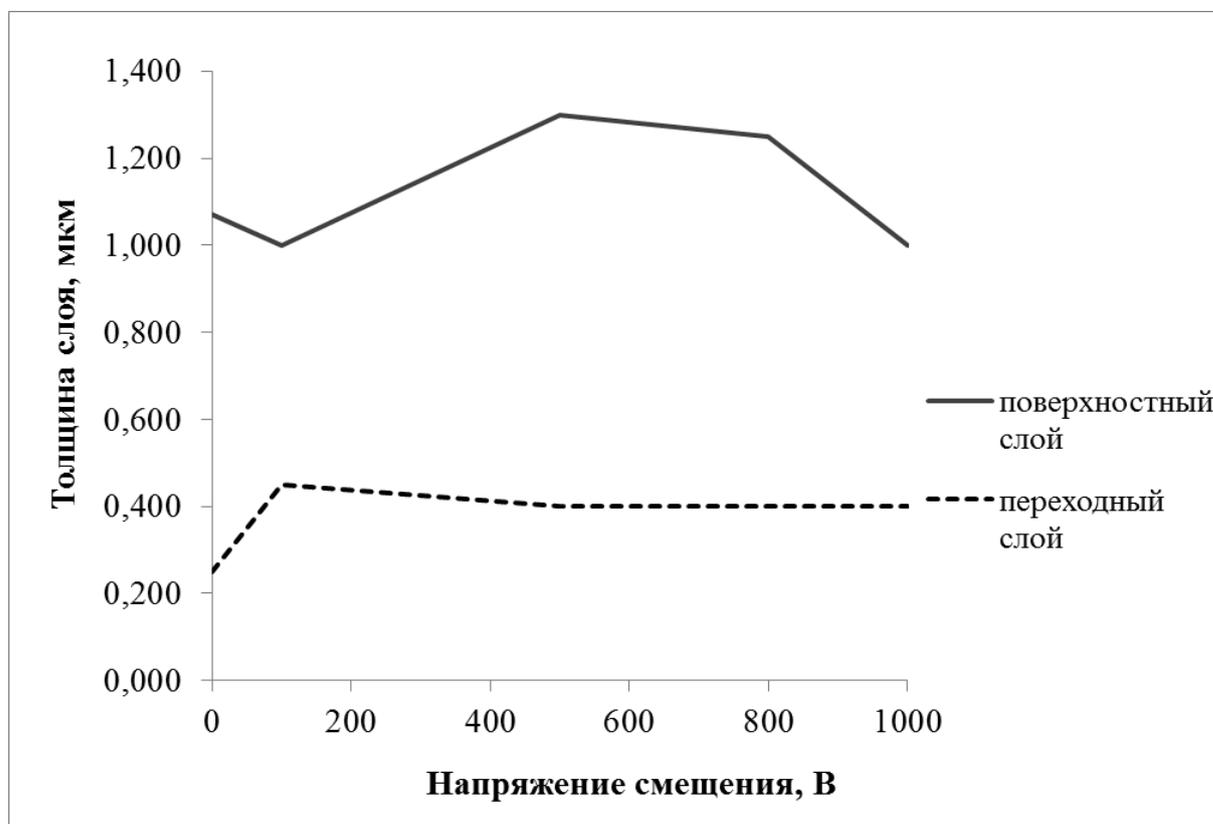


Рис. 7. Зависимость толщины поверхностного слоя тантала на подложке никелида титана, полученного при ~ 850 мА, ~ 700 В, дистанции напыления 20 см, с ПИТ в течение 30 мин, от напряжения смещения

Приложение напряжения смещения вызывало 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, и поверхность после 1000 В не отличалась от полученной при нулевом напряжении смещения (рис. 8). Появление этих складок, по-видимому, можно объяснить возникновением на поверхности композита остаточных напряжений сжатия. 500 В провоцируют равномерное

распределение точечных углублений, которые, скорее всего, явились следами ионной бомбардировки [150], но при травлении слоя глубиной примерно 10 нм ямки и любые сравнимые с ними по масштабу неоднородности пропадали.

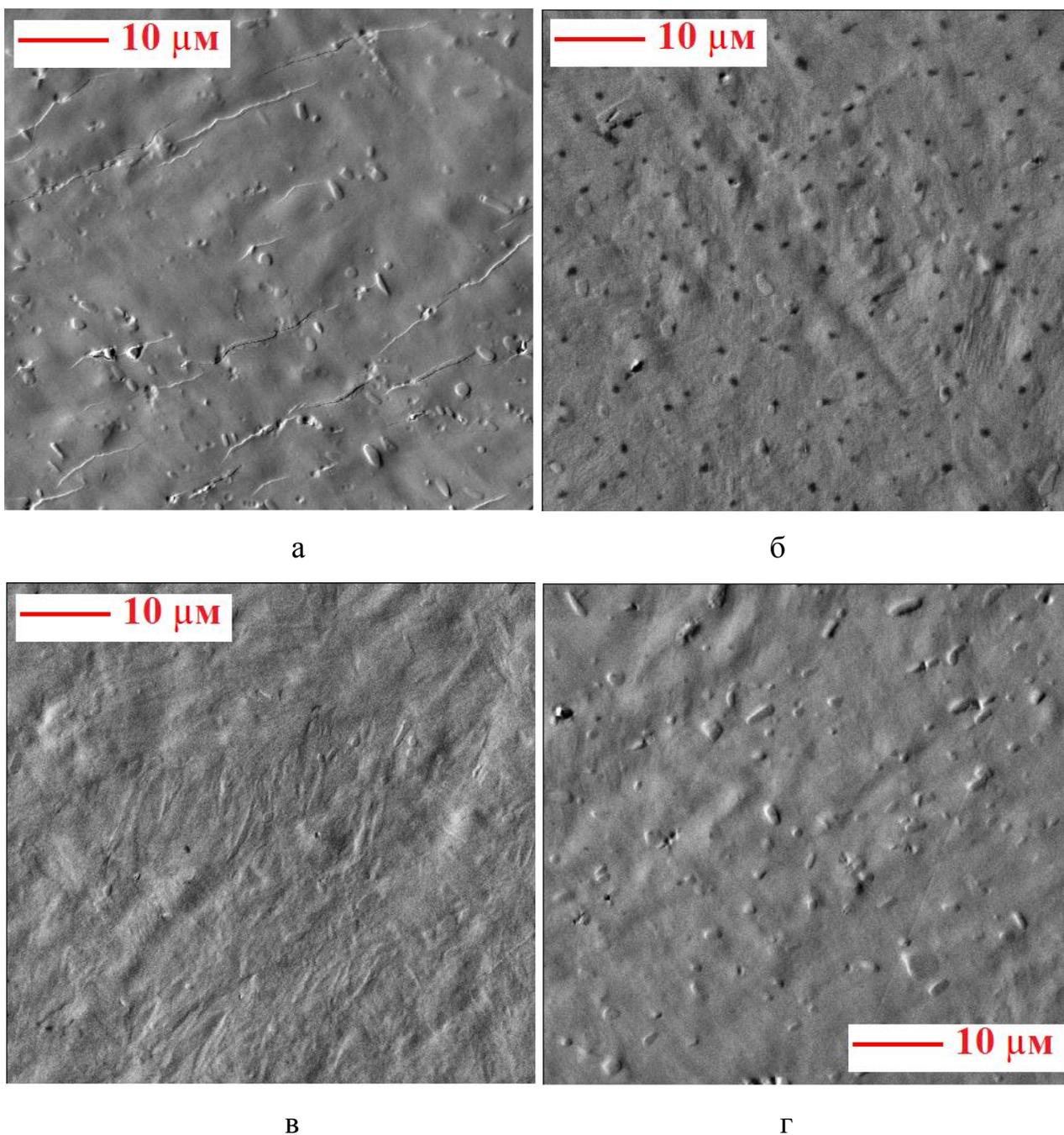


Рис. 8. Внешний вид поверхностного слоя тантала на подложке никелида титана, полученного при ~ 850 мА, ~ 700 В, дистанции напыления 15 см в течение 30 мин при $U_{см}$: а) 100 В, б) 500 В, в) 800 В, г) 1000 В

3.1.4 Дистанция напыления

С увеличением дистанции напыления больший объем напыляемого вещества рассеивается в сторону от подложки: согласно своей траектории, или сталкиваясь с частицами газа и теряя энергию направленного движения. При прочих равных условиях суммарная толщина слоев закономерно увеличивается при меньшем расстоянии от мишени до подложки (рис. 9), но уменьшается толщина переходного слоя, что можно объяснить более интенсивным потоком напыляемого вещества, равномерно, но быстрее заполняющим поверхность и менее проникающим в подложку, тогда как меньшая интенсивность напыляемого потока (при большем расстоянии) способствует более длительному образованию переходного слоя, прежде чем начнется формирование поверхностного. На примере толстых слоев это можно наглядно показать благодаря элементному картированию (рис. 10): например, в композитах полученных при ~ 850 мА, ~ 700 В, $U_{см}$ 1000 В, с ПИТ в течение 120 мин (рис. 9) граница раздела между танталом и никелидом титана при расстоянии 100 мм намного резче, чем при 200 мм.

При этом наблюдается незначительное напыление материала с обратной стороны подложки (слой 50 -100 нм толщиной за 30 мин напыления), что также можно объяснить большой дистанцией напыления: при преодолении больших расстояний распыляемые частицы полностью теряют дополнительную энергию и направленное движение и замедляются до тепловых скоростей, соответствующих температуре газа, начиная двигаться, как любые атомы в газообразном состоянии, и могут конденсироваться на обратной стороне подложки при столкновении с ней [183]; в результате многократных столкновений и отражений на атомах рабочего газа также существует вероятность попадания на обратную сторону подложки распыляемых атомов, еще не потерявших всю кинетическую энергию.

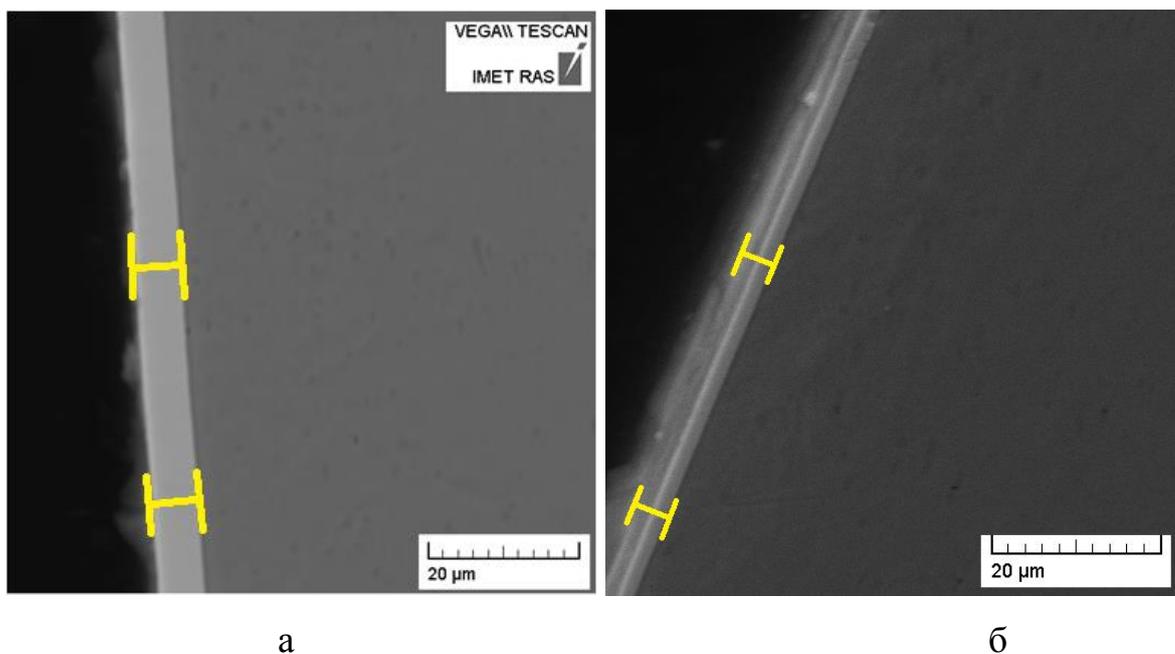


Рис. 9. Зависимость толщины поверхностного слоя от дистанции напыления тантала на подложку никелида титана при ~ 850 мА, ~ 700 В, $U_{см}$ 1000 В, с ПИТ в течение 120 мин: а) 100 мм – 6,3 мкм, б) 200 мм – 3,6 мкм

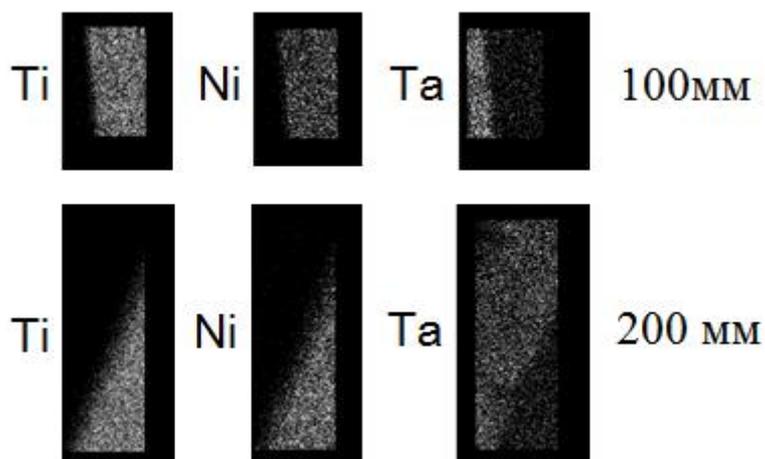


Рис. 10. Распределение элементов в композитах «тантал-никелид титана», полученных при ~ 850 мА, ~ 700 В, $U_{см}$ 1000 В, с ПИТ в течение 120 мин и дистанции 100 и 200 мм

3.1.5 Мощность напыления

Рабочая мощность на магнетроне, задаваемая разностью напряжений между электродами (напряжением, ускоряющим ионы) и рабочей силой тока, определяет интенсивность ионизации рабочего газа и, соответственно,

распыления мишени, а следовательно – объем, скорость и энергию напыляемых частиц. Ионы придают напыляемым частицам значительную кинетическую энергию, которая позволяет им перемещаться на большие расстояния и активизирует процесс конденсации частиц на подложке, существенно повышая адгезию между компонентами и повышая плотность создаваемых поверхностных слоев [183].

С ростом мощности напыления до 30 % от максимально возможной растут толщины и поверхностного, и переходного слоев (рис. 11), 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 (рис. 12).

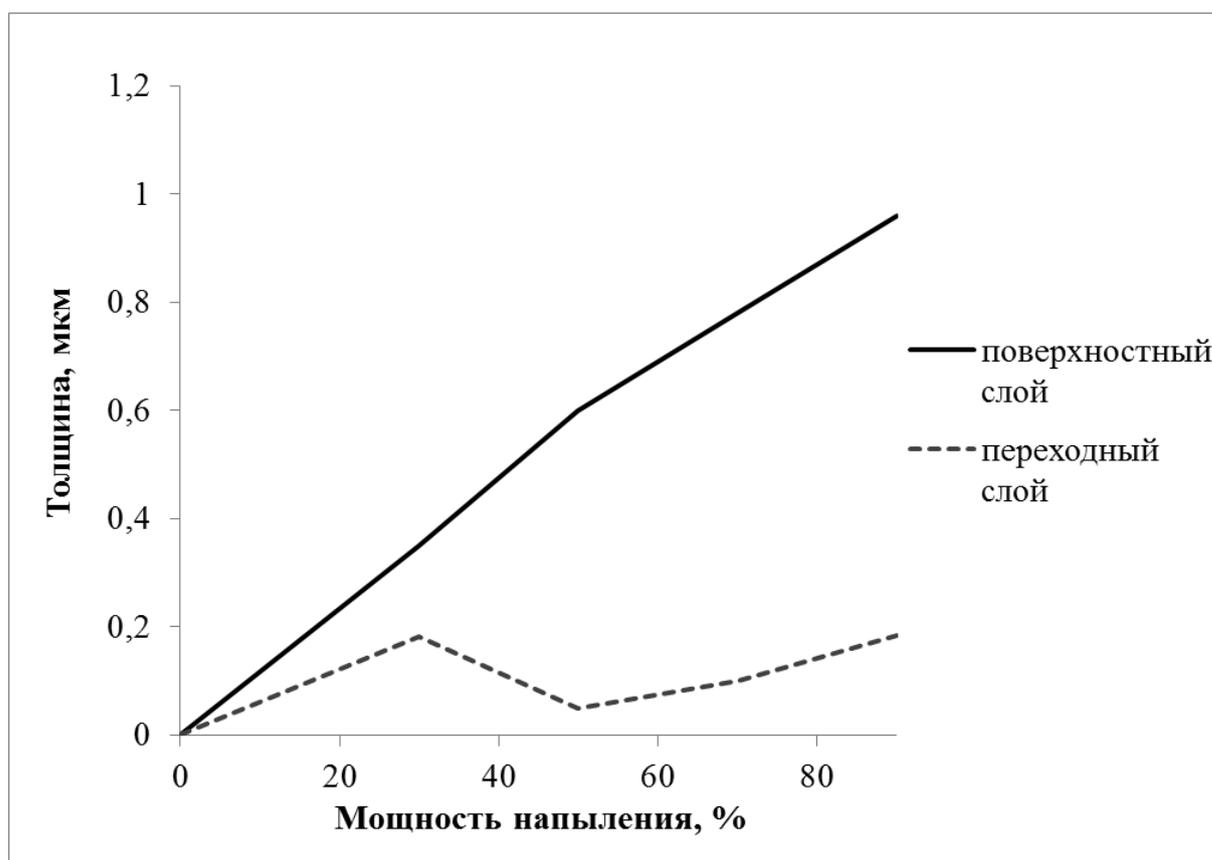


Рис. 11. Зависимость толщины поверхностного слоя титана на подложке стекла, полученного при ~ 860 мА, ~ 400 В, $U_{см} 0$ В, дистанции напыления 15 см, в течение 30 мин, от мощности напыления

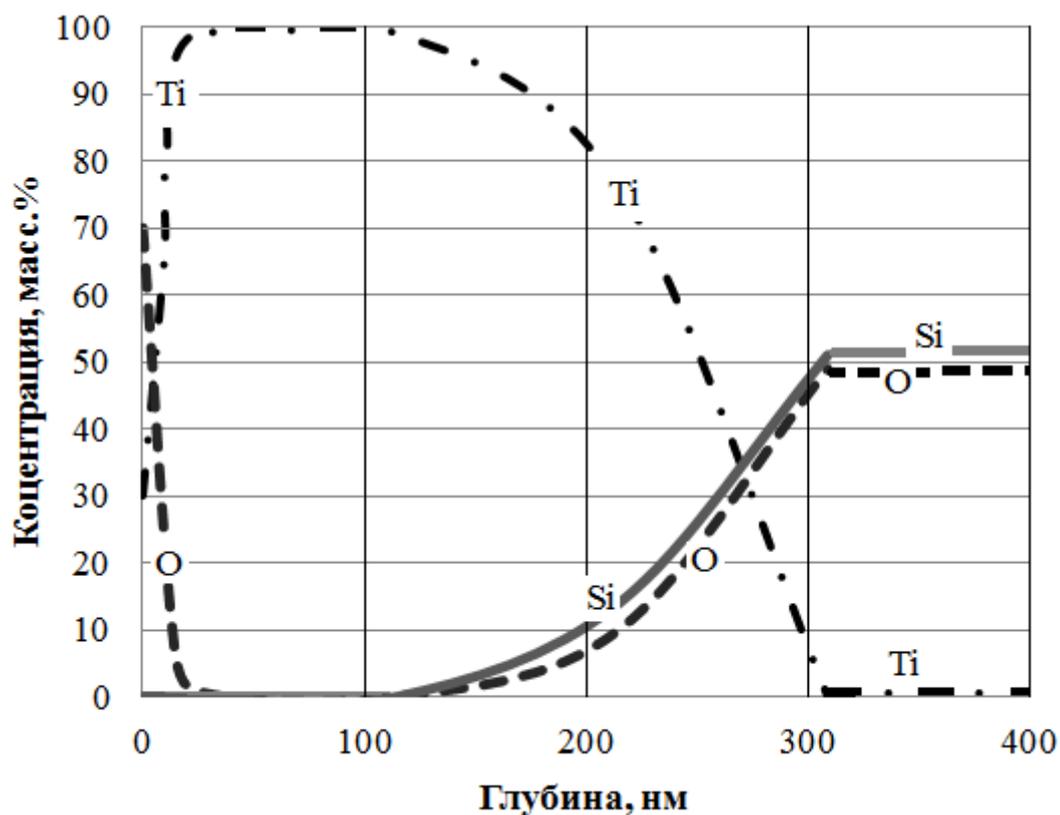


Рис. 12. Послойный элементный анализ состава поверхности (б) композита «поверхностный слой из титана – основа из диоксида кремния», полученного в течение 30 мин распыления при ~ 370 мА, ~ 360 В, $U_{см}$ 0 В и дистанции напыления 15 см

В интервале мощностей 30 – 50 % толщина переходного слоя падает, а при дальнейшем увеличении мощности снова растут толщины и поверхностного, и переходного слоев. Увеличение толщин можно объяснить ростом скорости распыления мишени [183], а промежуточное убывание переходного слоя – уплотнением структуры и уменьшением возможного времени образования при увеличении энергии и плотности потока распыляемого вещества. При увеличении мощности напыления тантала более 70% толщина поверхностного слоя возрастает незначительно, а переходного в случае металлической подложки остается неизменной, а стеклянной (рис. 11) - 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.

В литературе при исследовании напыления тантала не отмечается влияния повышения мощности на фазовый состав, но указывается изменение ориентации кристаллической решетки, морфологии поверхности, увеличение скорости напыления, плотности поверхностного слоя, размера зерен (в т.ч. их удлинение), и связанное с этим уменьшение содержания кислорода [167, 170, 172, 175]. Предполагается, что меньшая мощность, способствуя уменьшению скорости и увеличению времени осаждения слоя заданной толщины, приводит к увеличению миграции напыляемых атомов [175].

3.1.6 Обработка поверхности

Любая естественная поверхность обладает некоторой шероховатостью. При исследовании послойного состава образцов методами, анализирующими достаточно большие площади, рельеф поверхности не может не оказать влияния на видимые величины толщины слоев. Шероховатость поверхности влияет на видимую толщину как поверхностного, так и переходного слоев, т.к. в результате столкновительного взаимодействия частиц газа и поверхности подложки распыляемые атомы стремятся равномернее распределиться по всей поверхности, затрачиваясь в т.ч. на заполнение рельефных участков.

Результаты исследования структуры композитов с помощью АЭС (исследуемый участок около 5×5 мм² является рельефным) в зависимости от обработки поверхности (зернистости шкурок или дисперсности алмазных суспензий) на примере композитов «поверхностный слой из титана – основа из нержавеющей стали», полученных в течение 2 ч при ~ 850 мА, ~ 400 В и дистанции напыления 15 см без проведения предварительного ионного травления (ПИТ) поверхности подложки, приведены в табл. 5. Чем тоньше обработка поверхности (меньше шероховатость) тем меньше видимая величина толщины переходного слоя (но полностью не сводится к нулю) и

больше – поверхностного, причем изменение толщин уже после обработки бумагами с зернистостью 180 grit весьма незначительно, что позволяет предположить: на полированной поверхности результаты измерения толщины близки к реальным значениям.

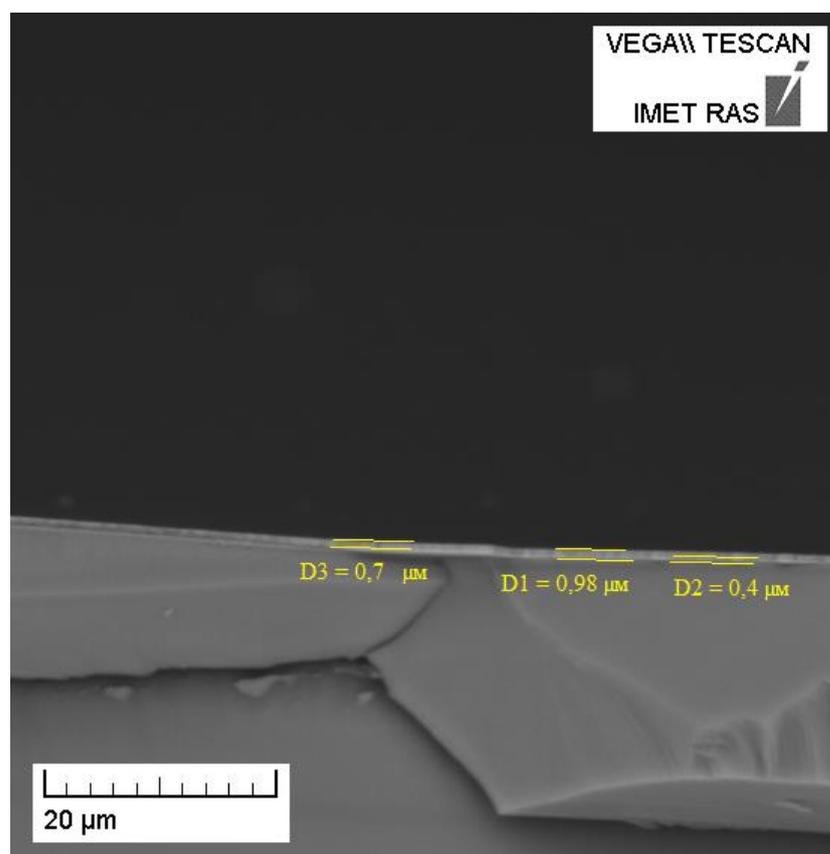
Таблица 5

Толщина поверхностного и переходного слоев в зависимости от обработки поверхности

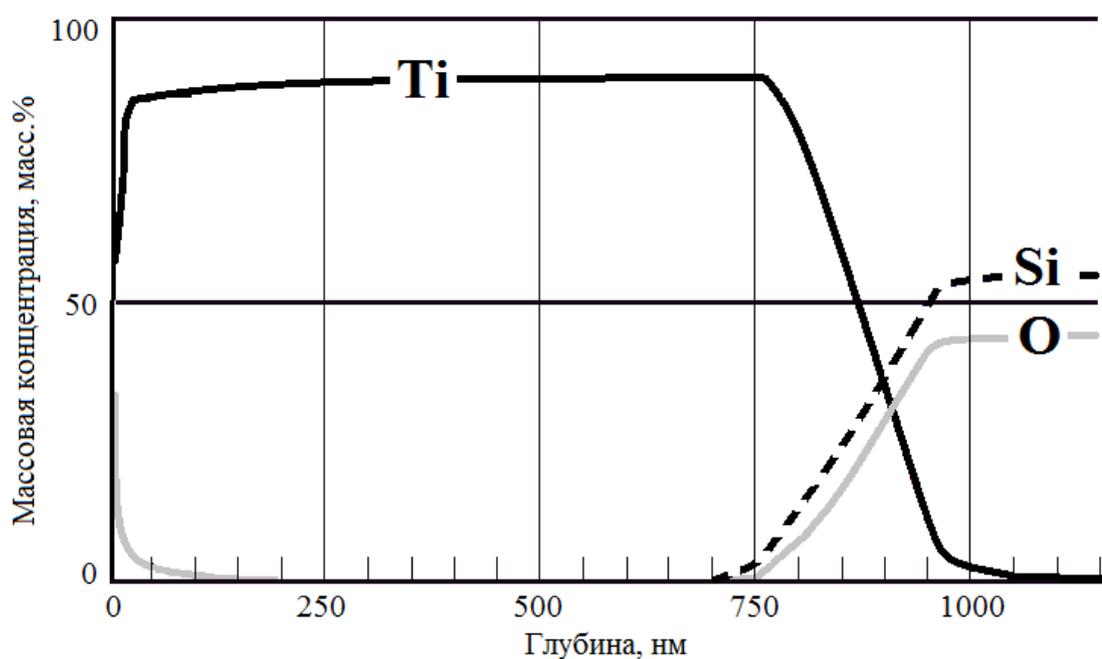
Слой	Толщина слоев, мкм					
	Зернистость, grit					Дисперсность, мкм
	60	180	240	600	800	
Поверхностный	1	1,25	1,35	1,4	1,3	1,45
Переходный	1,2	0,9	0,85	0,85	0,8	0,8

Проведение ПИТ поверхности подложки бомбардировкой ионов способствует не только очистке поверхности от примесей, но также тонкой полировке и активации поверхностного слоя подложки, что обеспечивает образование устойчивого переходного слоя.

