

ПОЛУЧЕНИЕ БАРЬЕРНЫХ TiN ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА

^{1,2}Рубаник В.В., ^{1,2}Рубаник В.В. мл., ¹Багрец Д.А., ³Дородейко В.Г.

¹ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»,

г. Витебск, Беларусь, E-mail: ita@vitebsk.by

²УО «Витебский государственный технологический университет»,

г. Витебск, Беларусь

³ЗАО «Медицинское предприятие Сатурн», г. Витебск, Беларусь

Сплавы никелида титана (TiNi) зарекомендовали себя в качестве конструкционного материала в различных отраслях экономики благодаря проявляемым эффектам мартенситной неупругости (эффекты памяти формы, сверхэластичности, пластичности превращения). В сочетании с высокой коррозионной стойкостью и биологической совместимостью это обуславливает широкие возможности для их практического применения в медицине в качестве имплантатов, протезов, инструментов и иных устройств [1, 2].

К медицинским относят сплавы Ti-Ni с содержанием никеля от 50,5 до 51,0 ат. %. Потенциальный выход ионов никеля в биологическую среду все еще является сдерживающим фактором для массового внедрения устройств и изделий на основе никелида титана в медицинскую практику [3-6] и диктует необходимость создания на их поверхности барьерных слоев, обедненных никелем. В ИТА НАН Беларуси совместно с ЗАО «Медицинское предприятие «Сатурн» разработан способ задания памяти формы изделиям из TiNi сплава с одновременным нанесением биоинертного покрытия нитрида титана [7]. Для нанесения покрытия использовалась установка вакуумно-дугового осаждения «Булат-6».

С помощью оптического микроскопа МИКРО-200 исследовали структуру поверхности образцов TiNi сплава, подвергнутых термическому способу задания формы при 550°C в течение 15 мин (рис.1,а) и после осаждения TiN покрытия толщиной ~2 мкм (рис.1,б) с одновременным заданием памяти формы. Можно отметить, что после отжига поверхность образца имела множество дефектов в виде трещин, раковин и рисок.

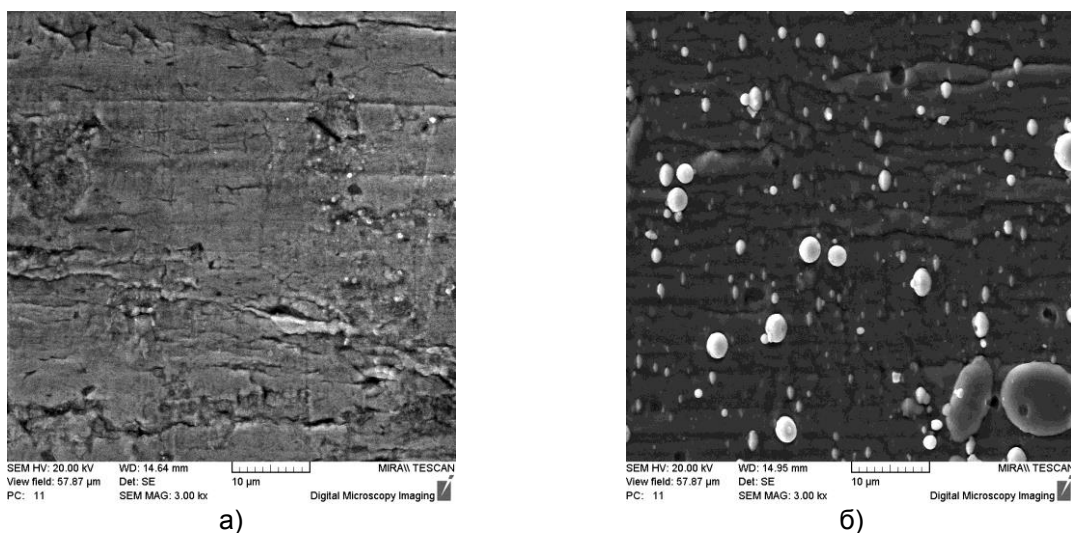


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности TiNi образца после отжига (а) и после нанесения TiN покрытия (б)

Поверхность образца с осажденным покрытием характеризовалась наличием другого вида дефектов – частиц капельной фазы α -Ti, характерной для вакуумно-дугового способа. При этом средний диаметр капели составлял 1-2 мкм, максимальный – до 10 мкм [8].