При исследовании послойного состава с помощью ЭОС возможен анализ крайне малых участков поверхности и значением шероховатости после тонкой поверхностной обработки можно пренебречь. При исследовании поперечных «срезов» образцов с помощью СЭМ при условии сохранения слоя можно непосредственно увидеть измеряемую толщину. При этом методы СЭМ и ЭОС дают схожие результаты (рис. 13).



a



б

Рис. 13. СЭМ-изображение поперечного скола (а) и послойный элементный анализ состава поверхности (б) композита «поверхностный слой из титана – основа из диоксида кремния», полученного в течение 30 мин распыления при ~ 1100 мА, ~ 400 В, $U_{см}$ 0 В и дистанции напыления 15 см

3.1.7 Природа материалов

У каждого материала есть свои особенности: температура плавления, твердость, пористость и т.д. В данной работе для сравнения использовались мишени и подложки различной природы, и помимо сходства закономерностей формирования композитов было отмечено некоторое различие.

Распыление олова возможно при низких мощностях, т.к. материал обладает низкой температурой плавления, а энергия бомбардирующих мишень ионов аргона и удерживаемых у ее поверхности эмитированных плазмообразующих электронов во многом затрачивается на нагрев мишени [183, 184]; при этом формирование переходного и поверхностного слоев из этого легкоплавкого материала происходит быстрее, чем из более тугоплавких, например за 4 мин напыления при мощности 10 % суммарная толщина слоев составляет 0,33 мкм.

Формирование переходного слоя на стекле труднее, чем на металле, и на него, как на диэлектрик невозможно подать напряжение смещения, но распыляемые элементы могут быть обнаружены глубоко в подложке за счет диффузии в порах. Переходный слой на стекле получается тоньше, чем на никелиде титана, где он в свою очередь тоньше, чем на стали и т.д.

Титан и тантал в процессе напыления ведут себя схожим образом, при равных условиях формируя слои, подобные по толщине (рис. 14, а). В случае рентгенофазового анализа титанового поверхностного слоя наблюдается бета фаза (кубическая кристаллическая решетка), что согласуется с литературными данными (рис. 14, б) [171].

Поверхностный слой полностью повторяет морфологию поверхности подложки, например, титан на никелиде титана не скрывает частицы интерметаллида (рис. 15,а), а на плоскопараллельной пластине кварца образует равномерно гладкий и плоский слой (рис. 15, б).

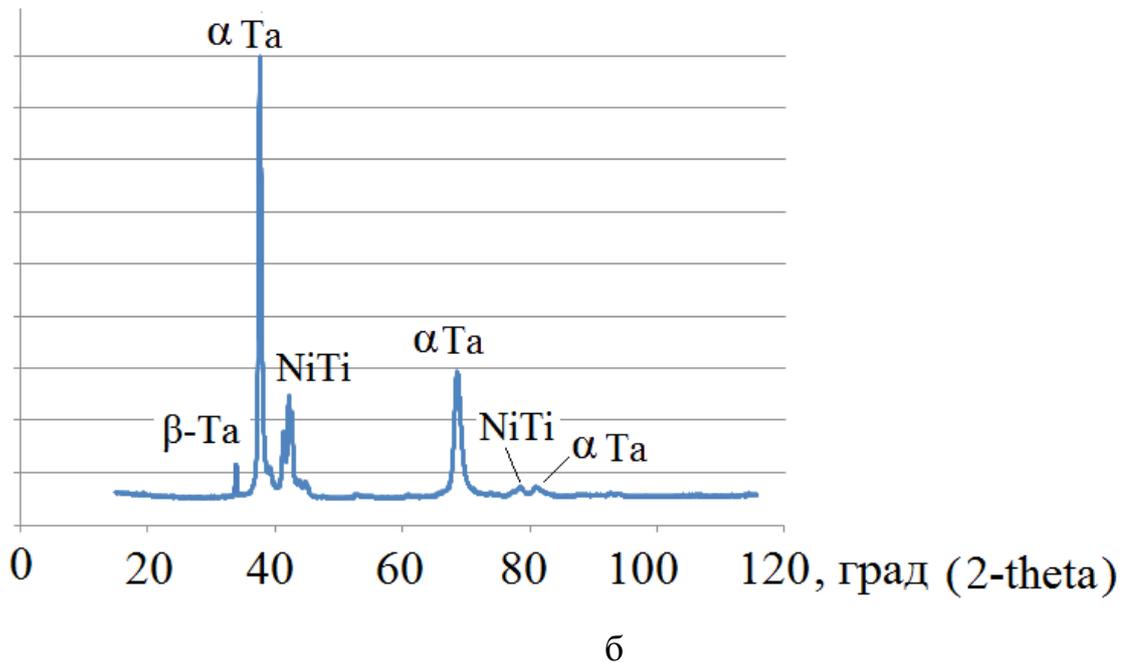
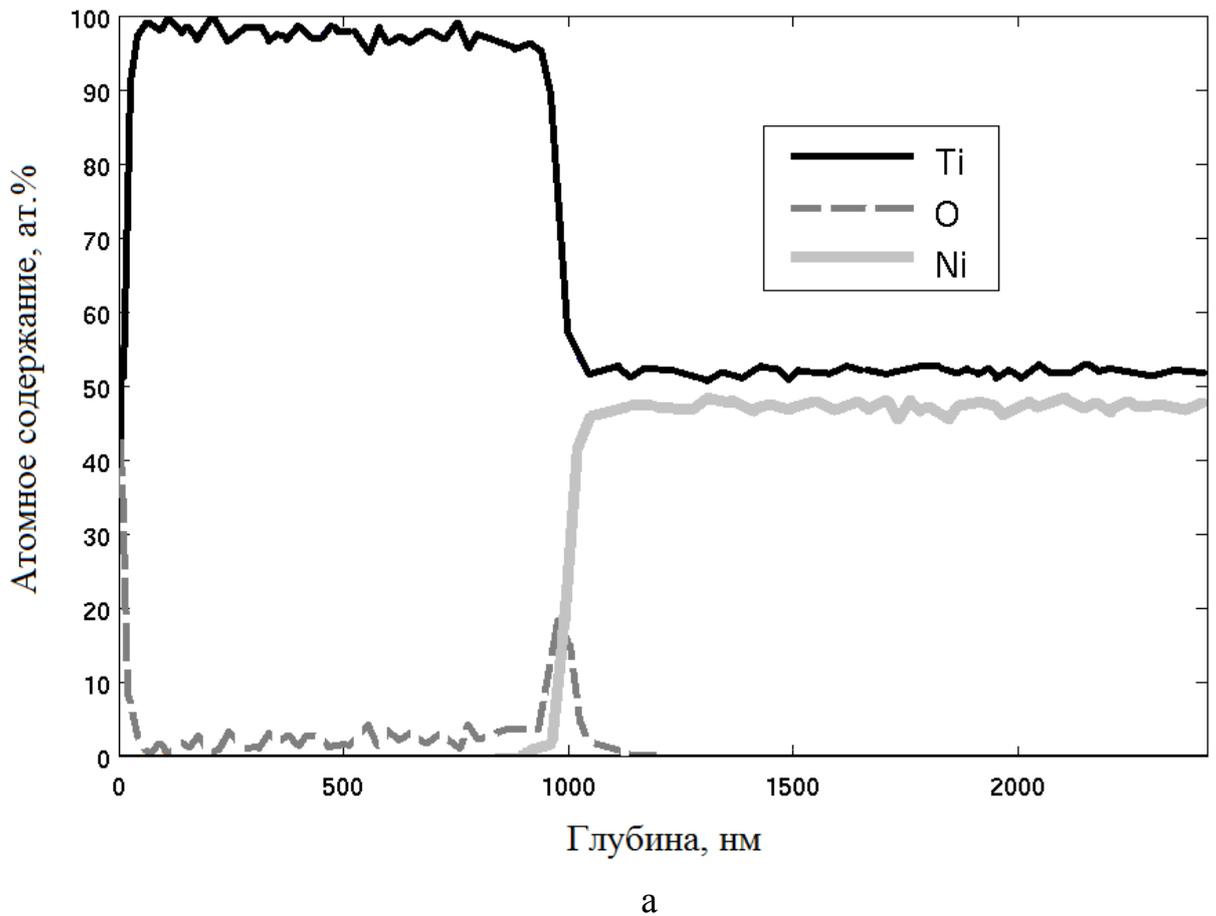
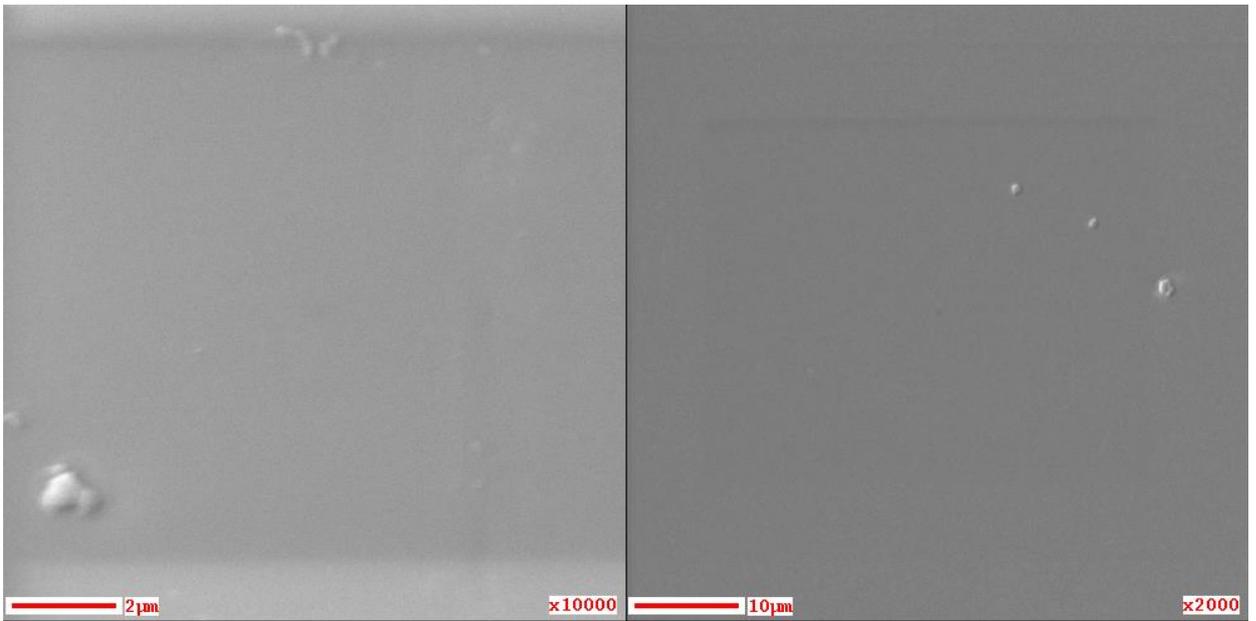
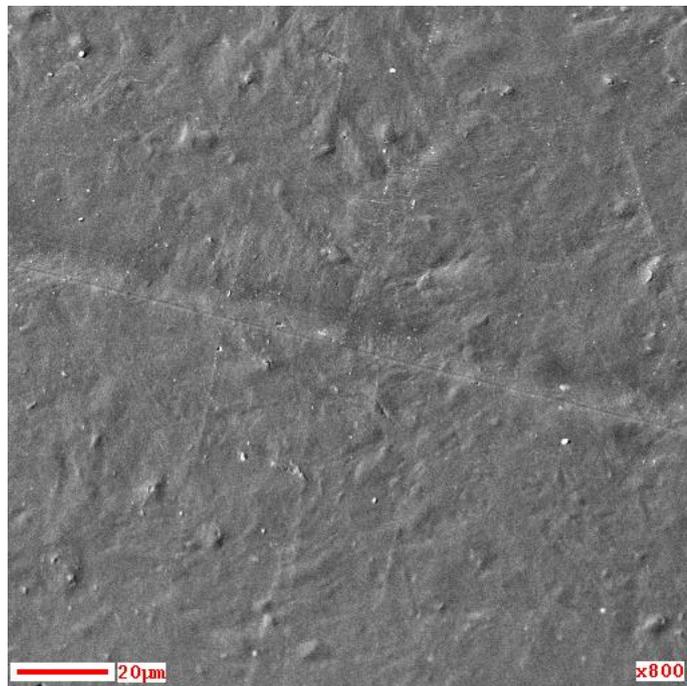


Рис. 14. Послойный (а) и рентгенофазовый (б) анализы поверхности композита «поверхностный слой из титана – основа из никелида титана», полученного в течение 30 мин распыления при ~ 860 мА, ~ 400 В, $U_{см}$ 0 В, дистанции напыления 15 см



а



б

Рис. 15. Внешний вид поверхности композитов с поверхностным слоем из титана на кварце (а) и никелиде титана (б), полученных в течение 30 мин распыления при ~ 860 мА, ~ 400 В, $U_{см}$ 0 В, дистанции напыления 15 см

3.1.8 Заключение

Методом магнетронного распыления в вакууме были получены нано- и микроразмерные многослойные композиционные материалы с поверхностными слоями тантала, титана, меди, олова и др. металлов на плоских и проволочных подложках из никелида титана, титана, стекла, стали, меди и т.д.

Показано наличие переходного слоя, содержащего элементы и подложки, и распыляемой мишени и обеспечивающего высокую адгезию поверхностного слоя к подложке. Зона до 20 нм глубины от поверхности и переходный слой насыщены кислородом.

Установлена нелинейно возрастающая зависимость толщины поверхностного слоя от времени распыления и прекращение роста толщины переходного слоя с определенного момента.

Отмечено, что напряжение смещения на подложке способствует увеличению однородности слоев и толщины переходного слоя, пока не начинает происходить распыление новообразованной поверхности и уменьшение толщины поверхностного слоя.

Обнаружено, что при большей дистанции напыления образуется переходный слой большей протяженности. При дистанциях 100 – 200 мм наблюдается небольшое напыление на обратную направлению распыляемого потока сторону подложки.

Показано, что с увеличением мощности происходит уплотнение и последующий рост толщин и поверхностного, и переходного слоев; большие мощности могут приводить к незначительному росту поверхностного слоя при отсутствии изменения переходного, большом расходе мишени и вероятности загрязнения поверхности композита.

3.2 Создание биосовместимых композитов с основой из наноструктурированного никелида титана

На светлопольных и темнопольных ПЭМ изображениях подложек в виде проволок из наноструктурного никелида титана (рис. 16) можно видеть, что зерна сплава напоминают нановолокна, имея размер поперечного сечения в пределах 30-70 нм, а продольного – микрометры. При этом зерна вытянуты вдоль оси проволоки. На светлопольном изображении четко выражены скопления дислокаций. Можно предположить, что размеры и взаимное расположение зерен, как и дислокационные скопления, явились результатом деформации в процессе получения образцов.

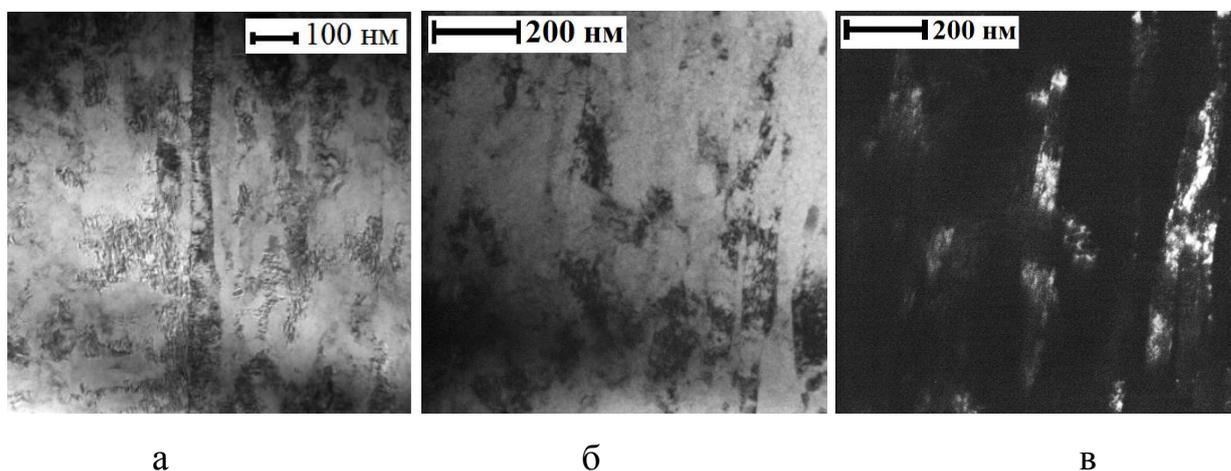
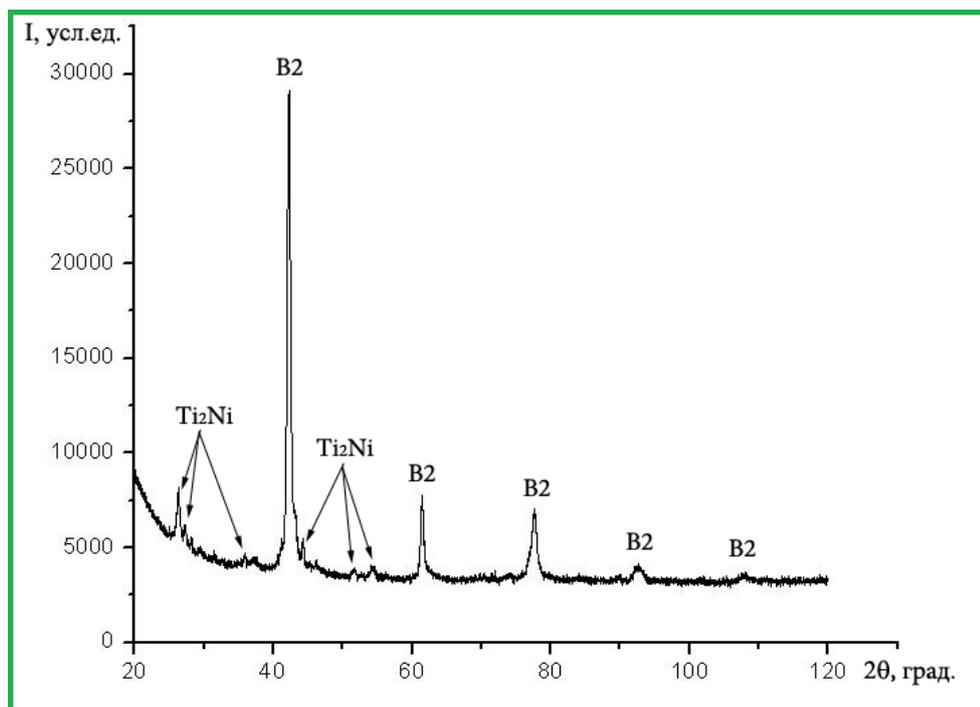
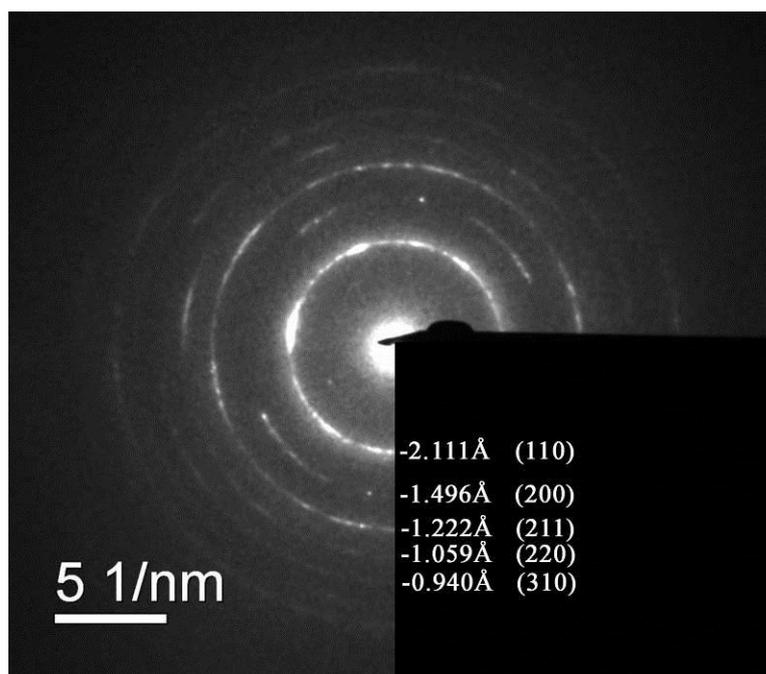


Рис. 16. Светлопольное (а, б) и темнопольное (в) изображения ПЭМ деформированных зерен и скоплений дислокаций в составе исходного никелида титана

Согласно микродифракционной картине, энергодисперсионному и рентгеноструктурному анализу объем материала представлен основой из В2-фазы $TiNi$ и включениями интерметаллидов Ti_2Ni . Характер рентгенограмм свидетельствует, что состав не меняется после термической обработки. Узкие пики (рис. 17), отвечающие основной фазе материала, на всех рентгенограммах указывают на мелкозернистую кристаллическую (нанокристаллическую) структуру.



a)



б)

Рис. 17. Фазовый состав исходного никелида титана: (а) рентгенограмма, (б) микродифракционная картина.

Анализ микроструктур (рис. 18) подтверждает, что основа исследуемого сплава представлена B2-фазой, а также, что в материале присутствуют

интерметаллиды Ti_2Ni . Они образуются еще при кристаллизации сплава и обладают значительно большей твердостью, чем сама матрица. Размеры и объемная доля интерметаллидов Ti_2Ni после отжига не изменяются. Таким образом было доказано, что исследованный сплав обладает наноструктурой и составом, отвечающим за необходимые механические свойства.

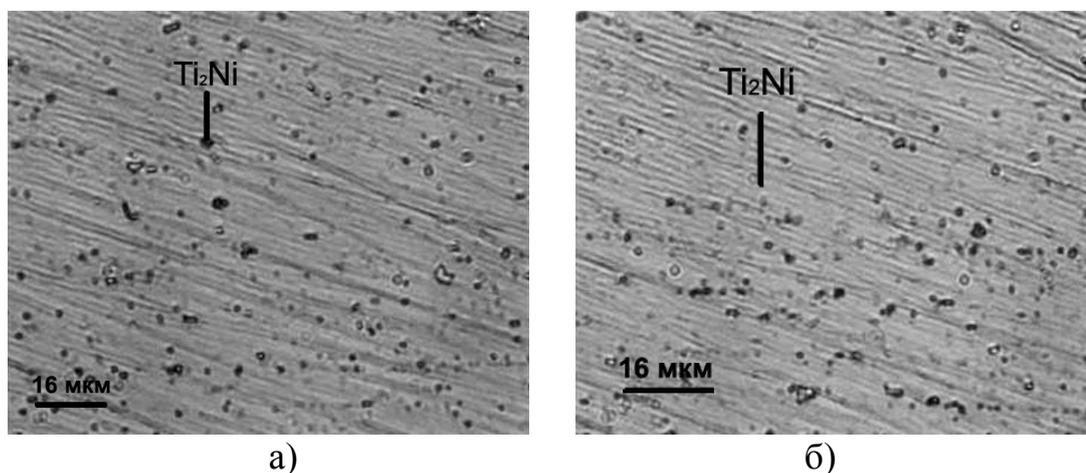


Рис. 18. Микроструктура поверхности образцов никелида титана: а) в исходном состоянии; б) после отжига $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

При любом режиме напыления на поверхности композитов также четко выражены частицы интерметаллидов, более твердые, чем матрица и, видимо, не удаленные и не сглаженные при полировке (рис. 19).

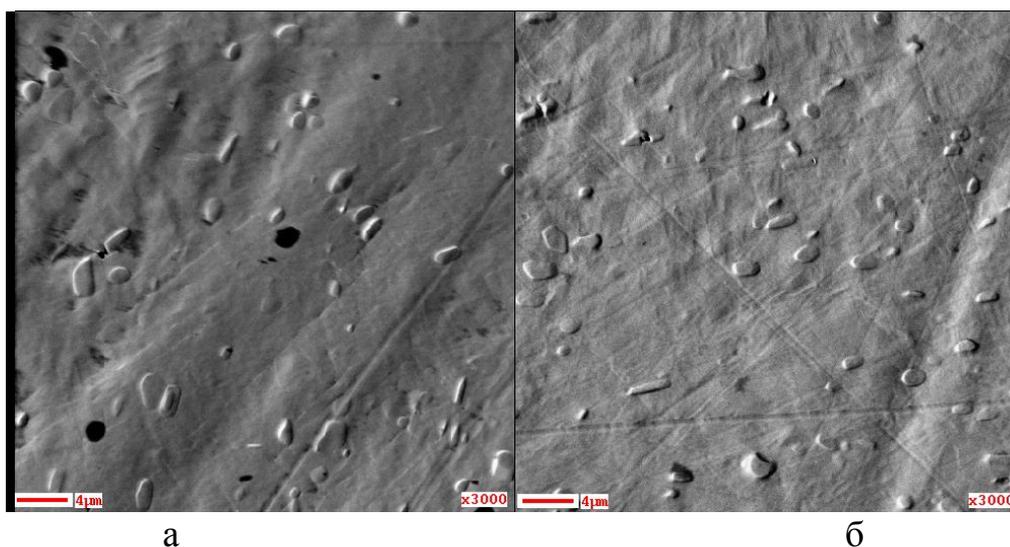


Рис. 19. Внешний вид поверхностного слоя тантала на подложке никелида титана, полученного при $\sim 850\text{ мА}$, $\sim 700\text{ В}$, $U_{см} 0\text{ В}$, дистанции напыления 20 см в течение: а) 10 мин и б) 30 мин распыления

При напылении на неподвижную плоскую подложку и на вращающуюся проволоку за один и тот же период времени слои получаются разными по толщине, т.к. каждый участок проволоки на самом деле подвергается напылению меньшее время (рис. 20). Но закономерности изменения состава композитов остаются идентичными для плоских и проволоочных образцов.

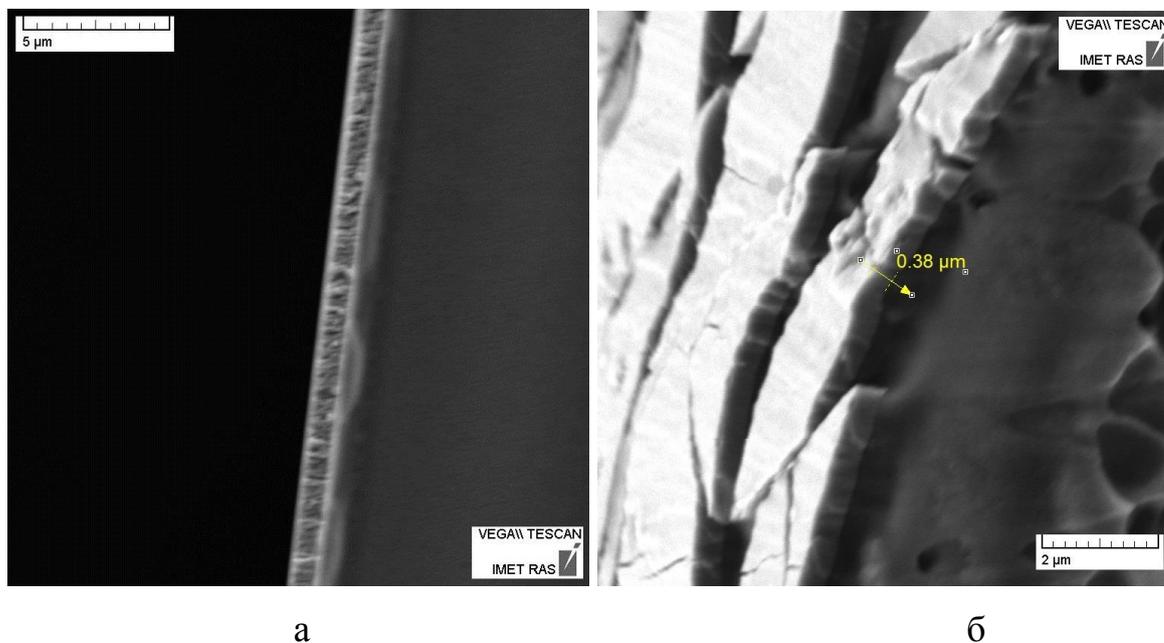


Рис. 20. Поверхностный слой в образце «Та/никелид титана» на пластинчатой (а, ≈ 1 мкм) и проволоочной подложке (б, $\approx 0,4$ мкм), полученный за 30 мин

Согласно данным, описанным в предыдущей главе, в зависимости от времени напыления возможно формирование поверхностного слоя из тантала в бета, альфа фазах или их смеси. При этом в литературе отмечается, что β -Та проявляет большую твердость и хрупкость, а α -Та более пластичен [169, 172, 173, 175]. При исследовании коррозионной стойкости никелида титана и его модификаций было отмечено, что формирование толстых поверхностных покрытий отрицательно сказывается на свойствах материала [1, 50, 54, 71, 96 – 99, 127]. Поскольку создаваемый поверхностный слой должен подстраиваться под проявление никелидом титана сверхэластичности, ЭПФ и т.д., но служить барьером, препятствующим контакту никелида титана и окружающей среды, в

данной работе был сделан вывод, что наилучшими характеристиками должен обладать поверхностный слой толщиной до 1 мкм, состоящий из смеси α - и β -Ta (в случае плоской подложки соответствует режиму напыления в течение 30 мин).

Также для получения тонких, но равномерных, однородных и прочных поверхностного и переходного слоев оптимальными для их создания посчитали следующие условия: дистанция напыления 15 см, мощность на магнетроне в размере 70 % от максимально возможной, напряжение смещения на подложке 500 В, тонкая шлифовка поверхности подложки, проведение ее предварительного ионного травления.

3.3. Выводы по главе 3

Разработана технология создания слоистых композиционных материалов с помощью модифицированного метода магнетронного напыления. Показано, что при осуществлении этого метода формируется многослойная структура «оксидный слой – поверхностный слой – переходный слой – основа», на характеристики которой влияют технологические параметры процесса. Установлено, что с увеличением дистанции напыления растет толщина поверхностного слоя и падает протяженность переходного слоя при повышении однородности и уплотнению структуры обоих; при дистанциях 100 – 200 мм наблюдается небольшое напыление на обратную направленную распыляемого потока сторону подложки; напряжение смещения на подложке способствует увеличению однородности слоев и толщины переходного слоя, пока не начинает происходить распыление новообразованной поверхности и уменьшение толщины поверхностного слоя; с увеличением мощности происходит уплотнение и последующий рост толщин и поверхностного, и переходного слоев; большие мощности могут приводить к незначительному росту поверхностного слоя при отсутствии

изменения переходного, большом расходе мишени и вероятности загрязнения поверхности композита.

С ростом времени распыления наблюдается вначале совместное увеличение толщин поверхностного и переходного слоев, а после – только поверхностного по нелинейному убывающему закону. В случае танталовых поверхностных слоев время влияет также на фазовый состав поверхностного слоя: при малом времени распыления формируется структура с рефлексом β -Ta, при продолжении процесса на ней происходит формирование α -Ta. В отличие от литературных данных образованию α -фазы в данной работе не может способствовать повышение температуры, т.к. при всех условиях исследований не обнаружено повышение температуры подложки выше 150 °С. Поэтому образование α -Ta отнесли за счет возможности более равномерного осаждения в термодинамически более выгодном состоянии при достаточном времени напыления.

Из исследованных интервалов технологических условий были выбраны оптимальные для формирования биосовместимых композиционных материалов: 30 мин напыления на участок поверхности, дистанция напыления 15 см, мощность распыления 70 % от максимально возможной, отрицательное напряжение смещения на подложке 500 В. В качестве основы формируемых композитов подобран наноструктурный никелид титана с зернами в виде нановолокон диаметром 30 – 70 нм.

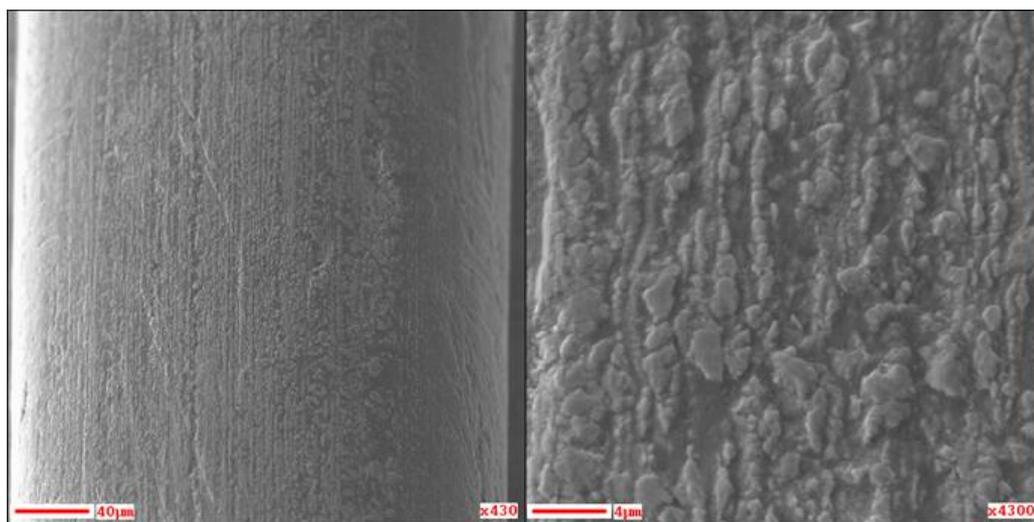
Получены биосовместимые одномерные композиционные материалы «основа из наноструктурного никелида титана – поверхностный слой из Ta/Ti».

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ

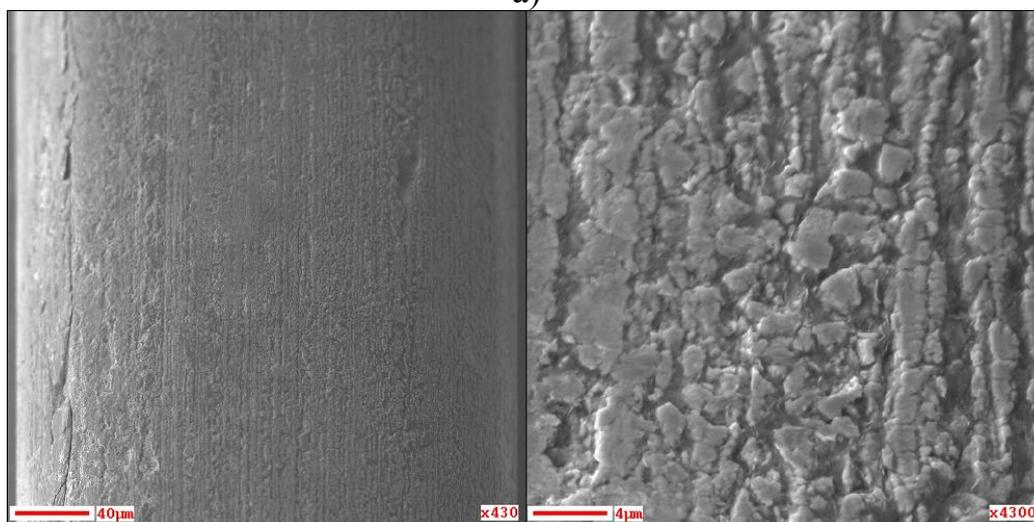
Как отмечалось ранее, важной характеристикой материала является его коррозионная стойкость, т.е. отсутствие разрушения под действием окружающей среды, в т.ч. в результате химической реакции с ней, и выделения в эту среду продуктов такой реакции. При исследовании композитов на основе наноструктурированного никелида титана в средах, моделирующих реальные физиологические, для сравнения и выявления необходимости в создании поверхностного слоя также были подвергнуты длительным испытаниям образцы самой подложки.

4.1 Состав и морфология поверхности NiTi до погружения

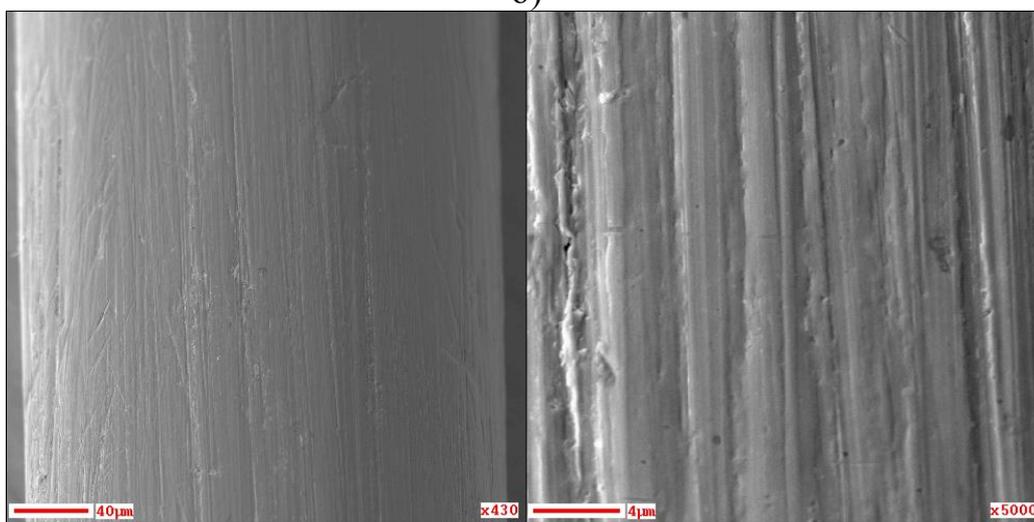
Согласно СЭМ изображениям (рис. 21, а) исходная поверхность никелида титана является неоднородной, покрытой пятнами, темные участки перемежаются со светлыми, явно выражена высокая шероховатость и дефекты от волочения при изготовлении - бороздчатый рельеф, направленный по оси волочения, и ямки, которые, вероятно, образовались в результате вдавливания в поверхность проволоки твердых частиц. Ямки являются наиболее глубокими дефектами. После отжига (рис. 21, б) внешне поверхность подобна исходной, хотя доля светлых пятен возрастает. После шлифовки (рис. 21, в) почти все повреждения и шероховатость сглажены, пятна отсутствуют, видны лишь следы самой обработки, поверхностные микродефекты представляют собой бороздки глубиной и шириной менее 1 мкм.



а)



б)



в)

Рис 21. СЭМ-изображение поверхности проволоки до обработки (а), после отжига (б) и после шлифовки (в) структура до и после коррозии

Состав светлых и темных пятен на исходной поверхности различен (рис. 22,а): в первых наблюдается высокое содержание оксида титана, в темных – углерода. Оба слоя достигают 3 мкм толщиной и не располагаются друг над другом. Такой толстый поверхностный слой, как было предположено, явился результатом долгой промежуточной термической обработки при производстве проволоки [69]. Высокотемпературная термическая обработка приводит к формированию толстого слоя из оксидов никеля и титана. Присутствие углерода в таком большом количестве можно объяснить использованием графит-содержащей смазки при волочении, которая остается на поверхности проволок и «припекается» во время промежуточного отжига. Скорее всего, поэтому визуально и на закономерности изменения состава 15-минутный отжиг оказывает незначительное влияние, тем не менее, приводя к увеличению доли оксидов. Состав отшлифованной поверхности однороден (рис. 22,б): вся проволока покрыта оксидным слоем менее 10 нм толщиной, что согласно литературе [69] должно положительно сказываться на коррозионной стойкости в динамических условиях, т.к. тонкие оксидные слои проявляют много большую гибкость и могут подстраиваться под нагрузки, прилагаемые к материалу. Минусом является наличие в поверхностном слое никеля, пусть и в незначительном количестве.

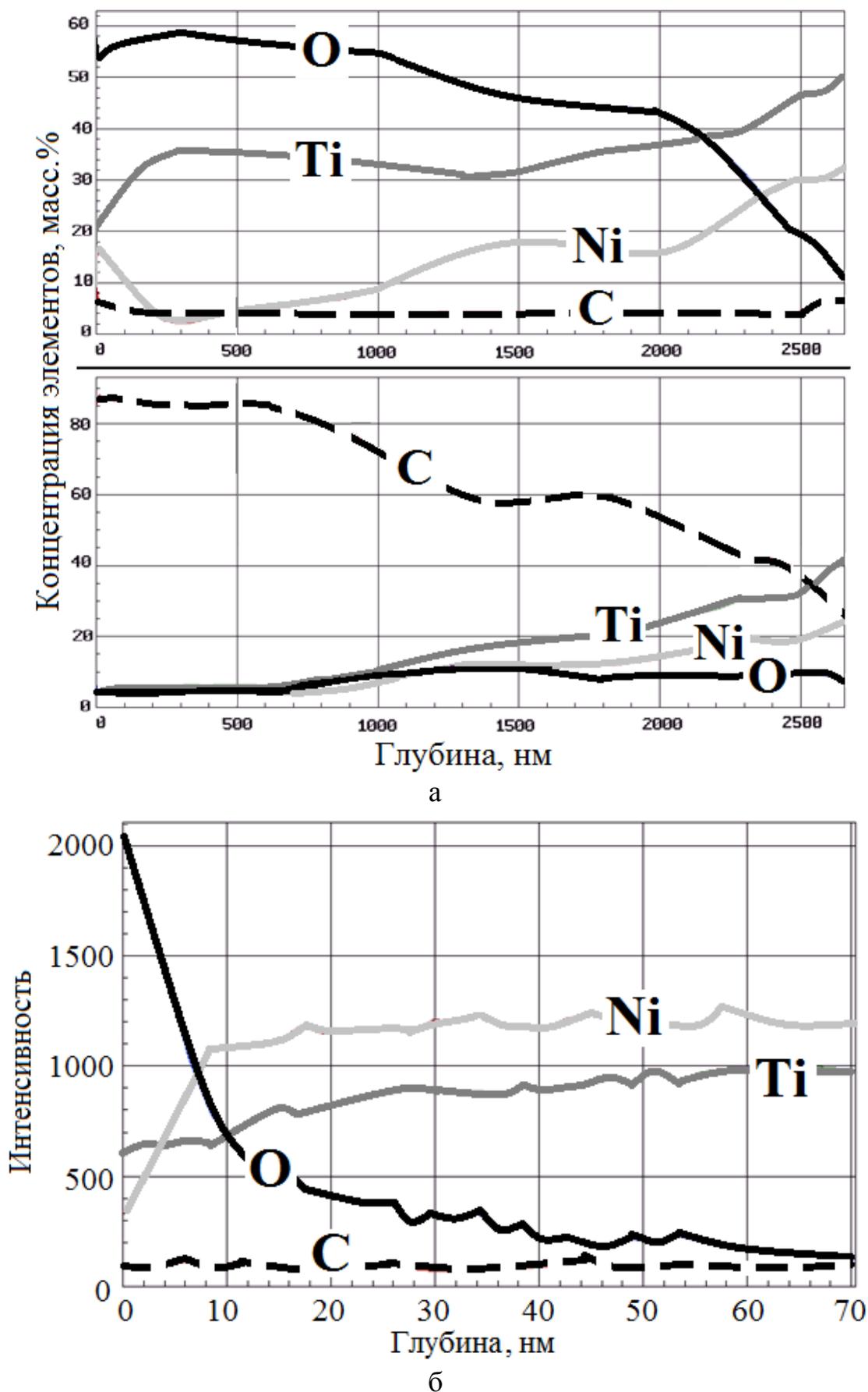


Рис 22. Состав поверхности проволоки до обработки и после отжига (а): светлые пятна – сверху; темные – снизу; и после шлифовки (б)

4.2 Выход металлических ионов в жидкие среды

Результаты длительного (2 года) измерения выхода ионов металлов из наноструктурного никелида титана в кислые растворы и физраствор при комнатной температуре сведены в таблицу 6 и показаны на рис. 23, 25 – 26.

Таблица 6

Результаты исследования коррозионной стойкости.

рН	Время, дни	Концентрация элемента, мг/л					
		Образец 1		Образец 2		Образец 3	
		Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni
1,68	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	10	1,3000	2,1300	4,0000	6,2000	0,4700	0,7100
	25	1,9000	2,9700	6,5000	9,0000	0,6419	0,9433
	45	2,3040	3,6720	9,0750	9,9675	0,7466	1,1529
	60	3,0485	4,1639	9,8112	10,4390	нет	нет
	75	3,1361	4,2632	9,8550	10,5485	нет	нет
	287	3,1524	4,2884	10,0140	10,6950	4,8970	5,7527
	754	9,6000	13,3920	20,7000	24,6000	10,7100	14,1100
3,56	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	10	-	0,0500	-	0,1000	-	0,0340
	25	-	0,1800	-	0,4000	-	0,0681
	45	-	0,3780	0,0750	0,6075	-	0,1134
	60	0,0350	0,4380	0,0876	0,6716	нет	нет
	75	0,0568	0,4658	0,0923	0,8662	нет	нет
	287	0,1167	1,0543	0,1604	1,5870	-	0,1927
	754	0,3168	1,3440	0,4800	2,1900	0,0935	0,3230
4,01	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	10	-	0,0300	-	0,0380	-	0,0110
	25	-	0,0600	-	0,0700	-	0,0200

рН	Время, дни	Концентрация элемента, мг/л					
		Образец 1		Образец 2		Образец 3	
		Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni
4,01	45	-	0,0740	-	0,1395	-	0,0240
	60	-	0,0876	-	0,1424	нет	нет
	75	-	0,0966	-	0,1775	нет	нет
	287	-	0,4085	-	0,5658	-	0,1009
	754	0,0086	0,5040	0,0108	0,6300	-	0,1360
6,31	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	10	-	0,5000	0,0138	0,8750	-	0,0420
	25	-	0,7600	0,0500	1,3300	-	0,1200
	45	0,0100	0,9420	0,0900	1,5450	-	0,1500
	60	0,0333	0,9519	0,0949	1,5622	нет	нет
	75	0,0369	0,9713	0,1242	1,5904	нет	нет
	287	0,0827	1,2034	0,1704	2,0838	-	0,2386
	764	0,1214	1,2806	0,1916	2,1666	-	0,3910

(«-» обозначает концентрацию менее 0,0066 мг/л)

Из них видно, что наблюдается незначительная коррозия, причем концентрация никеля меньше усредненных величин, приведенных в литературе по микроструктурному никелиду титана [3, 55 – 56, 58, 61], но обнаружено содержание во всех растворах титана. Не приведены результаты исследования всех образцов в растворе с рН 9,18 и композитов во всех средах, так как выхода металлов в раствор не наблюдалось за все время исследования. В искусственной плазме наблюдался выход ионов, подобный растворению в физрастворе. Четырехмесячные испытания при температуре 37 °С (внутренней среды человеческого тела) показывают незначительное повышение коррозии тех же образцов в кислых и нейтральных средах, что согласуется с

литературными данными [68-69].

4.2.1 Влияние обработки

При сравнении влияния обработки на коррозионную стойкость (рис. 23) можно сделать вывод, что наиболее коррозии подвержены образцы после отжига: по сравнению с исходными выход ионов никеля, и титана из них больше \approx в 3 раза; а механическая обработка, как и ожидалось, сильно увеличивает коррозионную стойкость исходного никелида титана. При рассмотрении поверхности после выдержки в растворах (рис. 24, а-в) также наиболее тяжелое коррозионное разрушение наблюдается у образцов после отжига, а наименьшее – после шлифовки. Однако диаметр проволок изменяется непропорционально концентрации ионов в растворе (табл. 7). Например, после выдержки в среде с pH 1,68 диаметр исходных и отожженных проволок почти одинаков, то есть поверхность разрушается неравномерно, ее разъедают отдельные глубокие дыры и поры. Согласно расположению питтингов коррозионное разрушение происходит соосно направлению повреждений при производстве во время волочения.

Согласно литературе термическая обработка, необходимая для стабилизации механических свойств, при температуре от 400 до 1000 °C всегда приводит к значительному ухудшению коррозионной стойкости за счет формирования смешанного поверхностного слоя из оксидов титана, и никеля [50, 52]. Нежелательное влияние термической обработки на коррозионную стойкость может быть также объяснено протеканием процессов отпуска и рекристаллизации внешнего наклепанного слоя на поверхности исходного никелида титана, образующегося во время его получения.

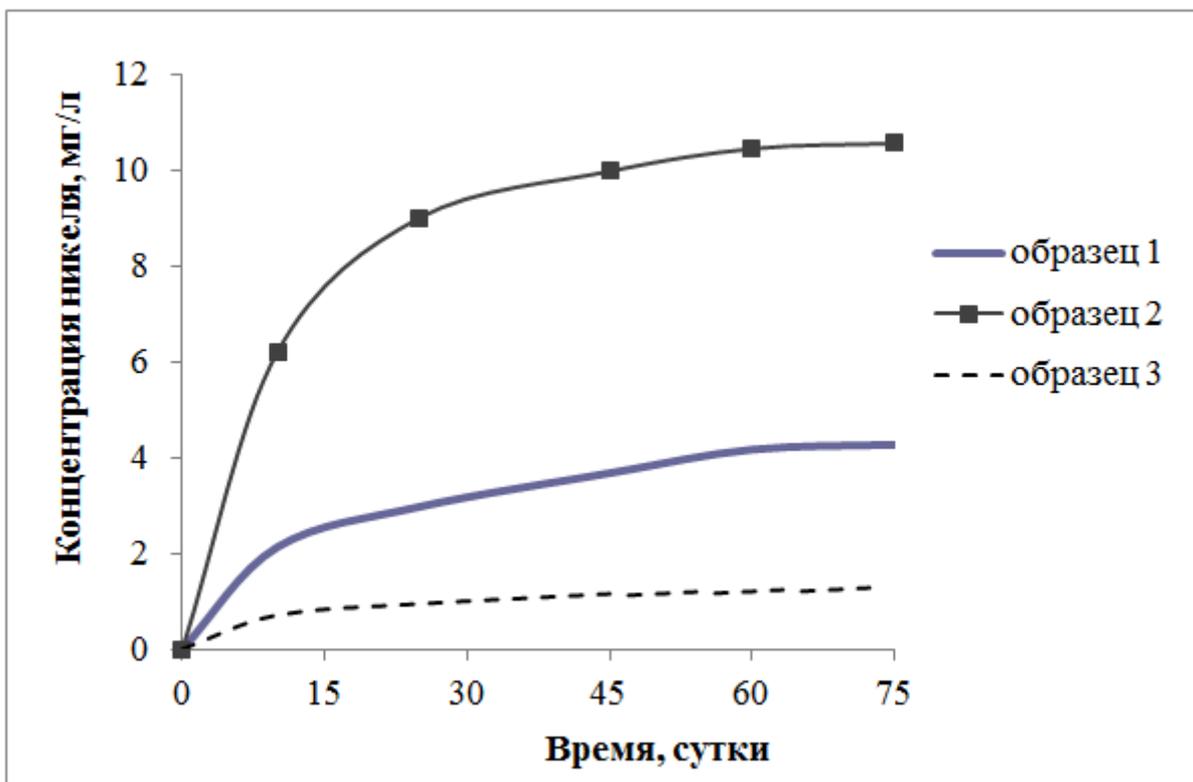
В то же время обработка поверхности, облегчая образование более совершенной и однородной пассивной пленки, увеличивает коррозионную стойкость материала. В случае образцов после шлифовки поверхности в растворе с pH 4 и физрастворе в отличие от остальных образцов NiTi и

использованных сред не обнаружено выделения ионов титана.