Наличие различного рода дефектов приводит к изменению параметров шероховатости поверхности и, как следствие, к увеличению коэффициента трения $-K_{тр}$.

Данные о нем были получены с помощью комплекса по исследованию процессов трения [9], обеспечивающему возвратно–поступательное движение образца относительно индентора. В качестве индентора использовался шарик диаметром 3,15 мм из стали марки ШХ15. Полученные результаты (рис.2) выявили повышение коэффициента трения (до 0,4) для образца, подвергнутого термической обработке, в сравнении с покрытым нитридом титана образцом ($K_{тр}=0,2$). Это вызвано, по всей видимости, наличием на поверхности и, особенно, в объеме покрытия мягкой фазы непрореагировавшего титана. Низкие значения коэффициента трения позволяют использовать TiNi сплав с нанесенным TiN покрытием при производстве сверхэластичных дуг в ортодонтической стоматологии [10].

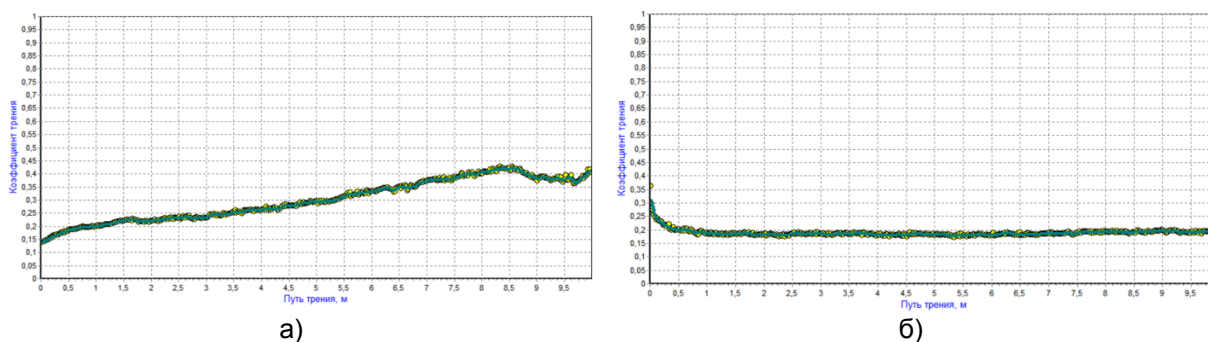


Рисунок 2 – Зависимости $K_{тр}$ от длины пути индентора для TiNi образца после отжига (а) и после нанесения TiN покрытия (б)

Присутствующий на поверхности TiNi дуги барьерный слой нитрида титана, полученный вакуумно-дуговым способом, должен удовлетворять, по крайней мере, двум условиям:

- иметь низкую шероховатость для снижения сил трения между брекетом и дугой;
- обеспечивать безникелевый слой на поверхности дуги для повышения биосовместимости материала изделия.

Анализ распределения элементов покрытия и подложки в поперечном шлифе образца TiNi дуги (рис.3) не выявил присутствия никеля в поверхностном слое покрытия вплоть до глубины 1,2 мкм от поверхности. Можно сделать вывод о формировании переходной диффузионной зоны, в которой наблюдается постепенное возрастание концентрации Ni с одновременным снижением содержания титана и азота. При этом переходная зона симметрично расположена относительно границы раздела «покрытие-подложка», ее ширина составила ~1 мкм. На глубине около 2,2 мкм концентрационные профили титана и никеля выравниваются и соответствуют исходному материалу.