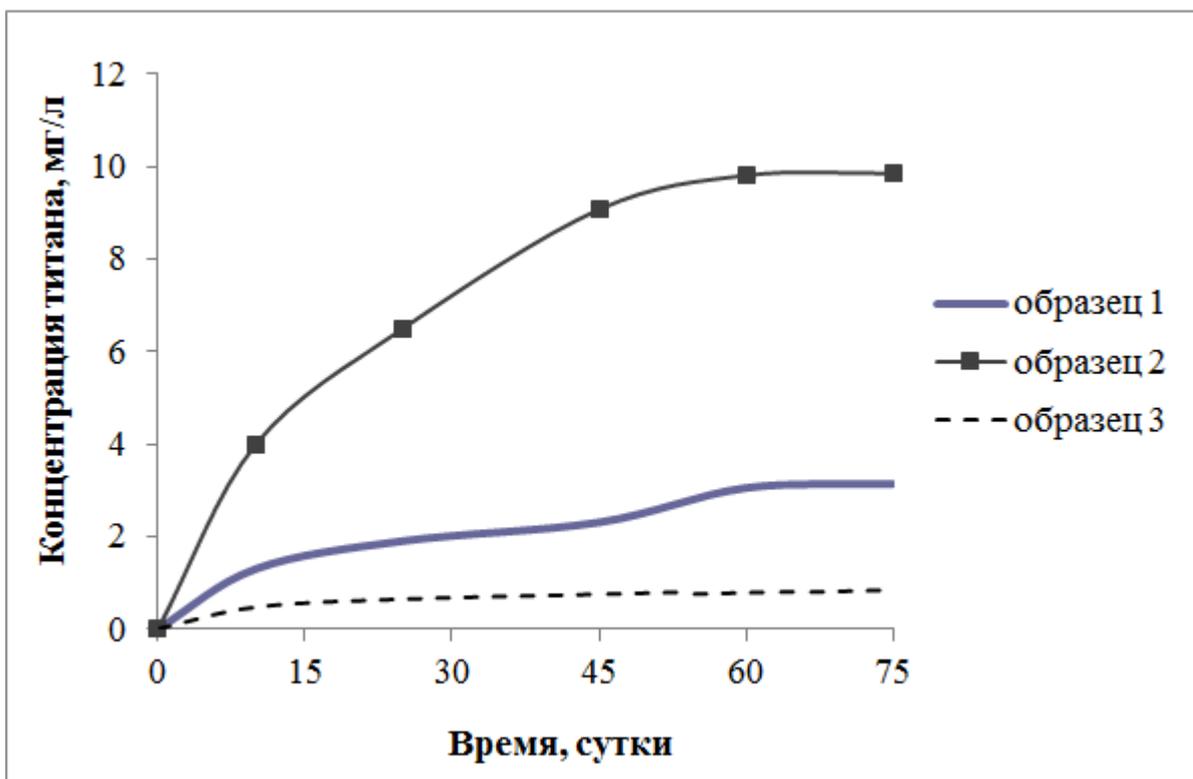
Таблица 7

Диаметр проволок после выдержки в растворах.

Диаметр, мкм	Образец №	pH
253,74	1	1,68
275,585	1	3,56
277,14	1	4,01
275,1625	1	7
280	1	9,18
252,458	2	1,68
256,9975	3	1,68
270,0325	1	1,5



а



б

Рис. 23. Зависимость концентрации никеля (а) и титана (б) в растворе с рН 1,68

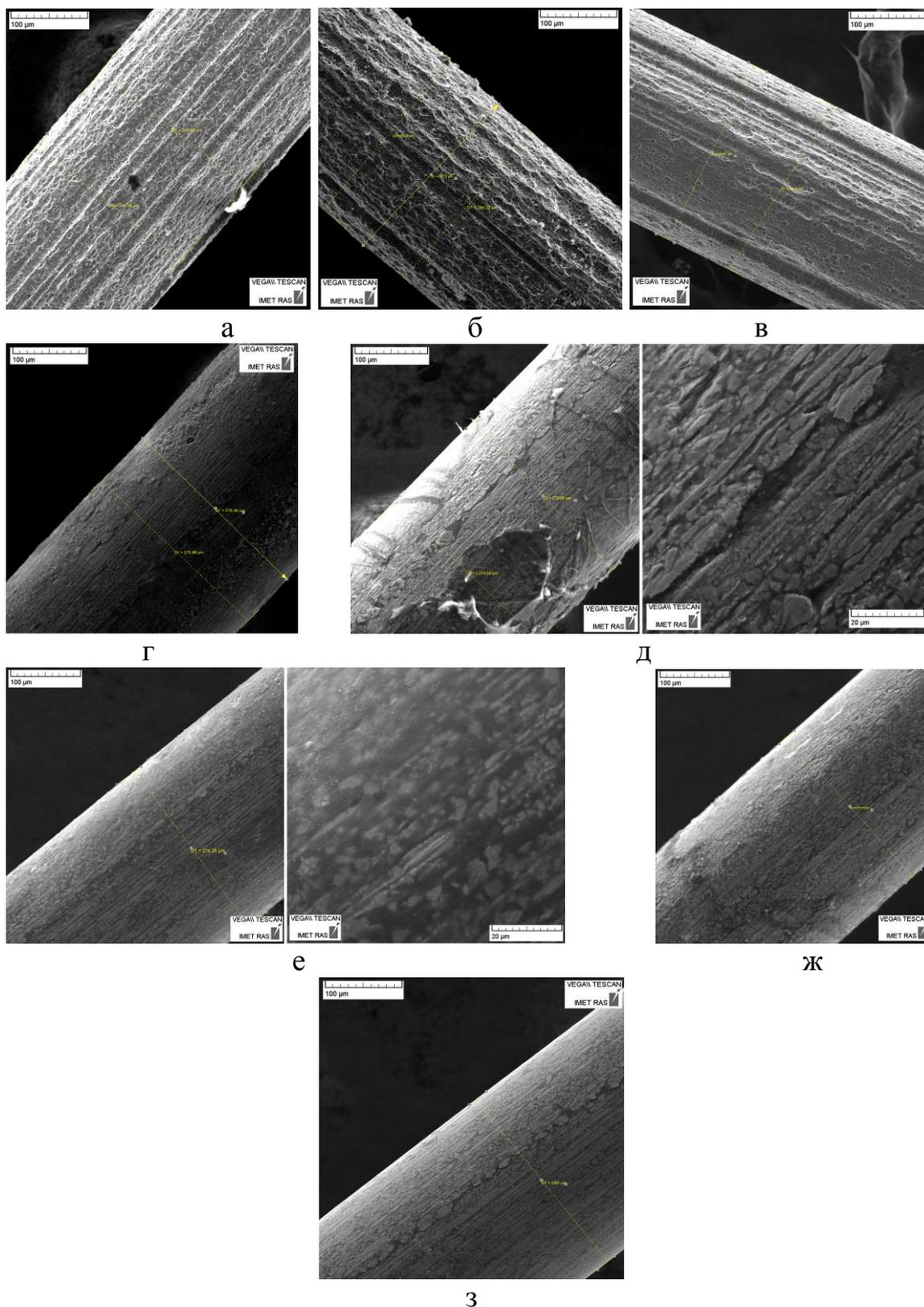


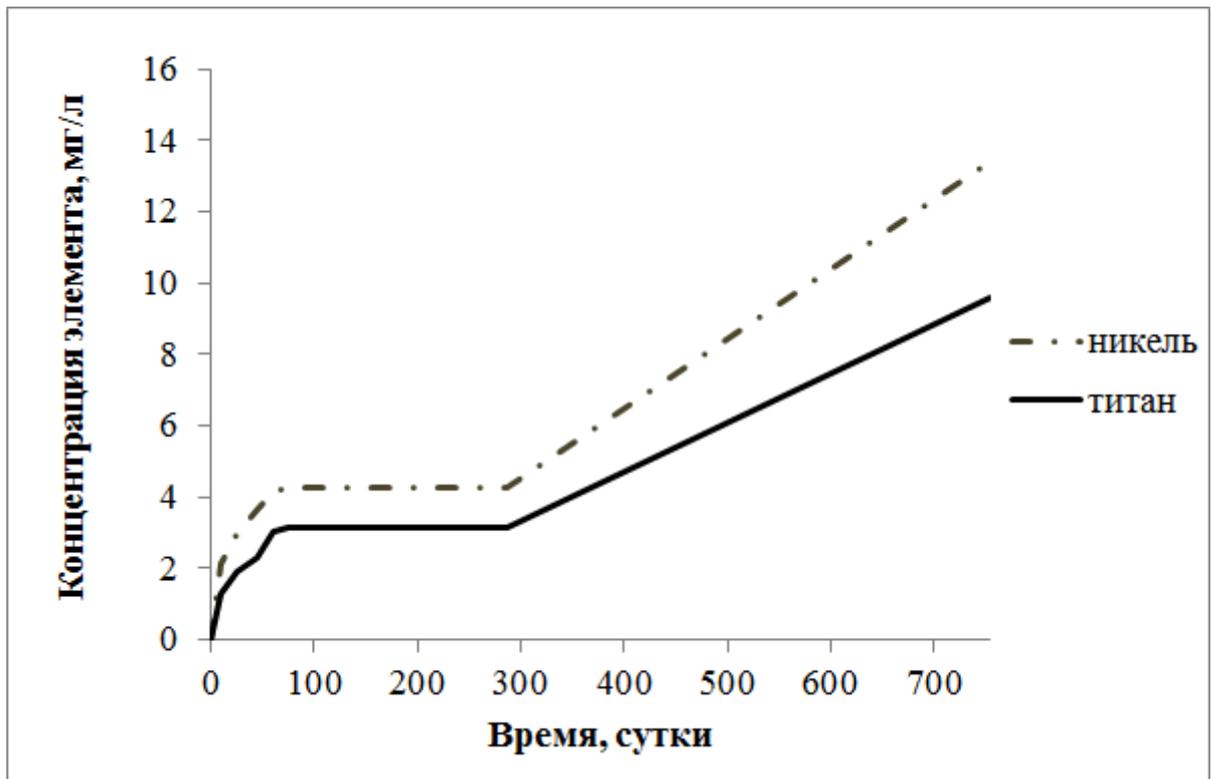
Рис. 24. Внешний вид проволок после выдержки в растворах: а – образец 1, рН 1,68; б – образец 2, рН 1,68; в – образец 3, рН 1,68; г – образец 1, рН 3,56; д – образец 1, рН 4,01; е – образец 1, NaCl; ж – образец 1, HCl; з – образец 1, рН 9,18

4.2.2 Влияние времени и среды

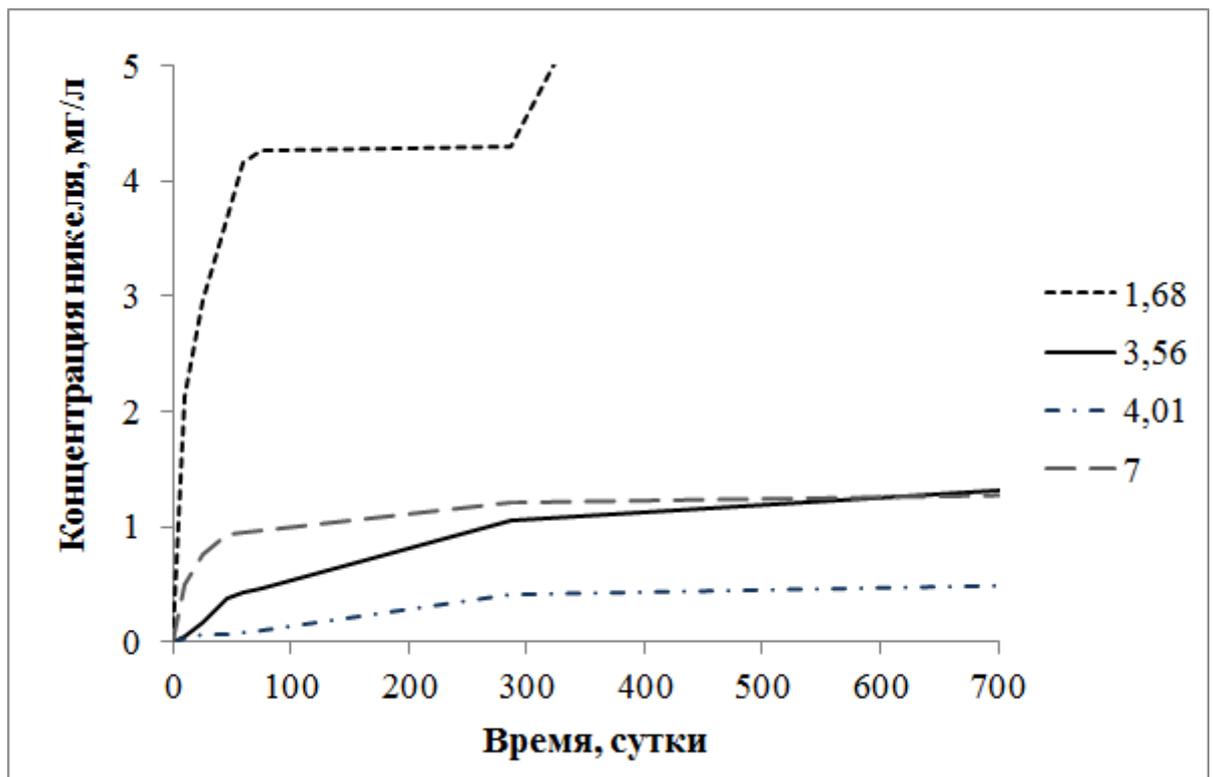
За 2 года исследования выход ионов к 0 не сводится. Концентрация ионов и никеля, и титана в растворах со временем увеличивается (рис. 25), однако это увеличение носит разный характер в зависимости от среды. Наклон кривой кинетической концентрационной зависимости без заметных скачков постепенно уменьшается, выходя на почти горизонтальное плато, в случае нейтрального хлорид-содержащего раствора. В слабо-кислых средах уменьшение выхода значительно меньше, а при рН 1,68 после первого плато снова наблюдается резкий рост выхода ионов, новое плато и т.д.

При сравнении с литературными данными последнее можно отнести к последовательным процессам разрушения и возобновления защитной оксидной пленки (де- и репассивации) на дефектных участках [3, 64 - 65]. Можно предположить, что эти процессы происходят во всех средах, но не так заметно сказываются на колебаниях концентрации. Также отмечается, что при исследовании микроструктурного никелида титана вначале наблюдался высокий выход ионов никеля, но со временем он значительно уменьшался (за период от 8-14 дней до нескольких месяцев), т.к. оксидная пленка выступала в роли защитного барьера [3, 56, 61, 62].

Визуально после выдержки в течение двух лет (рис. 24 (а, г-з), табл. 7) наибольшее разрушение происходит при рН 1,68; при кислотности 3,56 на поверхности наблюдаются небольшие следы питтингообразования, а уже при 4,01 повреждений металлической поверхности не обнаружено, но четко выражены отложения органической природы, большими пластами и волокнами покрывающие проволоку, но не скрывавшие ее полностью (рис. 24, д). В нейтральном растворе проволоки покрылись гладким равномерным поверхностным слоем, более светлым, чем исходная поверхность (рис. 24, е), нет следов питтингов, что, предположительно, и явилось результатом репассивации поврежденной поверхности. После выдержки в щелочной среде изменений поверхности и диаметра не наблюдалось.



а



б

Рис. 25. Зависимость от времени отбора проб концентрации растворенных из необработанного никелида титана а) никеля и титана в растворе с кислотностью 1,68 и б) никеля в исследуемых растворах с различной кислотностью

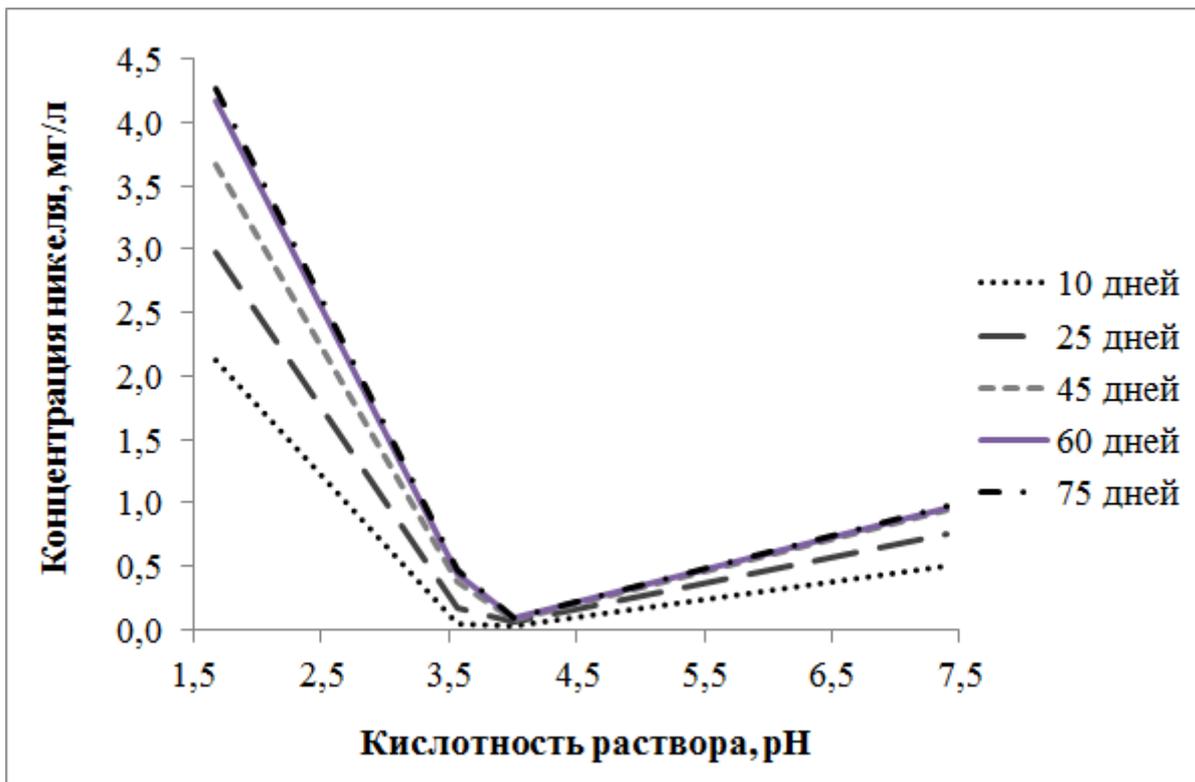
Наибольший выход ионов металлов из образцов одного вида также наблюдается в самой кислой среде (рис. 25 – 26), резко падает с увеличением рН (понижением кислотности), но снова возрастает в нейтральном растворе. Это соответствует ожиданиям.

С одной стороны, выход ионов металлов увеличивается по мере увеличения кислотности, что в теории соответствует увеличению концентрации «кислоты», т.е. агрессивности среды. Тогда как в одних работах отмечается крайне незначительное влияние кислотности на коррозионную стойкость никелида титана [68 - 69], в других указан рост скорости коррозии и, соответственно, выхода ионов никеля в среду с понижением рН [47, 62].

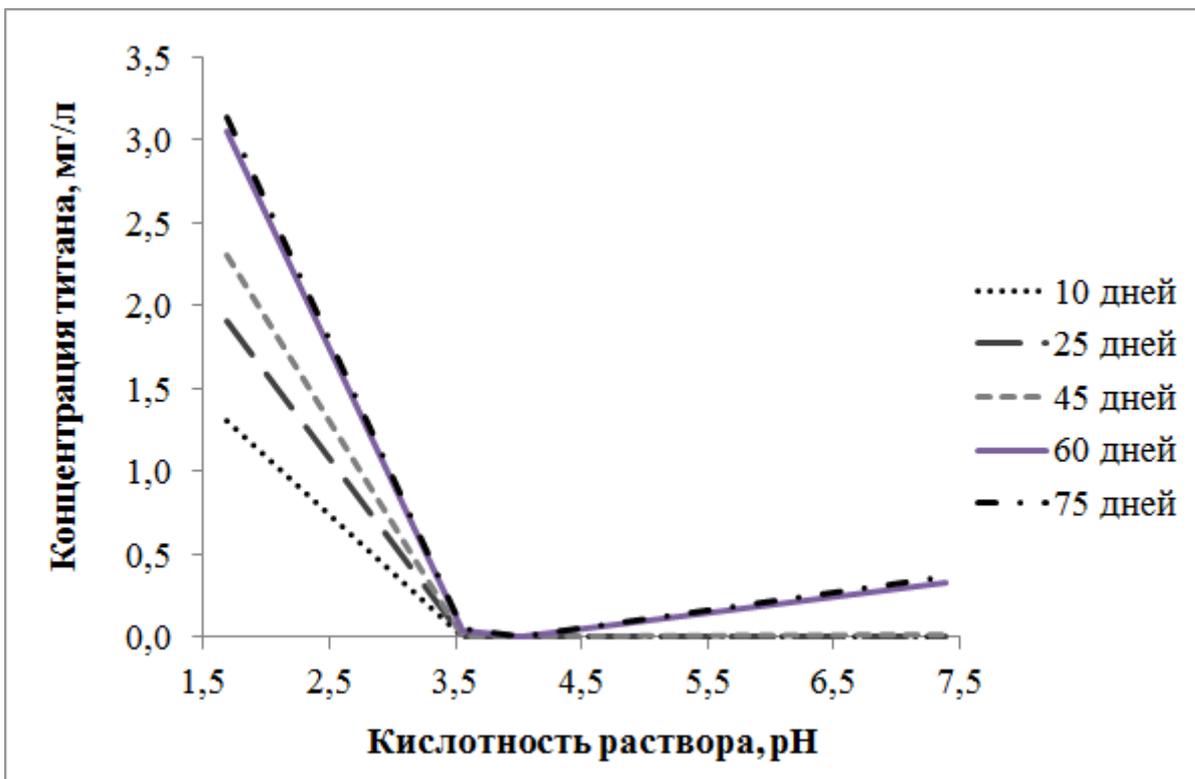
В случае с растворами солей органических кислот (рН 1,68 – 4,01) растворение и никеля, и титана объяснимо: при взаимодействии ионов этих металлов с тетраоксалатом, тартаратом и фталатом калия образуются комплексные соли, тетраоксалат и тартарат являются для них маскирующими агентами [199].

По Л.В. Писаржевскому, причинами перехода ионов металлов в раствор является диссоциация атомов металлов на ионы и электроны (в стремлении образовать термодинамически более устойчивое состояние — ионное) и стремление образовавшихся ионов сольватироваться (гидратироваться) [200].

При этом коррозия металлов в электролитах (все используемые нами соли) может носить как химический, так и электрохимический (более распространенный случай) характер. В первом случае металл, отдавая окислителю свои валентные электроны, образует с ним химическое соединение (в одну стадию). Во втором случае окислитель (например, растворенный кислород) играет роль деполяризатора, отнимающего валентные электроны металла, но не образующего с ним химическое соединение — первичный процесс; продукты первичного процесса могут вступать в реакцию друг с другом или с электролитом во вторичном процессе.



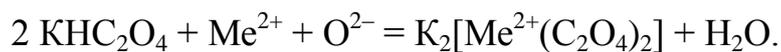
а



б

Рис. 26. Зависимость концентрации никеля (а) и титана (б) в исследуемых растворах с исходным никелидом титана от их кислотности при различном времени отбора проб

Пример взаимодействия ионов никеля и титана с тетраоксалатом калия приведен ниже:



При этом можно предположить, что присутствующая в растворе щавелевая кислота выступает как восстановитель по отношению к оксиду титана усредненного состава TiO_2 , составляющего защитный слой (нестехиометрическую оксидную пленку с наличием междуузельных ионов Ti^{+3}) зерен [1, 200] и всего образца в целом:



С другой стороны, высокий выход металлов (на начальном периоде больше, чем у растворов с кислотностью 4,01 и 3,56, после 600 дней – чем у раствора с рН 4,01) показывает физраствор – достаточно концентрированный источник ионов хлора, которые относятся к ионам–активаторам коррозии, оказывающим депассивирующее, питтингообразующее действие, обладают большим сродством к металлам, чем кислород и вытесняют последний из его соединений с металлами [199 - 200]. Отмечается, что с ростом концентрации хлорида в растворе возрастает и скорость коррозии никелида титана, при этом коррозия в таких растворах сильно зависит от качества поверхности (в отличие от, например, фторида, проявляющего большую агрессию и провоцирующего не точечное, а равномерное разъедание поверхности и препятствующего репассивации) [201].

Точечная (питтинговая) коррозия наблюдается у металлов и сплавов в пассивном состоянии (покрытых защитным, коррозионностойким оксидным слоем), когда разрушению со значительной скоростью подвержены отдельные небольшие участки поверхности, что приводит к образованию глубоких поражений – точечных язв, или питтингов. Питтинг возникает в слабых местах пассивной пленки по достижении определенного потенциала питтингообразования за счет окислителя или анодной поляризации в присутствии активирующих ионов в растворе, которые вытесняют адсорбированный

кислород или, взаимодействуя, разрушают окисную пленку. Так, обладая большим сродством к металлам, чем кислород, ионы хлора вытесняют последний из его соединений с металлами. Местное ослабление пассивности может быть обусловлено неоднородностью структуры металла (интерметаллические и другие включения), случайными механическими повреждениями в защитной пленке и другими причинами.

Коррозионное разрушение этого типа бывает у хромистых и хромоникелевых сталей, алюминия и его сплавов, никеля, циркония, титана в средах, в которых наряду с пассиватором – окислителем (в том числе и растворенным кислородом) присутствуют активирующие анионы (Cl, в большей степени Br и F и др.), например, в растворах NaCl, в морской воде, в растворах хлорного железа, в смесях соляной и азотной кислот и др.

В то же время титан считается удовлетворительно стойким в окислительных средах, содержащих ионы хлора. Ниже приведены значения потенциала питтингообразования в 0,1–н NaCl при 25° C, В: Al (-0,45); Fe (+0,23); Cr (+1,0); Ni (+0,28); Ti (+12,0). Таким образом наиболее стойким к точечной коррозии в этом ряду является Ti (с очень большим отличием от других металлов).

Поскольку использованные буферные растворы не являются физиологическими жидкостями, а служат только для создания необходимого pH, было проведено сравнение их действия на сплав с действием соляной кислоты. Через 10 дней концентрация никеля в растворе составила 1,94 мг/л, а титана — 0,515 мг/л, т.е. содержание растворенного никеля в течение недолгого времени в растворах соляной кислоты с pH 1,56 и буфера с pH 1,68 были близки, титана отличались более чем в 2 раза. Кислотность раствора HCl за 2 года изменилась до 2. При этом поверхность проволоки после длительной выдержки в нем (рис. 24, ж) более похожа на поверхность после выдержки в физрастворе, чем в кислом буфере, а изменение диаметра (табл. 7) значительно меньше, чем в растворе с pH 1,68. Это дает повод предположить, что механизм

поведения в двух хлорид-содержащих средах схож, и при начальном подобии величин растворенного никеля, при длительной выдержке в кислоте стравливание металлов с поверхности значительно замедляется, и та покрывается защитной пленкой.

4.2.3 Влияние наноструктуры

В растворе с рН 1,68 величины выхода ионов титана и никеля подобны, а в остальных отличаются на 1-2 порядка (табл. 6), но все же присутствуют оба (за исключением растворов кислотностью 4 и 6,3 с никелидом титана после шлифовки). Как отмечалось ранее, в случае с кислыми растворами солей органических кислот (рН 1,68 – 4,01) и никель, и титан вступают с ними в химическую реакцию, а в нейтральных хлорид-содержащих средах их потенциалы питтингообразования отличаются как раз на 2 порядка. При этом были обнаружены области селективного растворения металлов - титана в кислых средах, никеля в кислых и нейтральных [73], а при исследовании в искусственной слюне различной кислотности выход ионов титана в раствор наблюдался только при рН 2,5 [62].

При исследовании механизма коррозии микроструктурного никелида титана в хлор-содержащих растворах было показано, что результатом процесса являются выход ионов Ni в раствор и образование в поврежденной области титаном, который остается на поверхности и реагирует с растворенным кислородом, оксида [3, 58, 71]. Реакция кислорода с титаном термодинамически более выгодна, чем с никелем; при попадании в кислородсодержащую атмосферу тонкий слой оксида титана спонтанно формируется на поверхности никелида титана, изменяя ее кристаллическую структуру, образуя подслои, богатый никелем и содержащий вакансии, образованные «выталкиванием» из плоскости исходной поверхности атомов титана [202]. Атомы никеля высвобождаются из межатомной связи Ni–Ti, и никель может выделяться в раствор.

Но в литературных данных при рассмотрении коррозии микроструктурного никелида титана в нейтральных растворах упоминания о выходе ионов титана найдено не было.

Поэтому присутствие в растворе NaCl ионов титана было неожиданным. Поскольку оно наблюдалось у образцов с нешлифованной поверхностью, предположили, что это связано с наноструктурой никелида титана: тонкие зерна в поверхностной зоне с высокой плотностью дефектов при «вымывании» из них никеля могли разрушаться полностью, что приводило к выделению в раствор и титана. И хотя титан не считается «вредным» для человеческого организма и в количествах много превышающих полученные, можно все же отметить, что наноструктурность оказывает двойное влияние на коррозионную стойкость никелида титана.

В литературе при исследовании никелида титана в ультрамелкозернистом состоянии (диаметр зерна 10 нм) также приходят к выводу о неоднозначном влиянии наноструктурности: в растворе HCl из-за увеличения протяженности границ и количества дефектов структуры его коррозионная стойкость значительно снижается по сравнению с микроструктурным никелидом титана, но в растворе NaCl сплав в УМЗ состоянии более пассивен (значит, коррозионностоек) [95].

4.3. Состав и морфология поверхности NiTi после погружения

В литературе отмечается, что с увеличением срока выдержки образцов никелида титана в агрессивном растворе толщина оксидного слоя возрастает, [3, 55], а содержание Ni на поверхности уменьшается [49].

В данной работе состав поверхности TiNi проволок в случае с исходными и отожженными образцами после выдержки в растворах практически не меняется: суммарный анализ по площади 100x100 мкм² демонстрирует неизменно высокое содержание углерода на глубине более 1

мкм (рис. 27), а визуально по-прежнему перемежаются темные углерод-содержащие пятна с ничтожным содержанием никеля и светлые участки оксида титана с включениями никеля (рис. 28 - 29).

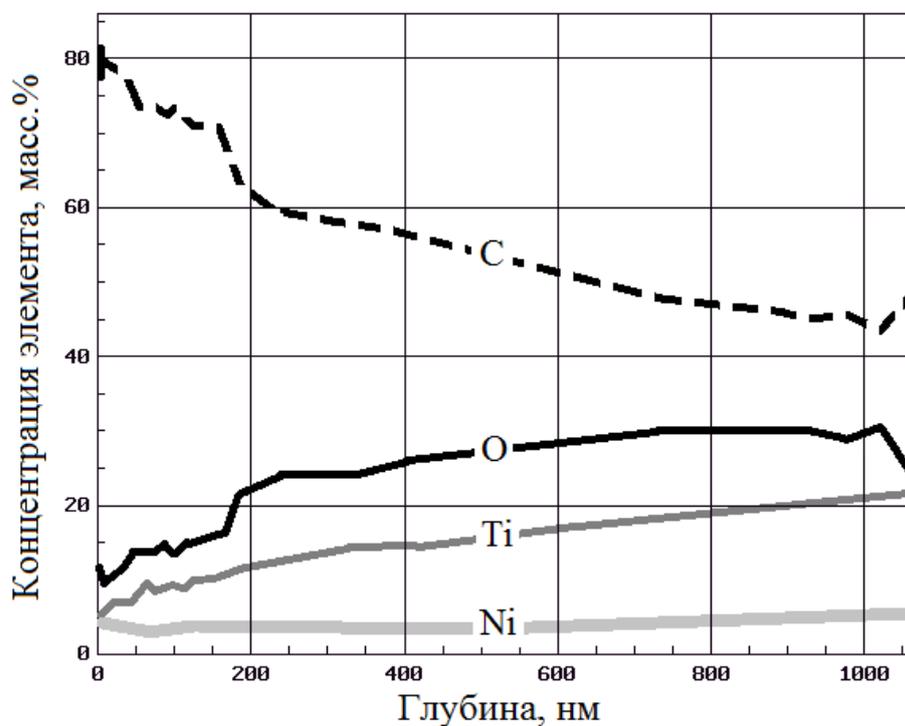


Рис 27. Состав поверхности образца без предварительной обработки после выдержки в растворе с рН 3,56

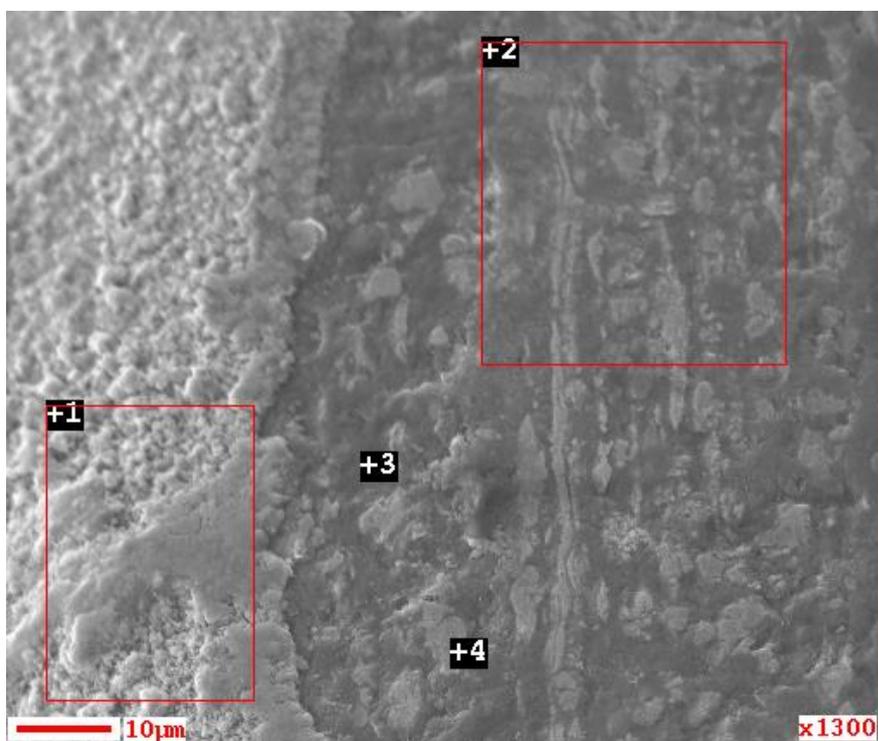


Рис. 28. Внешний вид поверхности образца без обработки после выдержки в растворе NaCl.

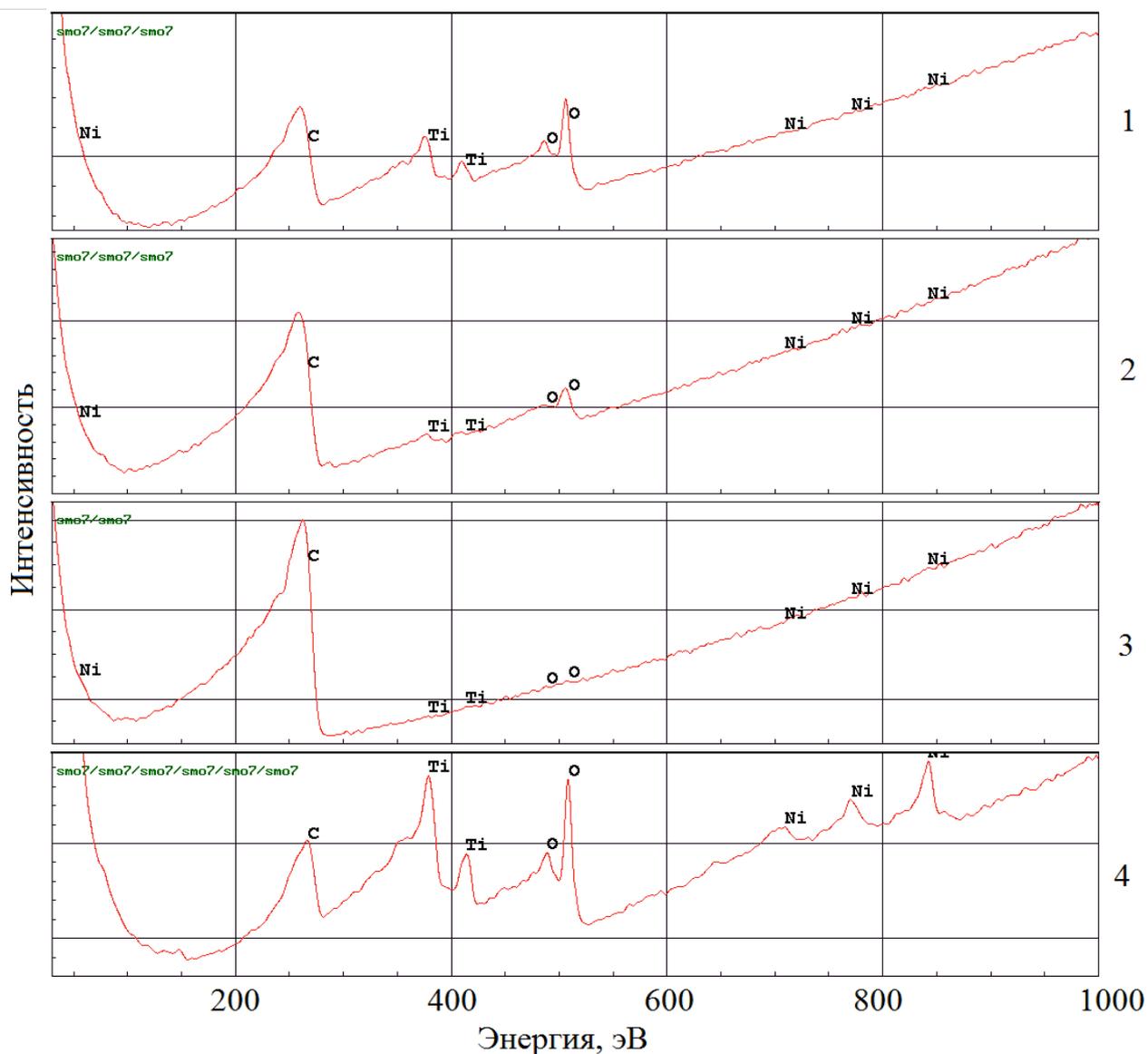


Рис. 29. Состав поверхности в области рис. 28 образца без обработки после выдержки в растворе NaCl.

Выделения в среду ионов металлов в растворе с pH 9,18 не наблюдалось совсем, и этим объясняется идентичность составов до и после погружения.

Внешний вид поверхности отшлифованных образцов после двухлетней выдержки в растворах показан на рис. 30. Питтингообразование заметно только после самого кислого раствора, выдержанные в остальных четырех средах проволоки выглядят одинаково неповрежденными. Наибольшая глубина поверхностного оксидного слоя наблюдается у отшлифованных проволок после выдержки в NaCl - около 25 нм (табл. 8). При этом после

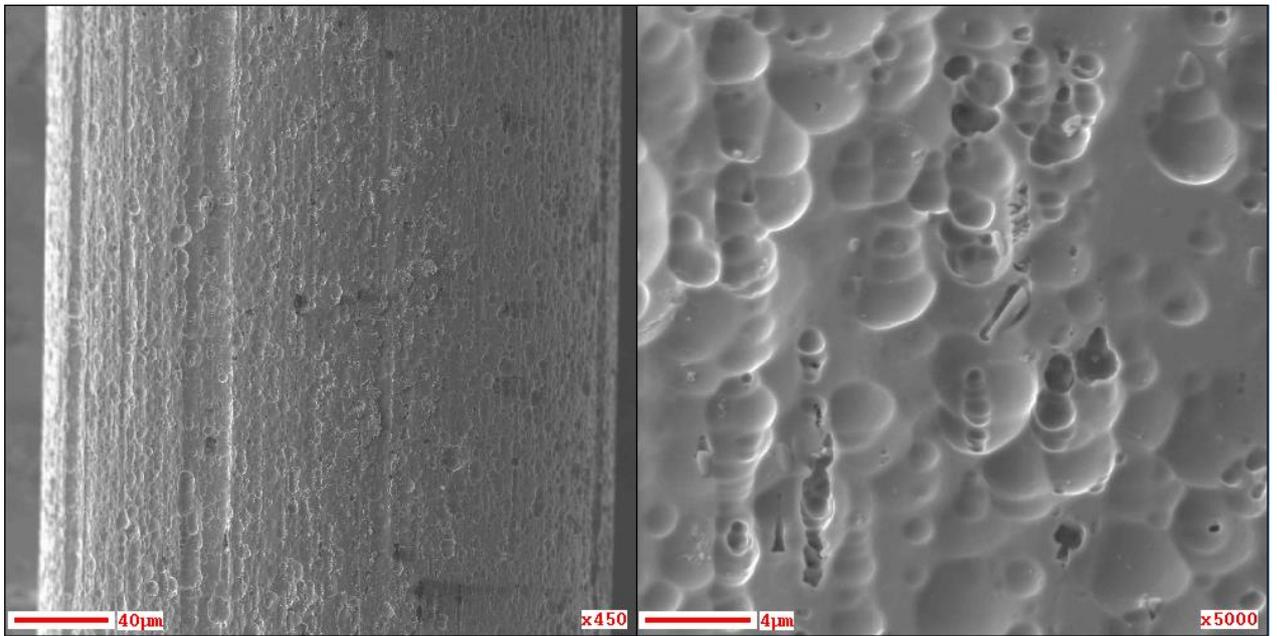
хлорид-содержащей среды было определено распределение титана в элементарном и связанном виде, и элементарный титан не встречается до глубины 17 нм (рис. 31). Содержание никеля на самой поверхности образцов составляло, соответственно, 8 ат. % после выдержки в буфере с рН 1,68, 5 ат. % – рН 3,56, 3 ат. % – рН 4,01 и 9,18, 0 – в физрастворе. В последнем содержание никеля вышло на плато на глубине ≈ 20 нм, тогда как в остальных средах – около 10 нм. Концентрация кислорода в поверхностном слое на всех 5-ти зависимостях проходят через максимум в размере $\approx 60-70$ ат. % на глубине 2,5 – 7 нм, при этом содержание углерода на этих зависимостях резко падает с довольно высокого на участке глубины до 2,5 нм, что можно отнести к наличию внешних механических загрязнений на поверхности.

Таблица 8

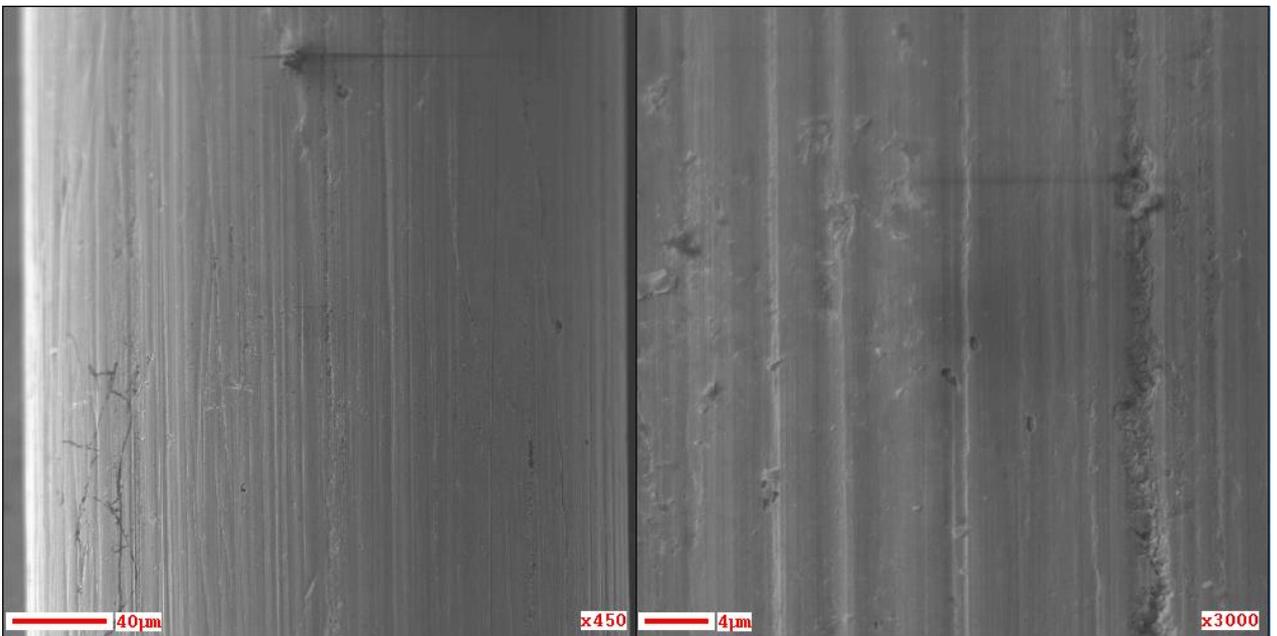
Толщина оксидного слоя отшлифованных проволок после коррозии

рН	1,68	3,56	4,01	7	9,18
Толщина, нм	8-13	13-17	15-20	23-28	≈ 10

То, что в слабо кислых и нейтральном растворах с образцами наноструктурного никелида титана после механической шлифовки (табл. 6) наблюдается значительное затормаживание выхода ионов никеля (и незначительная в целом концентрация) и отсутствие выхода ионов титана, совместно со структурным анализом приводит к выводу об образовании со временем прочного и однородного защитного поверхностного слоя оксида титана, служащего барьером к выделению в среду никеля, и высокой коррозионной стойкости исследуемого наноструктурного никелида титана после шлифовки. Но данные результаты получены в статических условиях.



а)



б)

Рис 30. СЭМ-изображение отшлифованной поверхности проволоки после выдержки в растворе с рН 1,68 (а) и в остальных средах (б)

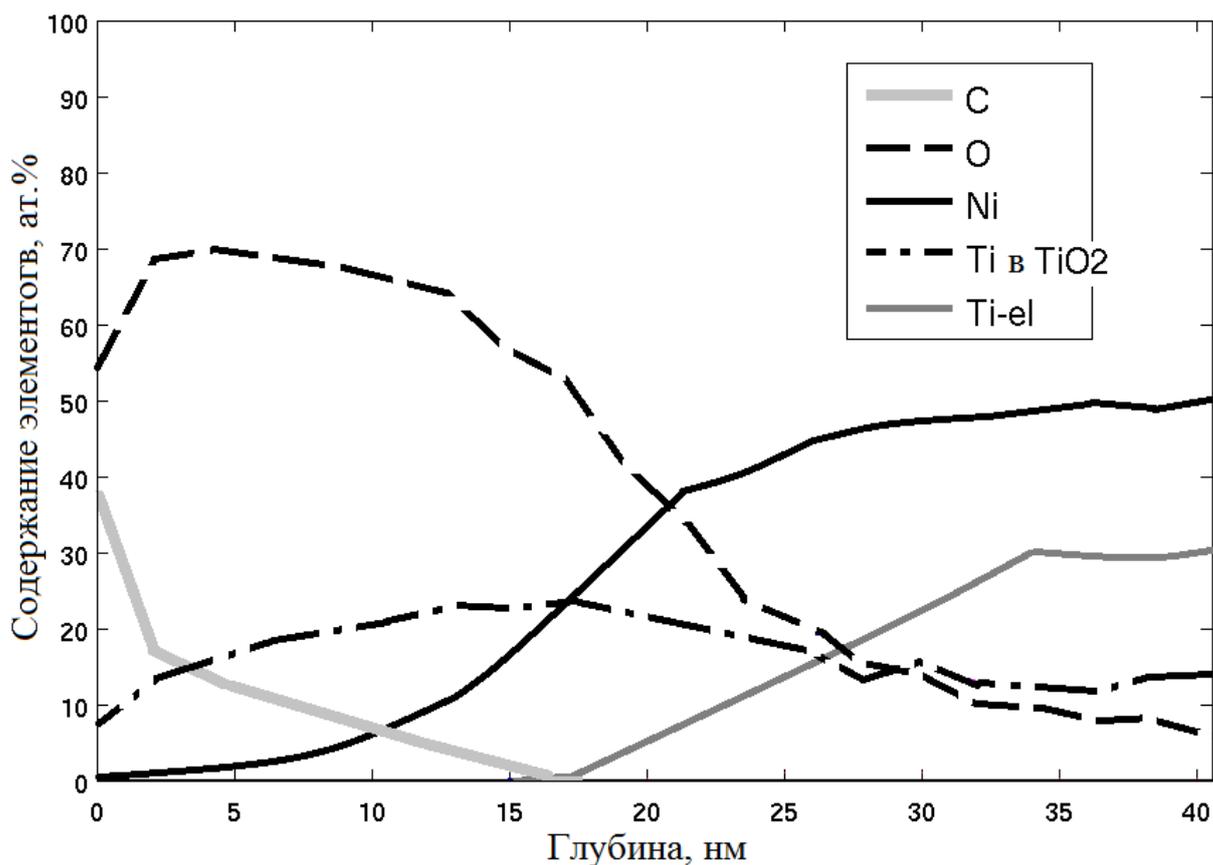


Рис 31. Состав отшлифованной поверхности проволоки после выдержки в нейтральном растворе в течение 2 лет

Однако образование после отжига (которому необходимо подвергать готовое изделие, а следовательно, проводить уже после обработки поверхности проволоки) неоднородного смешанного слоя из оксидов и титана и никеля и понижает коррозионную стойкость, и способствует возможности прямого контакта токсичного никеля и живых тканей, т.к. слой корродирует сам и не может служить барьером для диффузии никеля в окружающую среду. Таким образом, использование наноструктурного никелида титана перспективно по сравнению с микроструктурным материалом, но формирование поверхностного слоя из коррозионно-стойкого и биосовместимого материала, по-прежнему, представляется желательным.

4.4. Выводы по главе 4

Коррозии композитов не обнаружено в отличие от наноструктурной подложки.

Выход никеля из исследованного наноструктурного никелида титана меньше по сравнению с данными приводимыми по никелиду титана микроструктурному в растворе с любой кислотностью, механическая обработка позволяет увеличить его коррозионную стойкость еще в 2–3 раза.

Термическая обработка уменьшает коррозионную стойкость материала, а наноструктурность, возможно, служит причиной наличия в растворе любой кислотности ионов титана.

Наибольшая концентрация металлов наблюдается в самом кислом растворе, меньшая в физрастворе; в щелочной среде растворения не происходит. Концентрация металлов в растворе со временем возрастает, но это увеличение носит разный характер. В слабо кислых и нейтральном растворах с образцами после механической шлифовки наблюдается значительное затормаживание выхода ионов никеля (и незначительная в целом концентрация) и отсутствие выхода ионов титана.

Состав поверхности необработанных и отожженных без предварительной шлифовки проволок подобен и представлен перемежающимися темными пятнами углерода и светлыми оксида титана, распространяющимися на глубину около 3 мкм. Выдержка в растворах состав поверхности не меняет.