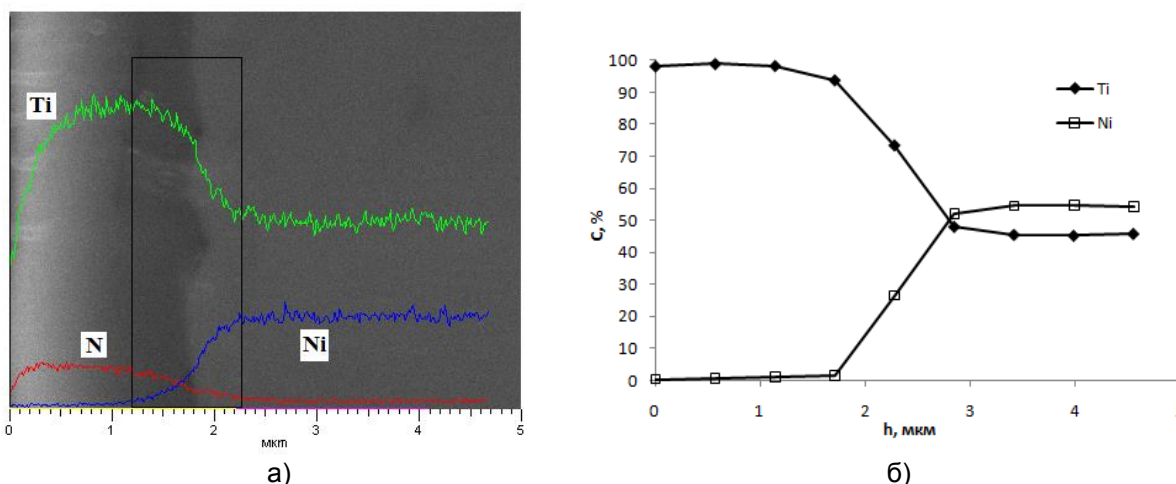


Рисунок 3 – Распределение элементов композиции «TiNi подложка-TiN покрытие» в поперечном сечении образца (а); концентрационные профили элементов Ti и Ni в покрытии, переходной зоне и подложке (б)

Таким образом, биоинертные покрытия нитрида титана на поверхности TiNi сплава, осажденные по способу [7], позволили обеспечить свойства поверхности, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к изделиям медицинского назначения и, в частности, к ортодонтическим сверхэластичным дугам.

Список литературы:

1. Журавлёв В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 151 с.
2. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н. и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: НПП МИЦ, 2006. – 296 с.
3. Ryhanen J. Biocompatibility of Nitinol // Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies. – 2000. – Vol. 9. – P. 99-107.
4. Shabalovskaya S. A. Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material // Biomed Mater Eng. – 2002. – 12(1). – P. 69–109.
5. Муслов С.А., Шумилина О.А. Медицинский нитинол: друг или враг? Ещё раз о биосовместимости никелида титана // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 10. – С. 87-89.
6. Dixon T. K. Kwok, Martin Schulz, Tao Hu, Chenglin Chu and Paul Chu. Surface Treatments of Nearly EquiatomicNiTi Alloy (Nitinol) for Surgical Implants // Biomedical Engineering, Trends in Materials Science. – 2011, P. 269-282.
7. Пат. № 19507 Рэсп. Беларусь // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2015. – №5. – С.43.
8. Рубаник В.В., Багрец Д.А., Янусов В.А. Формирование бескапельныхTiN покрытий методом конденсации с ионной бомбардировкой // Сб. мат-овXII Межд. н.-т. конф. НОМАТЕХ-2016. – 2016 г. – С. 286-289.
9. Клубович В.В., Рубаник В.В., Багрец Д.А. Влияние режимов низкотемпературного отжига на адгезионные свойства TiN покрытий // Трение и износ. – 2012. – Т.33, №5. – С. 508-511.
10. Al Jabbari Y.S., Fehrman J., Barnes A.C., Zapf A.M., Zinelis S. and Berzins D.W. Titanium Nitride and Nitrogen Ion Implanted Coated Dental Materials // Coatings. – 2012. – №2. – P. 160-178.