Механическая обработка поверхности приводит к образованию однородного очень тонкого слоя оксида титана, уменьшает шероховатость и число дефектов, но полностью не удаляет с поверхности никель. Свободную от никеля поверхность с 25-нанометровым защитным слоем оксида титана позволяет выдержка в физрастворе в течение 2 лет в статических условиях, недостижимых в случае медицинского использования.

Таким образом, использование наноструктурного никелида титана перспективно по сравнению с микроструктурным материалом, но формирование поверхностного слоя из коррозионно-стойкого и биосовместимого материала, по-прежнему, представляется желательным.

Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Подобие механических свойств никелида титана и живых тканей, а также присутствие у него эффекта памяти формы является основополагающим при его использовании для производства эндоваскулярных медицинских устройств. При создании новой биосовместимой поверхности важной задачей является сохранение этих особенностей основы в композите.

5.1. Микротвердость

Микротвёрдость характеризует твёрдость отдельных фаз и структурных составляющих (зерен, поверхностных слоев), а также тонких листов, фольги и проволок, поэтому использована в данной работе.

В таблице 9 показаны результаты измерения микротвердости H_{\square} микро- (образец NiTi-1) и наноструктурного (образец NiTi-2) никелида титана в исходном состоянии, после ПИТ, шлифовки поверхности и отжига и композитов на их основе с Ta и Ti поверхностным слоем. В случае проволочных композитов указано относительное время напыления на «плоский» участок поверхности.

Наблюдается повышение микротвердости наноструктурного материала по сравнению с микроструктурным аналогом на величину порядка 38%. Это можно объяснить увеличением объемной доли межзеренных границ при наноструктурировании, а также присутствием на этих границах TiO₂, твердость которого выше твердости основы [1, 4, 165, 192]. Схожий эффект при наноструктурировании наблюдали в [165].

Микротвердость нано- и микро-структурного никелида титана и композитов на их основе

Образец	Микротвердость, HV
Исходный NiTi (1)	240±3
NiTi (1) после ПИТ	225±6
Композит NiTi (1), 10 мин напыления	230±4
Композит NiTi (1), 30 мин напыления	263±5
Исходный NiTi (2)	332±3
NiTi (2) после шлифовки поверхности	390±4
NiTi (2) после отжига	399±3
Композит NiTi (2) с Ta, 30 мин напыления	418±4
Композит NiTi (2) с Ti, 30 мин напыления	391,4±5

При удалении неоднородности поверхности, на которой перемежаются участки микронного размера, состоящие то из оксидной фазы, то из углеродной, в результате механической обработки поверхности образуется тонкий равномерный оксидный слой с малой долей примесей, и возрастает микротвердость \approx на 17,5 %. Отжиг никелида титана способствует утолщению оксидного слоя [50, 54, 71, 96 - 99]. 15 минут выдержки при 450 °С приводит к повышению микротвердости еще на \approx 2,3%.

Во время предварительного ионного травления поверхности подложки осуществляется бомбардировка ионами аргона, способствующая удалению с поверхности оксидов и наклепанного слоя с остаточными поверхностными напряжениями и дефектами. Видимо, этим объясняется некоторое понижение микротвердости образцов сразу после ПИТ.

Были исследованы 2 вида композитов с танталовым поверхностным слоем – полученным за 10 (основная фаза β -Ta) и 30 мин (основная фаза α -Ta, формирующийся на бета-фазе). Поверхность композиционного материала

отличается большими значениями микротвердости по сравнению с образцами после ПИТ, так как твердость и β -Та, и α -Та выше, чем у нитинола [165, 173, 176, 177, 179]. Более толстый поверхностных слой соответствует большим значениям H_{\square} (табл. 9).

Относительно наноструктурированной основы поверхностный Та слой порядка 1 мкм толщиной, состоящий из смеси бета и альфа фаз, показывает повышение микротвердости на величину около 26 %. При этом влияние шлифовки и отжига на микротвердость поверхности можно практически не учитывать в связи с проводимым ПИТ.

Поверхностный титановый слой менее значительно влияет на изменение микротвердости наноструктурной основы, но все же повышает ее на 18 %.

5.2. Статические свойства и температуры фазовых переходов

Были изучены статические механические свойства материалов: микроструктурный TiNi, наноструктурный TiNi, наноструктурный TiNi после механической обработки, наноструктурный TiNi после механической и термической обработки, композиционный материал «наноструктурный TiNi с Та поверхностным слоем толщиной 1 мкм» (табл. 10).

Таблица 10

Механические свойства нано- и микро-структурного никелида титана и композита «наноструктурный никелид титана – тантал»

Образец	σ_T , МПа	σ_B , МПа	ψ , %
Исходный NiTi(1) (микро-)	472±6	1524±8	42±2
Исходный NiTi(2) (нано-)	547±5	1585±7	47±1
NiTi(2) после шлифовки	628±4	1710±5	53±1
NiTi(2) после шлифовки и отжига	641±6	1815±9	54±1
Ta@NiTi(2), 30 мин напыления	652±7	1884±8	55±1

После изменения структуры TiNi происходит увеличение прочностных и пластических характеристик на 4-16 %.

В исходном состоянии (после волочения) на поверхности проволок имеется бороздчатый рельеф, направленный по оси волочения, присутствуют вмятины плоской формы и дефекты в виде ямок. Для улучшения свойств проволок необходимо проводить механическую обработку поверхности. После механической обработки проволок статические свойства наноструктурированного никелида титана увеличиваются на 8 - 15 %.

Для успешного использования изделия из TiNi крайне важна термическая обработка, которая позволяет варьировать статические свойства и циклические нагрузки в рабочем режиме изделия в широком диапазоне деформаций. С этой целью был выбран режим термической обработки (отжига) при температуре 450 °C и времени выдержки 15 минут. При этой температуре происходит релаксация остаточных механических напряжений. После механической обработки поверхности и отжига проволок статические свойства увеличиваются на 14 - 17 %. Во всех изложенных случаях наиболее сильно изменяется предел текучести (σ_T).

Многолетние исследования, проведенные, в ИМЕТ РАН показали, что создание модифицированного поверхностного слоя может влиять на различные свойства (механические, химические, магнитные и др.) материала в целом. Для исследования влияния новой поверхности на статические свойства были использованы образцы с Ta поверхностным слоем 1 мкм толщиной. После нанесения поверхностного слоя происходит одновременно повышение и прочностных характеристик (предела текучести σ_T еще на 2 %, предела прочности σ_B - на 4 %) и показателя пластичности (относительное сужение ψ на 2 % (табл. 10).

Очень важное значение при создании композита с основой из никелида титана имеет сохранение заданных термообработкой температур фазовых переходов мартенсит-аустенит. В ходе исследования композиционных

материалов с танталовым и с титановым поверхностными слоями на основе наноструктурированного никелида титана и самой основы было показано, что:

- исходная проволока (после волочения) полностью восстановила форму после деформации в воде при 0°С, что позволяет предположить, что Δk ниже нуля;

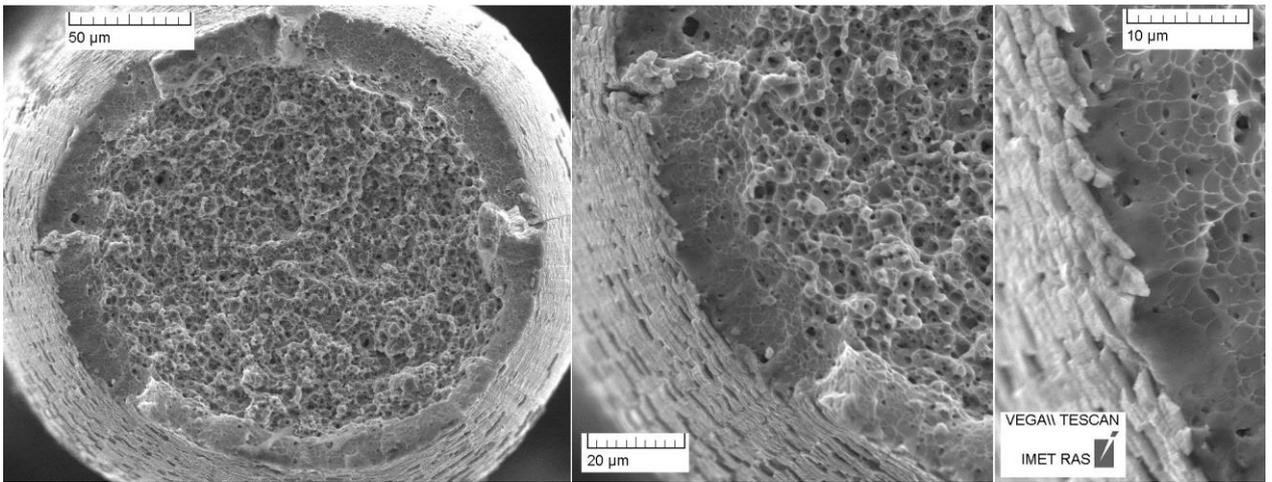
- проволока после отжига при 450°С в течение 15 мин и образцы композитов вели себя так же, как исходная.

5.3. Фрактографические исследования

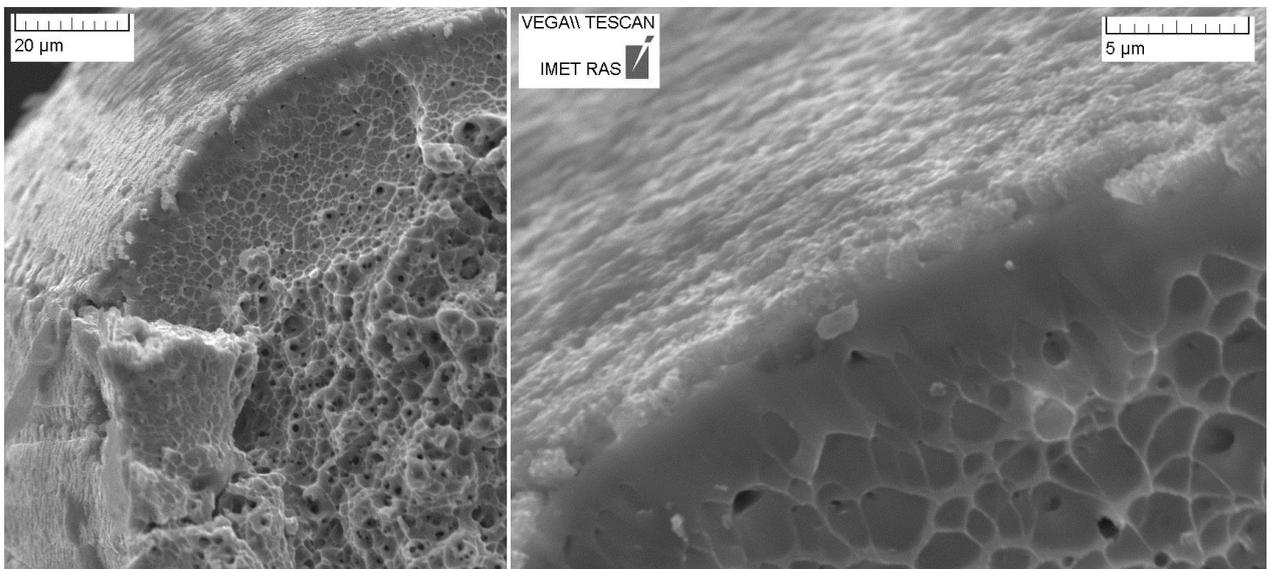
При рассмотрении композитов как до, так и после разрушения (статический разрыв металлической проволоки или хрупкий скол стекла), несмотря на высокую нагрузку, отслаивания поверхностного слоя от подложки обнаружено не было, хотя сам слой или подложка в этой области могут повреждаться (в случае стеклянных подложек - трескаться) (рис. 32, 33, 20(б)).

Исследуемые проволочные образцы разрушались с образованием шейки. Поверхность TiNi во всех образцах представляет собой совокупность разновеликих самоподобных пор («чашек») вязкого излома. В глубине наиболее крупных «чашек» при большем увеличении можно заметить осколки частиц выделений. Местом зарождения трещины, приводящей к разрушению, являются наиболее крупные дефекты во внутренних слоях образца (разрушение отрывом).

Причиной высокой адгезии основы и поверхностного слоя считается наличие между ними переходного слоя. Предварительное ионное травление способствует лучшей адгезии.

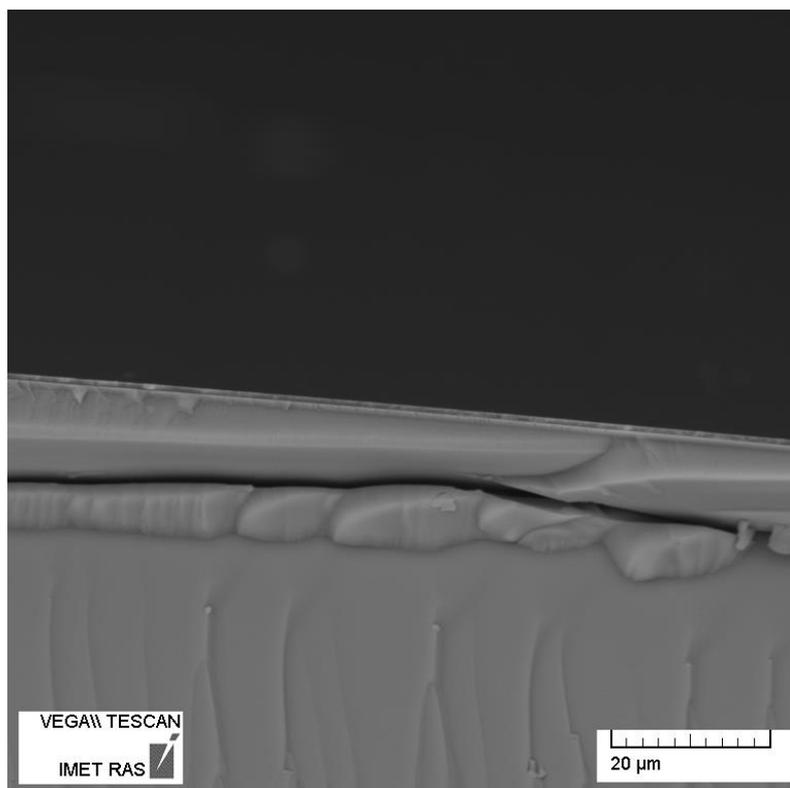


а

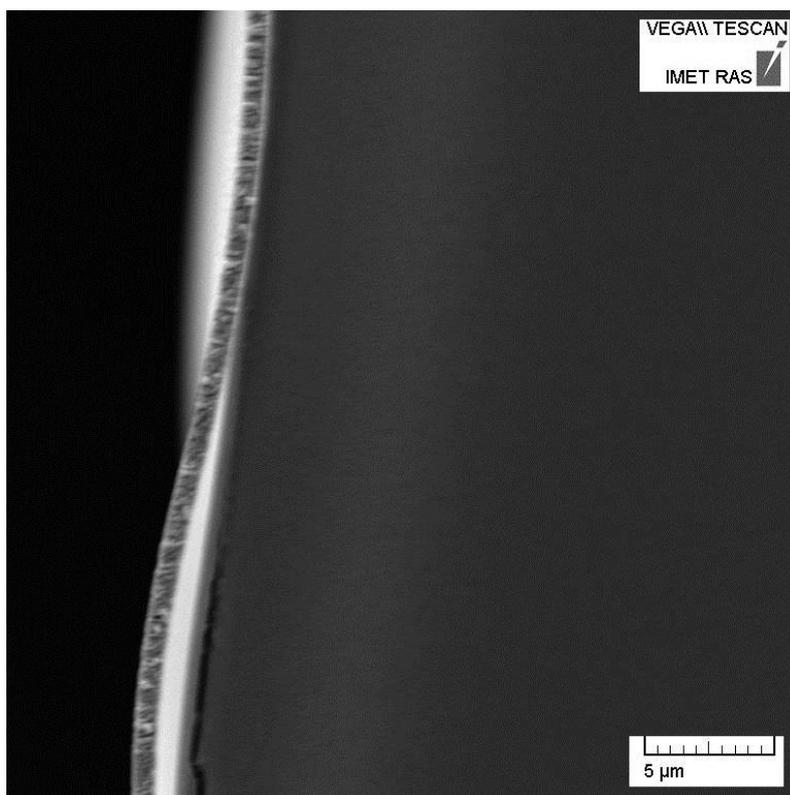


б

Рисунок 32. Вид поверхности разрушения излома проволочного образца с Ta (а) и Ti (б) поверхностными слоями



а



б

Рис. 33. Поверхностные слои в образцах «Ti/стекло» на пластинчатых подложках

5.4. Выводы по главе 5

Образование методом магнетронного напыления тонких поверхностных слоев из материала с высокими коррозионной стойкостью и биосовместимостью позволяет получить барьер против контакта никелида титана и физиологической среды, способный выдерживать нагрузки при проявлении сплавом сверхэластичности, закона запаздывания и ЭПФ и прочно связанный с объемом материала через переходные слои. При этом вещество вбивается в поверхность никелида титана с энергией, достаточной для образования переходного слоя, но выделяя незначительное количество тепла для изменения его фазового состояния.

Создание приповерхностного слоя оказывает заметное влияние на поведение TiNi при статическом растяжении: одновременно повышаются характеристики прочности и пластичности, чего сложно достигнуть при использовании традиционных объемных методов модифицирования материалов.

Установлены хорошие адгезионные свойства между двумя компонентами композиционного материала «поверхностный слой из тантала или титана – основа TiNi»: пластическое деформирование и разрушение образцов не приводили к отслаиванию поверхностного слоя от основы.

Глава 6. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ

Разработка медицинского материала невозможна без исследования его воздействия на биологические объекты.

Известно, что на молекулярном уровне токсический эффект ионов никеля и других металлов переменной валентности реализуется за счет влияния на генерацию активных форм кислорода и взаимодействий с белками и нуклеиновыми кислотами [203]. Как видно из табл. 11, наноструктурный никелид титана и композиты на его основе с поверхностными слоями из титана или тантала по разному влияют на тепловую продукцию H_2O_2 . Напыление титана и тантала уменьшает концентрацию образующейся перекиси водорода на ~ 40% и ~60%, соответственно. Также установлено, что все варианты барьерных покрытий уменьшают количество ОН-радикалов, генерируемых теплом: из титана на 70 %, тантала на 80 % (табл. 11). Таким образом, используемые тест-системы показали, что поверхностные слои из титана или тантала в существенной мере предотвращают излишнюю генерацию таких активных форм кислорода, как гидроксильные радикалы и перекись водорода.

Таблица 11

Влияние материалов на образование перекиси водорода и гидроксильных радикалов.

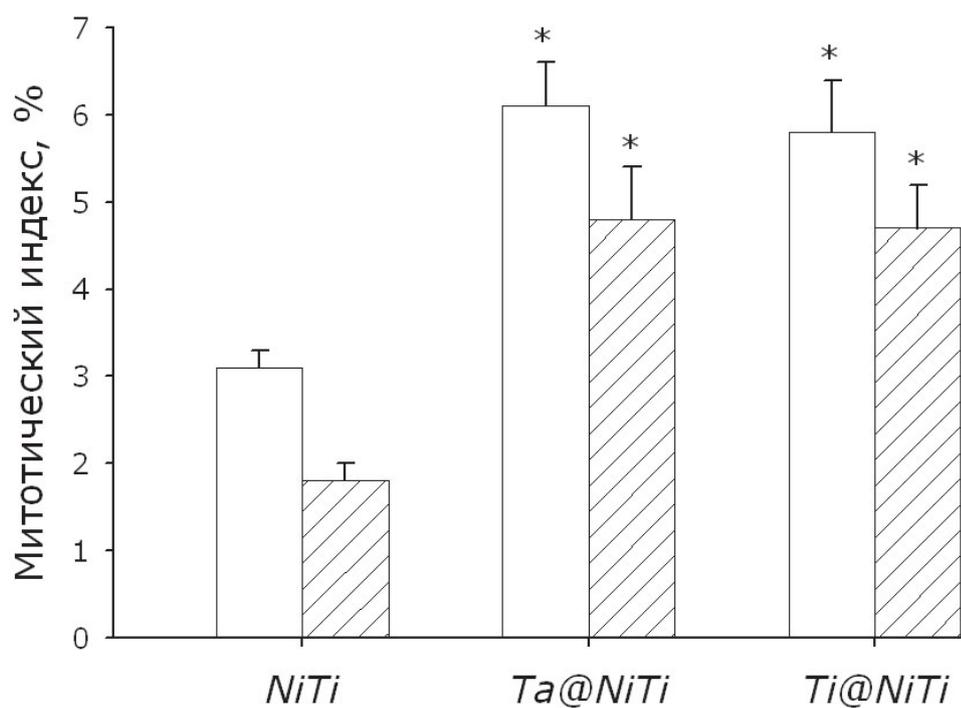
Воздействие	$\Delta [H_2O_2]$, нМ	$\Delta [^{\bullet}OH]$, нМ
контроль	$3,2 \pm 0,2^*$	$14,3 \pm 0,9^*$
<i>NiTi</i>	$10,7 \pm 0,8$	$120,7 \pm 4,9$
<i>Ta@NiTi</i>	$4,5 \pm 0,3^*$	$30,9 \pm 2,0^*$
<i>Ti@NiTi</i>	$6,5 \pm 0,5^*$	$26,1 \pm 1,3^*$

* – Отличие относительно группы *NiTi* достоверно, $p < 0.05$ (t-критерий Стьюдента).

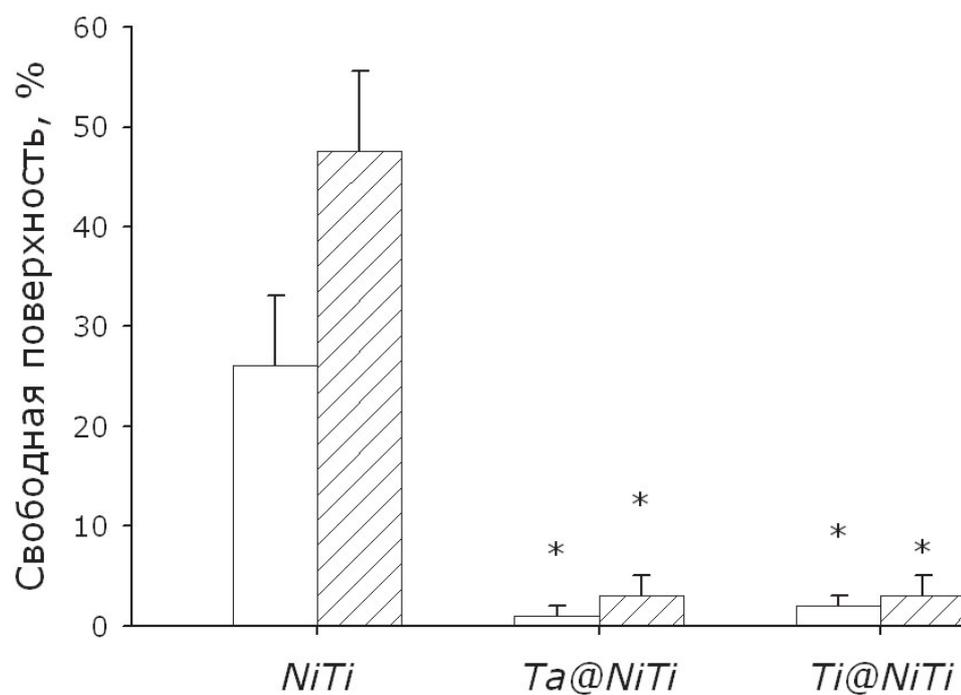
Было проведено *in vitro* исследование влияния никелида титана и композитов с Ta и Ti поверхностными слоями на его основе на различные клеточные культуры. В случае миофибробластов периферических сосудов число живых клеток для NiTi (контроль), Ti@NiTi, Ta@NiTi составляло 91±3%, 95±2% и 97±2%, соответственно. В случае культуры мезенхимальных стромальных клеток костного мозга (МСК) число живых клеток для NiTi, Ta@NiTi, Ti@NiTi составляло 95±1%, 96±3% и 96±2%, соответственно. Таким образом, все используемые в работе образцы поверхностей материалов не оказывали краткосрочного токсического действия на клетки, обрастающие эти поверхности *de novo*.

Для анализа митотической активности клеток был использован митотический индекс (МИ) клеток, находящихся в логарифмической фазе роста (3 сутки от момента посева) (рис. 34, а). МИ клеток растущих на поверхности образца NiTi (контроль) для культуры миофибробластов составлял 3,1%, для культуры МСК 1,8%. В случае образца Ta@NiTi МИ для миофибробластов составлял 6,1%, для МСК 4,3%. Для культур миофибробластов и МСК растущих на поверхности образца Ti@NiTi – митотический индекс составлял 5,8 и 4,7%, соответственно.

Был проведен морфологический анализ миофибробластов и МСК на поверхности материалов через 5 суток культивирования. Было показано, что поверхности образцов Ti@NiTi и Ta@NiTi более пригодны для прикрепления и распластывания клеток, чем поверхность NiTi (Рис. 33, б). Клетки, растущие на поверхности образца NiTi (контроль), занимали меньшую поверхность, доступную для роста, чем клетки, растущие на образцах Ti@NiTi и Ta@NiTi. Через 5 суток культивирования на поверхности образцов Ti@NiTi и Ta@NiTi миофибробласты, также как и МСК формируют слившийся монослой. На поверхности образца NiTi формирование монослоя не происходит в случае обеих культур. Миофибробласты на поверхности образца NiTi занимают около 75% доступной для роста поверхности, МСК около 50%.



a



б

Рис. 34. Влияние никелида титана и композитов с поверхностными слоями титана или тантала на изменение митотического индекса (а) и заселение поверхности подложек (б) миофибробластов (столбцы без штриховки) и МСК (столбцы со штриховкой). * – Отличие относительно группы NiTi достоверно, $p < 0.05$ (U-критерий Манна-Уитни).

Таким образом, более высокая митотическая активность и формирование слившегося клеточного монослоя миофибробластов и мезенхимальных стромальных клеток, растущих на поверхности образцов Ti@NiTi и Ta@NiTi, по сравнению с контрольным образцом NiTi, свидетельствуют о том, что образцы композитов обладают более выраженными свойствами биосовместимости, чем контрольный образец NiTi.

Из разработанного композита были получены медицинские изделия типа стент 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 [приложение 1]. Ряд технологических разработок внедрен на предприятии ООО «Минимально инвазивные технологии» [приложение 2].

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.

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 противоположных 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 оС оказывает отрицательное влияние на коррозионную стойкость, механическая обработка 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».

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
2. Wever D.J., Veldhuizen A.G., de Vries J., Busscher H.J., Uges D.R.A., Van Horn J.R. Electrochemical and surface characterization of a nickel–titanium alloy // *Biomaterials*, 1998. – Vol. 19. – P. 761–769.
3. Hu T., Chu C., Xin Y., Wu S., Yeung K.W.K., Chu P.K. Corrosion products and mechanism on NiTi shape memory alloy in physiological environment // *Journal of Materials Research*, 2010. – Vol.25. – P. 350–358.
4. Tian H., Schryvers D., Shabalovskaya S., Van Humbeeck J. Microstructure of Surface and Subsurface Layers of a Ni-Ti Shape Memory Microwire // *Microscopy and Microanalysis*, 2009. - Vol. 15. – P. 62 – 70
5. Petrini L., Migliavacca F. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys // *Journal of Metallurgy*, 2011. – Vol. 2011. – P. 1-15
6. Pelton A.R., DiCello J., Miyazaki S. Optimisation of processing and properties of medical grade Nitinol wire // *Minimally invasive therapy & allied technologies (Min Invas Ther Allied Technol)*, 2000. – Vol. 9. – P. 107–118.
7. Yeung K.W.K., Cheung K.M.C., Lu W.W., Chung C.Y. Optimization of thermal treatment parameters to alter austenitic phase transition temperature of NiTi alloy for medical implant // *Materials Science and Engineering: A*, 2004. – Vol. 383, Issue 2. – P. 213 – 218
8. Pelton A.R., Huang G.H., Moine P., Sinclair R. Effects of thermal cycling on microstructure and properties in Nitinol // *Materials Science and Engineering A*, 2012. - Vol. 532. – P. 130– 138
9. Duerig T.W., Melton K.N., Wayman C.M., Stockel D. Engineering aspects of shape–memory alloys // Oxford: Butterworth Heinemann Ltd, 1990. – 491 p. - P. 181 – 194

10. Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. – 742 с.
11. Shabalovskaya S. On the nature of the biocompatibility and medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys // *Bio–Medical Materials and Engineering (Bio Med Mater Eng)*, 1996. – Vol. 6. – P. 267 – 289.
12. Федоров А.В., Коллеров М.Ю., Рудаков С.С., Королев П.А. Применение нанотехнологически структурированного никелида титана в медицине // *Хирургия. Журнал им. Н.И. Пирогова*, Москва, 2009. – Т. 2 – С. 71-74.
13. Marjan Bahrami Nasab, Mohd Roshdi Hassan. Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review // *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 2010. - Vol. 24(1). – P. 69 - 82
14. Surdell D., Shaibani A., Bendok B., Eskandari M.K. Fracture of a Nitinol Carotid Artery Stent That Caused Restenosis // *Journal of Vascular and Interventional Radiology (J Vasc Interv Radiol)*, 2007. – Vol. 18, № 10. – P. 1297–1299.
15. Bose A., Hartmann M., Henkes H. A Novel, Self–Expanding Nitinol Stent in Medically Refractory Intracranial Atherosclerotic Stenosis: Wingspan Study // *Stroke*, 2007. – Vol. 38. – P. 1531–1537.
16. Dotter C.T., Buschmann P.A.C., McKinney M.K., Rosch J. Transluminal expandable nitinol coil stent grafting: preliminary report // *Radiology*, 1983. – Vol. 147. – P. 259–260.
17. Duerig T.W., Tolomeo D.E., Wholey M. An overview of superelastic stent design // *Minimally invasive therapy & allied technologies*, 2000. – Vol. 9. – P. 235–246.
18. Заболотный В.Т., Белоусов О.К., Палий Н.А., Гончаренко Б.А., Армадерова Е.А., Севостьянов М.А.. Материаловедческие аспекты получения, обработки и свойств никелида титана для применения в эндоваскулярной

хирургии // Металлы, 2011. - №3. - С. 47-59.

19. Horowitz M.B., Purdy P.D. The use of stents in the management of neurovascular disease: a historical and present status review // Progress in Neurological Surgery, 2005. - Vol. 17. - P. 18.

20. Rösch J., Keller F.S., Kaufman J.A. The Birth, Early Years, and Future of Interventional Radiology // Journal of Vascular and Interventional Radiology (J Vasc Interv Radiol), 2003. - Vol. 14. – P. 841-853.

21. Balazic M., Kopac J. Improvements of medical implants based on modern materials and new technologies // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007. – Vol. 25, Issue 2. - P. 31-34.

22. Palmaz J.C. Баллонрасширяемый стент – история создания // EuroIntervention, 2007. - Vol. 2, № 4. - P. 416-421.

23. Бабунашвили А.М., Рабкин И.Х. Иванов В.А. Коронарная ангиопластика. - М.: АСВ, 1996. - 351 с.

24. Slepian M.J. Urological stents: material, mechanical and functional classification // In: book by Yachia D. Stenting the urinary system. – Oxford: Isis Medical Media Ltd, 1998. - P. 3-11.

25. Smith A.D. Percutaneous ureteral surgery and stenting // Urology, 1984. - V. 23 (5 spec №). - P. 37–42.

26. Bagley D.H. et al. Ureteral catheterization, retrograde ureteropyelography and self-retaining ureteral stents // In: Bagley D.H. et al. Urologic endoscopy-a manual and atlas. – Boston: Little, Brown and Co., 1985. - P. 163-184.

27. Finney R.P. Experience with a new double-J-ureteral catheter stent // Journal of Urology (J. Urol.), 1978. - Vol. 120. – P. 678-680.

28. Finney R.P. Double-J and diversion stents // Urologic Clinics of North America (Urol. Clin. North. Am.), 1982. - Vol. 9. – P. 89-101.

29. Hepperlen T.W., Mardis H.K. Pigtail stent termed means of lessening ureteral surgery // Clinical Trends. Urology, 1976. - Vol. 4. – P. 5-6.

30. Lee S.H. The role of oesophageal stenting in the non-surgical management of oesophageal strictures // *The British journal of Radiology*, 2001. - Vol. 74. – P. 891-900.
31. Frimberger E. Expanding spiral - a new type of prosthesis for the palliative treatment of malignant oesophageal stenosis // *Endoscopy*, 1983. – Vol. 15 – P. 213-214.
32. Cragg A.H., Lund G, Rysavy J.A., Casteneda F., Casteneda-Zuniga W.A., Amplatz K. Nonsurgical placement of arterial endoprosthesis: a new technique using nitinol wire // *Radiology*, 1983. - Vol. 147. – P. 221-226.
33. Sigwart U., Puel J., Mirkovitch V., Joffre F., Kappenberger L. Intravascular stents to prevent occlusion and restenosis after transluminal angioplasty // *New England Journal of Medicine (N Engl J Med.)*, 1987. – Vol. 316(12). – P. 701-706.
34. Meier B. Use and Abuse of Coronary Stenting // *Hospital Chronicles*, 2006. – Suppl. - P. 99–103.
35. Stoeckel D., Pelton A., Duerig T. Self-expanding nitinol stents: material and design considerations // *European Journal of Radiology (Eur Radiol)*, 2004. - Vol. 14. – P. 292-301.
36. Dong Gwon, Hyung Jin Shim, Byung Kook Kwak. Retrievable Biliary Stent-Graft in the Treatment of Benign Biliary Strictures // *J Vasc Interv Radiol*, 2008. – Vol. 19. – P. 1328–1335.
37. Рабкин И.Х. Начало эпохи стентов (задумка, намерения, осуществление нитинолового стентирования) // *Диагностическая и интервенционная радиология*, 2008. – Т. 2, № 2. – С. 5-15
38. Xiaoying Lu, Xiang Bao, Yan Huang, Yinghua Qu, Huiqin Lu, Zuhong Lu. Mechanisms of cytotoxicity of nickel ions based on gene expression profiles // *Biomaterials*, 2009. - Vol. 30. – P. 141–148
39. Klein C.B., Frenkel K., Costa M. The role of oxidative processes in metal carcinogenesis // *Chemical Research in Toxicology*, 1991. - Vol. 4. - P. 592-

604.

40. Лазарев Н.В., Гадаскина И.Д. Вредные вещества в промышленности: справочник. – Л.: Химия, 1977. - Т.3. – 608 с.

41. Takamura K., Hayashi K., Ishinishi N., Yamada T., Sugioka Y. Evaluation of carcinogenicity and chronic toxicity associated with orthopedic implants in mice // *Journal of Biomedical Materials Research*, 1994. - Vol. 28. – P. 583-589.

42. Uo M., Watari F., Yokoyama A., Matsuno H., Kawasaki T. Dissolution of nickel and tissue response observed by X-ray scanning analytical microscopy // *Biomaterials*, 1999. - Vol. 20. – P. 747- 755.

43. Wataha J., O'Dell N., Singh B., Ghazi M., Whitford G., Lockwood P. Relating nickel-induced tissue inflammation to Ni release *in vivo* // *Journal of Biomedical Materials Research*, 2001. - Vol. 58. – P. 537- 544.

44. Игашева В.П., Налесник О.И. Электрохимическое поведение сплава с эффектом памяти формы // Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2010. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – Том I. - С. 55 – 57.

45. Rocher P., El Medawar L., Hornez J.-C., Traisnel M., Breme J., Hildebrand H.F. Biocorrosion and cytocompatibility assessment of NiTi shape memory alloys // *Scripta Materialia*, 2004. – Vol. 50, Issue 2. – P. 255–260

46. Trépanier C., Pelton A.R. Effect of strain on the corrosion resistance of nitinol and stainless steel in simulated physiological environment // *SMST-2003: proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies (Monterey, CA; 5-8 may 2003)*. - California: SMST Society Inc., 2004. – P. 393 – 398

47. Her-Hsiung Huang. Surface characterizations and corrosion resistance of nickel–titanium orthodontic archwires in artificial saliva of various degrees of

- acidity // Journal of Biomedical Materials Research, 2005. – Vol. 74A. – P. 629–639
48. Mohammed Es-Souni, Martha Es-Souni, Helge Fischer-Brandies. On the properties of two binary NiTi shape memory alloys. Effects of surface finish on the corrosion behaviour and in vitro biocompatibility // Biomaterials, 2002. - Vol. 23. – P. 2887–2894
49. Clarke B., Kingshott P., Hou X., Rochev Y., Gorelov A., Carroll W. Effect of nitinol wire surface properties on albumin adsorption // Acta Biomaterialia, 2007. - Vol. 3. – P.103–111.
50. Trepanier C., Tabrizian M., Yahia L.H., Bilodeau L., Piron D.L. Effect of modification of oxide layer on NiTi stent corrosion resistance // Journal of biomedical materials research, 1998. – Vol.43 – P. 433- 440.
51. Trepanier C., Tabrizian M., Yahia L.H., Bilodeau L., Piron D.L. Improvement of the corrosion resistance of NiTi stents by surface treatments // The Materials Research Society symposium proceedings, 1997. - Vol. 459. - P. 363-368
52. Trepanier C., Fino J., Zhu L., Pelton A.R. Corrosion resistance of oxidized Nitinol // SMST-2003: proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies (Monterey, CA; 5-8 may 2003). - California: SMST Society Inc., 2004. – P. 267–276.
53. Stoeckel D. Nitinol medical devices and implants // Minimally invasive therapy & allied technologies, 2000. – Vol. 9. – P. 81–88.
54. Муслов С.А., Ярема И.В., Савченко А.А. Коррозионное поведение никелид титанаа в желчи // Фундаментальные исследования, 2007. - № 10. - С. 42.
55. Barrett R.D., Bishara S.E., Quinn J.K. Biodegradation of orthodontic appliances: part I, biodegradation of nickel and chromium *in vitro* // American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics, 1993. – Vol.103. – P. 8–14.
56. Tomić S., Rudolf R., Brunčko M., Anžel I., Savić V., Čolić M. Response of monocyte-derived dendritic cells to rapidly solidified nickel-titanium ribbons with shape memory properties // European cells and materials, 2012. -

Vol.23 - P. 58-81.

57. Ryhanen J., Niemi E., Serlo W., Niemela E., Sandvik P., Pernu H., Salo T. Biocompatibility of nickel–titanium shape–memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures // *Journal of Biomedical Materials Research*, 1997. – Vol.35. – P. 451–457.

58. Shabalovskaya S.A., He Tian, Anderegg J.W., Schryvers D.U., Carroll W.U., Van Humbeeck J. The influence of surface oxides on the distribution and release of nickel from Nitinol wires // *Biomaterials*, 2009. - № 30. – P. 468–477.

59. Michiardi A., Aparicio C., Planell J.A., Gil F.J. New oxidation treatment of NiTi shape memory alloys to obtain Ni-free surfaces and to improve biocompatibility // *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, 2006. – Vol.77B. – P. 249–256.

60. Sui J., Cai W. Effect of diamond-like carbon (DLC) on the properties of NiTi alloys // *Diamond and Related Materials*, 2006. - №15. – P. 1720–1726.

61. Trepanier C., Venugopalan R., Messer R., Zimmerman J., Pelton A.R. Effect of passivation treatments on nickel release from Nitinol // *Society for Biomaterials: 6th World Biomaterials Congress Transactions (Honolulu, May 15 – 20, 2000)*. - Minneapolis: Society for Biomaterials, 2000. – P. 1043.

62. Her-Hsiung Huang, Yu-Hui Chiu, Tzu-Hsin Lee, Shih-Ching Wu, Hui-Wen Yang, Kuo-Hsiung Su, Chii-Chih Hsu. Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities // *Biomaterials*, 2003. - Vol. 24. – P. 3585–3592.

63. T. Eliades, G. Eliades, A.E. Athanasiou, T.G.Bradley. Surface characterization of retrieved NiTi orthodontic arcwires // *European Journal of Orthopedics*, 2000. – Vol. 22. – P. 317 – 326.

64. Sun E.X., Fine S., Nowak W.B. Electrochemical behavior of nitinol alloy in Ringer's solution // *Journal of materials science: materials in medicine*, 2002. - Vol. 13. - P. 959 — 964.

65. Venugopalan R., Trepanier C. Assessing the corrosion behaviour of

Nitinol for minimally-invasive device design // Minimally invasive therapy & allied technologies, 2000. - Vol. 9(2). - P. 67-74.

66. Venugopalan R., Trepanier C., Pelton A.R., Lucas L.C. Comparative Electrochemical Behavior of NiTi and 316L Stainless Steel // Society for Biomaterials: 25th Annual Meeting (Providence, May 10 – 13, 1999). - Minneapolis: Society for Biomaterials, 1999 –P. 144.

67. Trépanier C., Xiao-Yan Gong, Ditter T., Pelton A., Neely Y., Grishaber R. Effect of Wear and Crevice on the Corrosion Resistance of Overlapped Stents // SMST-2006: proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies (Pacific Grove, CA; May 7–11, 2006). - California: SMST Society Inc., 2008. – P. 265-276.

68. Trépanier C., Pelton A.R. Effect of temperature and pH on the corrosion resistance of Nitinol // Proceedings of ASM materials and processes for medical devices conference (Boston, November 14-16, 2005). - Materials Park, Cleveland: ASM International, 2004. – P. 392 – 397.

69. Trépanier C., Pelton A.R. Effect of temperature and pH on the corrosion resistance of passivated nitinol and stainless steel // Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (Kurhaus Baden-Baden; October 3–7, 2004). - California: SMST Society, Inc, 2005 – P. 361 – 366.

70. ASTM F2129–01 (2002) Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements to determine the corrosion susceptibility of small implant devices.

71. Zhu L., Trepanier C., Fino J., Pelton A.R. Oxidation of nitinol and its effect on corrosion resistance // ASM Materials & Processes for Medical Device Conference (Anaheim, 8-10 September 2003). - Materials Park, Cleveland: ASM International, 2004. – P. 156–161.

72. Her-Hsiung Huang. Variation in Corrosion Resistance of Nickel-Titanium Wires from Different Manufacturers // Angle Orthodontist, 2005. - Vol 75,

№ 4. - P. 661 – 665.

73. Щербаков А.И., Касаткина И.В., Залавутдинов Р.Х. Устойчивость сплава «памяти» TiNi к селективной коррозии // Коррозия: материалы и защита, 2007. - № 12. -С. 14-16.

74. Щербаков А.И., Касаткина И.В., Дорофеева В.Н., Залавутдинов Р.Х. Устойчивость пассивного состояния сплава «памяти» TiNi к питтинговой коррозии // Коррозия: материалы и защита, 2007. - № 12. - С. 6-9.

75. Venugopalan R., Trepanier C., Pelton A.R. Galvanic Corrosion Behavior of Passivated Nitinol // Society for Biomaterials: 6th World Biomaterials Congress Transactions (Honolulu, May 15 – 20 2000). - Minneapolis: Society for Biomaterials, 2000. – P. 1124.

76. Brown S.A., Hughes P.J., Merritt K. *In vitro* studies of fretting corrosion of orthopaedic materials // Journal of orthopaedic research, 1988. – Vol. 6. – P. 572–579.

77. Bishara S.E., Barrett R.D., Selim M.I. Biodegradation of orthodontic appliances. Part II: Changes in the blood level of nickel // American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics, 1993. – Vol.103. – P. 115–119.

78. Геворков А.В., Давыдов Е.А., Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Черемкин С.Н. Применение демпферных костных фиксаторов из нитинола при операциях на черепе // Нейрохирургия, 2010. - № 1. – С. 46 – 50.

79. Топольницкий Е.Б., Дамбаев Г.Ц., Гюнтер В.Э. Замещение пострезекционных дефектов грудной клетки тканевым имплантатом на основе наноструктурной никелид-титановой нити // Хирургия. Журнал им. Н.И. Пирогова, 2011. - № 10. – P. 47-53.

80. Франц В.В., Ивченко О.А., Вишняков И.А. Интравазальная дилатация артерий с применением эластичных стентов из нитинола // Сибирский медицинский журнал, 2011. - Том 26, № 1, Выпуск 1. – С. 149 – 153.

81. Быстров С.В. Новый бесшовный метод пластики магистральных

вен пористым нитиноловым имплантатом в эксперименте // Сибирский медицинский журнал, 2007. - № 2, Т. 22. – С. 40 – 44.

82. Rhalmi S., Odin M., Assad M., Tabrizian M., Rivard C.H., Yahia L'H. Hard, soft tissue and *in vitro* cell response to porous nickel-titanium: a biocompatibility evaluation // Bio-Medical Materials and Engineering, 1999. – Vol. 9, № 3. – P. 151-162.

83. Assad M., Lemieux N., Rivard C.H., Yahia L'H. Comparative *in vitro* biocompatibility of nickel-titanium, pure nickel, pure titanium, and stainless steel: genotoxicity and atomic absorption evaluation // Bio-Medical Materials and Engineering, 1999. – Vol. 9, № 1. – P. 1-12.

84. Wever D.J., Veldhuizen A.G., Sanders M.M., Schakenraad J.M., van Horn J.R. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy // Biomaterials, 1997. – Vol. 18, Issue 16. – P. 1115–1120.

85. Prymak O., Bogdanski D., Köller M., Esenwein S.A., Muhr G., Beckmann F., Donath T., Assad M., Epple M. Morphological characterization and *in vitro* biocompatibility of a porous nickel–titanium alloy // Biomaterials, 2005. – Vol. 26, Issue 29. – P. 5801–5807.

86. Kujala S., Ryhänen J., Danilov A., Tuukkanen J. Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel–titanium bone graft substitute // Biomaterials, 2003. - Volume 24, Issue 25. - P. 4691–4697.

87. Liu X., Wu S., Yeung K.W.K., Chan Y.L., Hu T., Xu Z., Liu X., Chung J.C.Y., Cheung K.M.C., Chu P.K. Relationship between osseointegration and superelastic biomechanics in porous NiTi scaffolds // Biomaterials, 2011. – Vol. 32 - P. 330-338.

88. Kapanen A., Ryhanen J., Danilov A., Tuukkanen J. Effect of nickel-titanium shape memory metal alloy on bone formation // Biomaterials, 2001. – Vol. 22. – P. 2475-2480.

89. Dunlap C.L., Vincent S.K., Barker B.F. Allergic reaction to orthodontic wire - report of case // Journal of the American Dental Association, 1989. - Vol.

118(4). – P. 449–450.

90. Al-Waheidi E.M.H. Allergic reaction to nickel orthodontic wires: a case report // Quintessence International, 1995. - Vol. 26(6). – P. 385–387.

91. Vandenkerckhove R., Temmerman E., Verbeeck R. Electrochemical research on the corrosion of orthodontic nickel–titanium wires // Material Science Forum, 1998. - Vol. 289. – P. 1289–1298.

92. Berger-Gorbet M., Broxup B., Rivard C., Yahia L.H. Biocompatibility testing of NiTi screws using immunohistochemistry on sections containing metallic implants // Journal of biomedical materials research, 1996. - Vol. 32(2). – P. 243–248.

93. Chun-Che Shih, Shing-Jong Lin, Yuh-Lien Chen, Yea-Yang Su, Shiau-Ting Lai, Gaston J. Wu, Ching-Fai Kwok, Kwok-Hung Chung. The cytotoxicity of corrosion products of nitinol stent wire on cultured smooth muscle cells // Journal of Biomedical Materials Research, 2000. – Vol. 52. – P. 395–403

94. Волчков С.Е., Шишковский И.В., Байриков И.М. Влияние пористых трехмерных имплантатов из нитинола на культуру мультипотентных мезенхимных стромальных клеток // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия, 2013. – Т. 8, № 1. - С. 51-56

95. Амирханова Н.А., Валиев Р.З., Адашева С.Л., Прокофьев Е.А. Исследование коррозионных и электрохимических свойств сплавов на основе никелида титана в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета, 2006. - Т. 7. № 1. - С. 143-146.

96. Cisse O., Savagodo O., Wu M., Yahia L. Effect of surface treatment of NiTi alloy on its corrosion behavior in Hank's solution // Journal of Biomedical Materials Research, 2002. – Vol. 61. - P. 339–345.

97. Firstov G.S., Vitchev R.G., Kumar H., Blanpain B., Van Humbeeck J. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy // Biomaterials, 2002. - Vol. 23. – P. 4863–4871.

98. Shabalovskaya S.A., Anderegg J., Wataha J., Adler P., Cunnick J. Effects of Nitinol Surface Treatments and Ethylene Oxide Sterilization on Human Lymphocyte Proliferation // Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (Kurhaus Baden-Baden, October 3-7, 2004). – California: SMST Society, Inc., 2005.- P. 367-375.
99. Barison S., Cattarin S., Daolio S., Musiani M., Tuissi A. Characterisation of surface oxidation of nickel–titanium alloy by ion-beam and electrochemical techniques // *Electrochimica Acta*, 2004. – Vol. 50, Issue 1. – P. 11–18.
100. Kaczmarek M., Simka W., Baron A., Szewczenko J., Marciniak J. Electrochemical behavior of Ni-Ti alloy after surface modification // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2006. – Vol.18 – P. 111 – 114.
101. Bakhshi R., Darbyshire A., Evans J.E., You Z., Lu J., Seifalian A.M. Polymeric coating of surface modified nitinol stent with POSS-nanocomposite polymer // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011. - Vol. 86. – P. 93–105.
102. Псахье С.Г., Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Мейснер С.Н., Ильин А.П., Абрамова П.В., Коршунов А.В., Сергеев В.П., Сунгатулин А.Р. Влияние модифицирования ионами кремния поверхностных слоев никелида титана на его коррозионную стойкость в искусственных биологических средах // *Известия Томского политехнического университета*, 2012. - Т. 321, № 3. - С. 21-27.
103. Shabalovskaya S.A., Anderegg J.W. Surface spectroscopic characterization of TiNi nearly equiatomic shape memory alloys for implants // *Journal of Vacuum Science & Technology Part A*, 1995. - Vol. 13A. – P. 2624–2632.
104. Ryhanen J., Kallioinen M., Tuukkanen J., Lehenkari P., Junila J., Niemela K.E., Sandvik P., Serlo W. Bone modelling and cell-material interface response induced by nickel-titanium shape memory alloy after periosteal

implantation // *Biomaterials*, 1999. - № 20. – P. 1309–1317.

105. Trepanier C., Leung T.K., Tabrizian M., Yahia H., Bienvenu J.G., Tanguay J.F., Piron D.L., Bilodeau L. Preliminary investigation of the effects of surface treatments on biological response to shape memory NiTi stents // *Journal of biomedical materials research Part B*, 1999. - Vol. 48B. – P. 165–171.

106. Shabalovskaya S.A., Rondelli G., Anderegg J., et al. Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: effects of chemical etching and electropolishing // *Journal of biomedical materials research Part B*, 2004. – Vol. 69B, № 2. – P. 223–231.

107. Armitage D.A., Parker T.L., Grant D.M. Biocompatibility and hemocompatibility of surface-modified NiTi alloys // *J Biomed Mater Res*, 2003. – Vol. 66A. – P. 129 – 137.

108. Shi P., Cheng F.T., Man H.C. Improvement in corrosion resistance of NiTi by anodization in acetic acid // *Materials Letters*, 2007. - Vol. 61. – P. 2385 – 2388.

109. Chu C.L., Wang R.M., Yin L.H., Pu Y.P., Lin P.H., Dong Y.S., Chung C.Y., Yeung K.W.K., Chu P.K. Effects of anodic oxidation in H₂SO₄ electrolyte on the biocompatibility of NiTi shape memory alloy // *Materials Letters*, 2008. - Vol. 62. – P. 3512–3514.

110. Wong M.H., Cheng F.T., Man H.C. Laser oxidation of NiTi for improving corrosion resistance in Hanks' solution // *Materials Letters*, 2007. - Vol. 61. – P. 3391 – 3394.

111. Yan X., Yang D., Liu X. Electrochemical behavior of YAG laser-welded NiTi shape memory alloy // *Trans.Nonferrous Met.Soc.China* 2006. – Vol. 16 – P. 572 – 576.

112. Plant S.D., Grant D.M., Leach L. Surface modification of NiTi alloy and human platelet activation under static and flow conditions // *Materials Letters*, 2007. - Vol. 61. – P. 2864 – 2867.

113. Wong M.H., Cheng F.T., Man H.C. *In situ* hydrothermal synthesis of oxide film on NiTi for improving corrosion resistance in Hanks' solution // *Scripta Materialia*, 2007. – Vol. 56 – P. 205–208.
114. Hu T., Chu C., Yin L., Pu Y., Dong Y., Guo C., Sheng X., Chung Jona an-CY, Chu P.-K. *In vitro* biocompatibility of titanium-nickel alloy with titanium oxide film by H₂O₂ oxidation // *Trans.Nonferrous Met.Soc.China* 2007. – Vol.17 – P. 553 – 557.
115. Chu C.L., Hu T., Wu S.L., Dong Y.S., Yin L.H., Pu Y.P., Lin P.H., Chung C.Y., Yeung K.W.K., Chu P.K. Surface structure and properties of biomedical NiTi shape memory alloy after Fenton's oxidation // *Acta Biomaterialia*, 2007 – Vol. 3 – P. 795–806.
116. Thierry B., Tabrizian M., Savadogo O., Yahia L'H. Effects of sterilization processes on NiTi alloy: Surface characterization // *J Biomed Mater Res*, 49, 2000. – Vol. – P. 88 – 98.
117. 261) David A. Armitage, David M. Grant. Characterisation of surface-modified nickel titanium alloys // *Materials Science and Engineering: A*, 2003. - Volume 349, Issues 1–2. – P. 89–97.
118. Plant S.D., Grant D.M., Leach L. Behaviour of human endothelial cells on surface modified NiTi alloy // *Biomaterials*, 2005. – Vol. 26, Issue 26. – P. 5359–5367.
119. Chu C.L., Guo C., Sheng X.B., Dong Y.S., Lin P.H., Yeung K.W.K., Chu P.K. Microstructure, nickel suppression and mechanical characteristics of electropolished and photoelectrocatalytically oxidized biomedical nickel titanium shape memory alloy // *Acta Biomaterialia* 2009. – Vol.5 – P. 2238–2245.
120. Сурменова М.А., Сурменев Р.А., Пичугин В.Ф., Пайтш Т., Эппле М. Влияние ВЧ-магнетронного кальций-фосфатного покрытия на выход никеля из подложек NiTi в водные растворы // *Известия Томского политехнического университета*, 2009. - Т. 315, № 2. - С. 142-146.
121. Choi J., Bogdanski D., Köller M., Esenwein S.A., Müller D., Muhr G.,

Epple M. Calcium phosphate coating of nickel–titanium shape-memory alloys. Coating procedure and adherence of leukocytes and platelets // *Biomaterials*, 2003 — Vol. 24, Issue 21. - P. 3689–3696.

122. Волчков С.Е., Тюмина О.В., Тороповский А.Н., Шишковский И.В., Щербовских А.Е., Байриков И.М. Опыт исследования биосовместимости искусственных носителей (имплантатов) на культуре мезенхимально-стромальных клеток // *Морфологические ведомости*, 2010. - №2. – С. 26-31.

123. Cui Z.D., Chen M.F., Zhang L.Y., Hu R.X., Zhu S.L., Yang X.J. Improving the biocompatibility of NiTi alloy by chemical treatments: An *in vitro* evaluation in 3T3 human fibroblast cell // *Materials Science and Engineering*, 2008. - Vol. 28. – P. 1117 – 1122.

124. Surmenev R.A., Ryabtseva M.A., Shesterikov E.V., Pichugin V.F., Peitsch T., Epple M. The release of nickel from nickel–titanium (NiTi) is strongly reduced by a sub-micrometer thin layer of calcium phosphate deposited by rf-magnetron sputtering // *Journal of Materials Science-materials in Medicine*, 2010. - Vol. 21. – P. 1233–1239.

125. Gu Y.W., Tay B.Y., Lim C.S., Yong M.S. Biomimetic deposition of apatite coating on surface-modified NiTi alloy // *Biomaterials*, 2005. – Vol. 26, Issue 34. – P. 6916–6923.

126. Krupa D., Baszkiewicz J., Kozubowski J.A., Barcz A., Sobczak J.W., Biliński A., Lewandowska-Szumieł M., Rajchel B. Effect of dual ion implantation of calcium and phosphorus on the properties of titanium // *Biomaterials*, 2005. – Vol. 26, Issue 16. – P. 2847–2856.

127. Shabalovskaya S.A., Anderegg J., Van Humbeeck J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications // *Acta Biomaterialia*, 2008. – Vol. 4, № 3. – P. 447–467.

128. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В. Хлусов И.А. Функциональные покрытия для имплантационных материалов // *Тихоокеанский медицинский*

журнал, 2012. - № 1. – С. 12 – 19.

129. Timothy D. Sargeant, Mukti S. Rao, Chung-Yan Koh, Samuel I. Stupp. Covalent functionalization of NiTi surfaces with bioactive peptide amphiphile nanofibers // *Biomaterials*, 2008. – Vol.29 – P. 1085–1098.

130. Yang Shen, Guixue Wang, Liang Chen, Hao Li, Ping Yu, Mengjun Bai, Qin Zhang, James Lee, Qingsong Yu. Investigation of surface endothelialization on biomedical nitinol (NiTi) alloy: Effects of surface micropatterning combined with plasma nanocoatings // *Acta Biomaterialia*, 2009. - Vol. 5. – P. 3593–3604.

131. Li P., Zhang X., Xu R., Wang W., Liu X., Yeung K.W.K., Chu P.K. Electrochemically deposited chitosan/Ag complex coatings on biomedical NiTi alloy for antibacterial application // *Surface & Coatings Technology*, 2013. - Vol. 232. – P. 370–375.

132. Мейснер Л.Л., Никонова И.В., Котенко М.В., Снежко В.В., Мамытова А.Б., Тюнин Д.С. Экспериментальное изучение биосовместимости дентальных имплантатов из никелида титана с модифицированной поверхностью // *Вестник НГУ. Серия: Биология, клиническая медицина*. 2009. - Том 7, выпуск 3. - С. 110 — 115.

133. Tan L., Dodd R.A., Crone W.C. Corrosion and wear-corrosion behavior of NiTi modified by plasma source ion implantation // *Biomaterials*, 2003. - № 24. – P. 3931–3939.

134. Liu X.M., Wu S.L., Chan Y.L., Chu P.K., Chung C.Y., Chu C.L., Yeung K.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C., Luk K.D.K. Surface characteristics, biocompatibility, and mechanical properties of nickel-titanium plasma-implanted with nitrogen at different implantation voltages // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007. – Vol. 82A. – P. 469–478.

135. Meisner L.L., Lotkov A.I., Meisner S.N., Matveyeva V.A., Artem'eva L.V., Matveyev A.L. Effect of silicon, titanium, and zirconium ion implantation on NiTi biocompatibility // *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012. – V. 2012. – Article ID 706094, 16 pages

(<http://www.hindawi.com/journals/amse/2012/706094/>).

136. Zhao T., Li Y., Zhao X., et al. Ni ion release, osteoblast-material interactions, and hemocompatibility of hafnium-implanted NiTi alloy // *Journal of biomedical materials research Part B*, 2012. – Vol. 100B, № 3. – P. 646–659.

137. Tan L., Crone W.C. Surface characterization of Ni-Ti modified by plasma source ion implantation // *Acta Materialia*, 2002. - № 50. – P. 4449–4460.

138. Poon R.W.Y., Yeung K.W.K., Liu X.Y., Chu P.K., Chung C.Y., Lu W.W., Cheung K.M.C., Chan D. Carbon plasma immersion ion implantation of nickel-titanium shape memory alloys // *Biomaterials*, 2005. - № 26. – P. 2265–2272.

139. Levintant-Zayonts N., Kucharski S. Surface characterization and wear behavior of ion implanted NiTi shape memory alloy // *Vacuum*, 2009. – № 83. – P. 220–223.

140. Yankov R.A., Shevchenko N., Rogozin A., Maitz M.F., Richter E., Möller W., Donchev A., Schütze M. Reactive plasma immersion ion implantation for surface passivation // *Surface & Coatings Technology*, 2007. - № 201. – P. 6752–6758.

141. Yeung K.W.K., Poon R.W.Y., Liu X.Y., Ho J.P.Y., Chung C.Y., Chu P.K., Lu W.W., Chan D., Cheung K.M.C. Investigation of nickel suppression and cytocompatibility of surface-treated nickel-titanium shape memory alloys by using plasma immersion ion implantation // *Journal of biomedical materials research*, 2005. - № 72A. – P. 238–245

142. Poon R.W.Y., Liu X.Y., Chung C.Y., Chu P.K., Yeung K.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C. Surface and corrosion characteristics of carbon plasma implanted and deposited nickel-titanium alloy // *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2005. - Vol. 23 (3). - P. 525 – 530.

143. Yeung K.W.K., Poon R.W.Y., Liu X.Y., Ho J.P.Y., Chung C.Y., Chu P.K., Lu W.W., Chan D., Cheung K.M.C. Corrosion resistance, surface mechanical properties, and cytocompatibility of plasma immersion ion implantation–treated nickel-titanium shape memory alloys // *Journal of biomedical materials research*,

2005. - № 75A. – P. 256–267.

144. Wu S.L., Chu P.K., Liu X.M., Chung C.Y., Ho J.P.Y., Chu C.L., Tjong S.C., Yeung K.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C., Luk K.D.K. Surface characteristics, mechanical properties, and cytocompatibility of oxygen plasma-implanted porous nickel titanium shape memory alloy // *Journal of biomedical materials research*, 2005. - № 79A. – P. 139–146.

145. Liu X.M., Wu S.L., Chu P.K., Chung C.Y., Chu C.L., Yeung K.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C., Luk K.D.K. Effects of water plasma immersion ion implantation on surface electrochemical behavior of NiTi shape memory alloys in simulated body fluids // *Applied Surface Science*, 2007. - № 253. – P. 3154–3159.

146. Yeung K.W.K., Poon R.W.Y., Liu X.M., Chu P.K., Chung C.Y., Liu X.Y., Chan S., Lu W.W., Chan D., Luk K.D.K., Cheung K.M.C. Nitrogen plasma-implanted nickel titanium alloys for orthopedic use // *Surface & Coatings Technology*, 2007. - № 201. – P. 5607–5612.

147. Cheng Y., Zheng Y. F. A Study of ZrN/Zr Coatings Deposited on NiTi Alloy by PIIID Technique // *IEEE Transactions on plasma science*, 2006. - Vol. 34, №. 4. – P. 1105 – 1108.

148. Cheng Y., Zheng Y. F. Surface characterization and electrochemical studies of biomedical NiTi alloy coated with TiN by PIIID // *Materials Science and Engineering*, 2006. - № A 438–440. – P. 1146–1149.

149. 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. - № 201. – P. 4909–4912.

150. Дж. М. Поут. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Дж. М. Поута и др.; Пер. с англ. Н.К. Мышкина и др.; Под ред. А.А. Углова. – М.: Машиностроение, 1987. – 424 с.

151. Li H., Yuan B., Gao Y., Chung C.Y., Zhu M. Remarkable biocompatibility enhancement of porous NiTi alloys by a new surface modification

approach: In-situ nitriding and *in vitro* and *in vivo* evaluation // Journal of biomedical materials research, 2011. - Vol. 99A, Issue 4. - P. 544 – 553.

152. L. Neelakantan, S. Swaminathan, M. Spiegel, G. Eggeler, A. Walter Hassel. Selective surface oxidation and nitridation of NiTi shape memory alloys by reduction annealing // Corrosion Science, 2009. - Vol. 51. – P. 635–641.

153. Starosvetsky D., Gotman I. Corrosion behavior of titanium nitride coated Ni–Ti shape memory surgical alloy // Biomaterials, 2001. - Volume 22, Issue 13. – P. 1853–1859.

154. Jing-Xiao Liu, Da-Zhi Yang, Fei Shi, Ying-Ji Cai. Sol–gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement // Thin Solid Films, 2003. – Vol. 429, Issues 1–2. – P. 225–230.

155. Cheng Y., Cai W., Li H.T., Zheng Y.F. Surface modification of NiTi alloy with tantalum to improve its biocompatibility and radiopacity // Journal of Materials Science, 2006. - Vol. 41. – P. 4961–4964.

156. Zein El Abedin S., Welz-Biermann U., Endres F. A study on the electrodeposition of tantalum on NiTi alloy in an ionic liquid and corrosion behaviour of the coated alloy // Electrochemistry Communications, 2005. – Vol. 7, Issue 9. – P. 941–946.

157. Заболотный В.Т., Гончаренко Б.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А. Разработка технологии получения перспективных медицинских наноматериалов с эффектом памяти формы и изделий из них // Фундаментальные науки – медицине: тезисы докладов на конференциях и семинарах по научным направлениям Программы в 2009 году. - М.: Фирма «Слово», - С. 212-214.

158. Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А., Заболотный В.Т., Шкурин С.А., Асмолова Ю.О. Исследование механических свойств TiNi с нанофазной структурой, применяемых в медицине // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: IX Всероссийская конференция (Ижевск, 22–26 ноября 2010). – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального

университета, 2010. – С. 191 – 192.

159. Гончаренко Б.А., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., и др. Получение нитинола с наноструктурой для изделий медицинского назначения // НАНО 2011: сборник матер. IV Всероссийской конференции по наноматериалам (Москва, 01-04 марта 2011г). - М: ИМЕТ РАН, 2011. - С. 437.

160. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I– VIII групп. // Под ред. проф. В.А. Филова. – Л.: «Химия», 1988. — 512 с.

161. Zhang M., Yang B., Chu J., Nieh T.G. Hardness enhancement in nanocrystalline tantalum thin films // Scripta Materialia, 2006. - Vol. 54. – P. - 1227–1230.

162. Zhang Y.S., Wei Q.M., Niu H.Z., Li Y.S., Chen C., Yu Z.T., Bai X.F., Zhang P.X. Formation of nanocrystalline structure in tantalum by sliding friction treatment // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014. - Vol. 45. – P. 71–75.

163. Vani Shankar, Mariappan K., Nagesha A., Prasad Reddy G.V., Sandhya R., Mathew M.D., Jayakumar T. Effect of tungsten and tantalum on the low cycle fatigue behavior of reduced activation ferritic/martensitic steels // Fusion Engineering and Design, 2012. - Vol. 87. – P. 318– 324.

164. Zhang Y.S., Zhang X.M., Wang G., Bai X.F., Tan P., Li Z.K., Yu Z.T. High strength bulk tantalum with novel gradient structure within a particle fabricated by spark plasma sintering // Materials Science and Engineering A, 2011. - Vol. 528. – P. 8332– 8336.

165. Silva R.A., Silva I.P., Rondot B. Effect of surface treatments on anodic oxide film growth and electrochemical properties of tantalum used for biomedical applications // Journal of Biomaterials Applications , 2006. - Vol. 21. Issue 1. – P. 93-103.

166. Chakraborty B.R., Halder S.K., Maurya K.K., Srivastava A.K., Toutam V.K., Dalai M.K., Sehgal G., Singh S. Evaluation of depth distribution and

characterization of nanoscale Ta/Si multilayer thin film structures // *Thin Solid Films*, 2012. - Vol. 520. – P. 6409–6414.

167. Zhou Y.M., Xie Z., Xiao H.N., Hu P.F., He J. Effects of deposition parameters on tantalum films deposited by direct current magnetron sputtering // *Vacuum*, 2009. - Vol. 83. – P. 286–291.

168. Dorrnian D., Solati E., Hantezadeh M., Ghoranneviss M., Sari A. Effects of low temperature on the characteristics of tantalum thin films // *Vacuum*, 2011. - Vol. 86. – P. 51-55.

169. Bernoulli D., Müller U., Schwarzenberger M., Hauert R., Spolenak R. Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and composition // *Thin Solid Films*, 2013. - Vol. 548. – P. 157–161.

170. Zhou Y.M., Xie Z., Xiao H.N., Hu P.F., He J. Effects of deposition parameters on tantalum films deposited by direct current magnetron sputtering in Ar–O₂ mixture // *Applied Surface Science*, 2011. - Vol. 258. – P. 1699–1703.

171. Zhou Y.M., Xie Z., Ma Y.Z., Xia F.J., Feng S.L. Growth and characterization of Ta/Ti bi-layer films on glass and Si (1 1 1) substrates by direct current magnetron sputtering // *Applied Surface Science*, 2012. - Vol. 258. – P. 7314–7321.

172. Navid A.A., Chason E., Hodge A.M. Evaluation of stress during and after sputter deposition of Cu and Ta films // *Surface & Coatings Technology*, 2010. - Vol. 205. – P. 2355–2361.

173. Myers S., Lin J., Martins Souza R., Sproul W.D., Moore J.J. The β to α phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering // *Surface & Coatings Technology*, 2013. - Vol. 214. – P. 38–45.

174. Cacucci A., Loffredo S., Potin V., Imhoff L., Martin N. Interdependence of structural and electrical properties in tantalum/tantalum oxide multilayers // *Surface & Coatings Technology*, 2013. - Vol. 227. – P. 38–41.

175. Navid A.A., Hodge A.M. Nanostructured alpha and beta tantalum formation—Relationship between plasma parameters and microstructure // *Materials Science and Engineering A*, 2012. - Vol. 536. – P. 49– 56.

176. Navid A.A., Hodge A.M. Controllable residual stresses in sputtered nanostructured alpha-tantalum // *Scripta Materialia*, 2010. - Vol. 63. – P. 867–870.

177. Жуков В.В., Кривобоков В.П., Пацевич В.В., Янин С.Н. Свойства магнетронного разряда на постоянном токе. Ч. 1. Механизм распыления мишени // *Известия Томского политехнического университета*, 2005. - Т. 308. № 6. – С. 69-74.

178. Жуков В.В., Кривобоков В.П., Пацевич В.В., Янин С.Н. Свойства магнетронного разряда на постоянном токе. Ч. 2. Особенности переноса заряда // *Известия Томского политехнического университета*, 2006. - Т. 309. № 1. – С. 56-59.

179. Ширяев С.А., Атаманов М.В., Гусева М.И., Мартыненко Ю.В., Митин А.В., Митин В.С., Московкин П.Г. Получение и свойства композиционных покрытий на основе металл-углерод с нанокристаллической структурой // *Журнал технической физики*, 2002. – Т. 72, вып. 2. – С. 99 – 104.

180. Воронов А.В., Сергеев В.П., Сергеев О.В., Нейфельд В.В., Параев Ю.Н. Получение нанокompозитных покрытий на основе системы Ti-Al-Si-N с помощью двух магнетронов // *Известия Томского политехнического университета*, 2009. - Т. 315. № 2. – С. 147 – 150.

181. Петров В., Николайчук Г., Яковлев С., Луцев Л. Исследование радиопоглощающих свойств материалов на основе наноструктур // *Компоненты и технологии*, 2008. - № 12. – С. 141 – 146.

182. Elangovan T., Murugesan S., Mangalaraj D., Kuppusami P., Khan S., Sudha C., Ganesan V., Divakar R., Mohandas E. Synthesis and high temperature XRD studies of tantalum nitride thin films prepared by reactive pulsed DC magnetron sputtering // *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. - Vol. 509. – P. 6400–6407.

183. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. – Киев: Аверс, 2008. – 244 с.
184. Новодворский О.А., Храмова О.Д., Венцель К., Барта Й.В. Размерные эффекты статической проводимости в тонких пленках тантала // Журнал технической физики, 2005. – Т. 75, вып. 6. – С. 42 – 45.
185. Симон Г., Тома М. Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов. – Челябинск: Metallurgiya, 1991. - 368 с.
186. Bunshah R.F. at al. Deposition technologies for films and coating. – Park Ridge, New Jersey (USA): Noyes Publikations, 1982. - 489 p.
187. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, М.Л. Хейфец, С.А. Чижик, К.А. Солнцев, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, С.М. Баринов / Под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева.– Минск: Беларус. навука, 2011. –283с.
188. Колмаков А.Г., Баринов С.М., Алымов М.И. Основы технологий и применение наноматериалов - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013 - 208 с.
189. Акишин А.И., Бондаренко Г.Г., Быков Д.В. и др. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы. – М.: Изд-во УНЦ ДО, 2004. - 418 с.
190. Заболотный В.Т. Ионное перемешивание в твердых телах. – М.: МГИЭМ(ТУ), 1997. - 62 с.
191. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. Изд. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
192. Shtarkman I.N., Gudkov S.V., Chernikov A.V., Bruskov V.I. Effect of amino acids on X-ray-induced hydrogen peroxide and hydroxyl radical formation in water and 8-oxoguanine in DNA.// Biochemistry-Moscow, 2008. - Vol.73 (4). - P. 470–478.
193. Chernikov A.V., Gudkov S.V., Shtarkman I.N., Bruskov V.I. Oxygen effect in heat-mediated damage to DNA // Biofizika, 2007. - Vol.52. - P. 244–251.

194. Gudkov S.V., Shtarkman I.N., Chernikov A.V., Usacheva A.M., Bruskov V.I. Guanosine and inosine (riboxin) eliminate the long-lived protein radicals induced X-ray radiation // Dokl. Biochem. Biophys, 2007. – Vol. 413. - P. 50–53.
195. Bruskov V.I., Karp O.E., Garmash S.A., Shtarkman I.N., Chernikov A.V., Gudkov S.V. Prolongation of oxidative stress by long-lived reactive protein species induced by X-ray radiation and their genotoxic action. // Free Radic. Res, 2012. - Vol. 46. - P. 1280-1290.
196. Акатов В.С., Фадеева И.С., Чеканов А.В., Соловьев В.В. Роль клеток реципиента в механизме патологической кальцификации трансплантатов клапанов сердца и сосудов // Биофизика, 2010. - Т.55, №5. - С. 937-942.
197. Garmash S.A., Smirnova V.S., Karp O.E., Usacheva AM, Berezhnov AV, Ivanov VE, Chernikov AV, Bruskov VI, Gudkov SV. Pro-oxidative, genotoxic and cytotoxic properties of uranyl ions // J. Environ. Radioact, 2014. - Vol.127. - P. 163–170.
198. Permyakov S.E., Knyazeva E.L., Khasanova L.M. Fadeev RS, Zhadan AP, Roche-Håkansson H, Håkansson AP, Akatov VS, Permyakov EA. Oleic acid is a key cytotoxic component of HAMLET-like complexes // Biol. Chem., 2012. - Vol. 393. - P. 85-92.
199. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. – М.:Металлургия, 1976. – 472 с.
200. Улиг Г.Г., Ревя Г.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
201. Xiaoji Li, Jianqiu Wang, En-hou Han, Wei Ke. Influence of fluoride and chloride on corrosion behavior of NiTi orthodontic wires // Acta Biomaterialia, 2007. – Vol. 3. – P. 807–815.
202. Nolan M., Tofail S.A.M.. Density functional theory simulation of titanium migration and reaction with oxygen in the early stages of oxidation of

equiatomic NiTi alloy // *Biomaterials*, 2010. – Vol. 31. - P. 3439–3448.

203. Forgacs Z., Massanyi P., Lukac N. Somosy Z.. Reproductive toxicology of nickel – Review // *J. Environ. Sci. Health A*, 2012. - Vol. 47. - P. 1249-1260.

ПРИЛОЖЕНИЯ

РАМН

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Российский онкологический научный центр
имени Н.Н.Блохина»
Российской академии медицинских наук.
(ФГБУ «РОНЦ им. Н.Н.Блохина» РАМН)

Federal State Budgetary Institution
«N.N.Blokhin Russian Cancer Research Center»
under the Russian Academy of Medical Sciences
(FSBI «N.N.Blokhin RCRC» RAMS)

115478, Москва, Каширское шоссе, д. 24
ОКПО 01897624, ОГРН 1037739447525, ИНН/КПП
7724075162/772401001
Тел. (499) 324 1114, 324 1124 Факс (499) 323-5777

№ 03-815

«10» декабря 20 13 г.

115478, Kashirskoe shosse, 24, Moscow, Russia
Phone: +7(499) 324 1114, +7(499) 324 1124 Fax: +7(499) 323 5777

Зам. директора ИМЕТ РАН
д.ф.-м.н. Заболотному В.Т.

Уважаемый Владимир Тихонович!

Сообщаем Вам, что результаты исследований ИМЕТ РАН по созданию новых композиционных биомедицинских материалов активно используются для имплантатов нового поколения (стентов, КАВА-фильтров) в ФГБУ «РОНЦ им. Н. Н. Блохина» РАМН. Клиническое использование подтвердило полную пригодность изделий в онкологической практике во время рентгенохирургических операций.

Разработанные научным коллективом сотрудников ИМЕТ РАН композиционные материалы обеспечивают изготавливаемым медицинским изделиям повышенные коррозионную стойкость, биосовместимость и срок службы.

С использованием разработанных изделий проводится 15-20 успешных рентгенохирургических операций в год.

Зам директора по научной работе
ФГБУ «РОНЦ им. Н.Н. Блохина» РАМН,
член-корр. РАМН

Ответственный за выполнение
вмешательств ст.н. с., к.м.н.



Б.И. Долгушин

В.А. Черкасов



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«Минимально инвазивные технологии» (МИТ)

43985, Россия, Московская область, г. Железнодорожный, ул. Саввинская, д. 1, корп.1
т/ф (495) 522-7034, 522-1625, 522-4474; e-mail: mit_ltd@mail.ru

Исх. № 137
от «09» декабря 2013г.

Зам. директора ИМЕТ РАН
д.ф.-м.н. Заболотному В.Т.

Уважаемый Владимир Тихонович!

Сообщаем Вам, что результаты совместных исследований ИМЕТ РАН и ООО «Минимально инвазивные технологии» по созданию новых композиционных биомедицинских материалов активно используются для имплантатов нового поколения.

Было совместно изготовлено, более 150 стентов, которые прошли клинические испытания и подтвердили полную применимость изготовления из них изделий при восстановлении пораженных органов человеческого организма с использованием эндоваскулярных операций в различных медицинских центрах г. Москвы и других городов России.

Разработанные научным коллективом сотрудников ИМЕТ РАН в составе Заболотного В.Т., Гончаренко Б.А., Севостьянова М.А., Колмакова А.Г., Иванова А. В., Насакиной Е.О. и Баикина А.С. материалы обеспечивают изготавливаемым медицинским изделиям повышенные в несколько раз коррозионную стойкость, биосовместимость и срок службы.

С уважением,

Директор ООО «МИТ»
д.т.н.



Ю.Г. Андреев