

НАНЕСЕНИЕ Ag-ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТИ ПРОВОЛОЧНЫХ TiNi СТЕНТОВ

^{1,2}Рубаник В.В., ³Волочко А.Т., ³Марков Г.В., ^{1,2}Рубаник В.В. мл., ¹Багрец Д.А.,
²Милюкина С.Н., ¹Легкоступов С.А.

¹Институт технической акустики НАН Беларуси,
г. Витебск, Беларусь, E-mail: ita@vitebsk.by

²Витебский государственный технологический университет, г. Витебск, Беларусь

³Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Функциональные имплантаты с памятью формы на основе сплавов никелида титана (TiNi) начали активно внедряться в хирургическую практику, начиная с семидесятых годов XX-го столетия [1]. Высокая коррозионная стойкость и биологическая надежность позволили разработать достаточно широкий спектр изделий и устройств медицинского назначения на их основе. Важнейшим из свойств никелида титана, обеспечивших такое широкое применение, является свойство восстанавливать свою первоначальную форму после введения в организм человека и нагревания до температуры тела. Такой эффект – эффект памяти формы – позволил создать уникальные стенты для сердечно-сосудистой хирургии, гастроэнтерологии, урологии и др. отраслей медицины. Стент представляет собой упругую металлическую или пластиковую конструкцию, преимущественно цилиндрической формы, которая помещается в просвет полых органов и обеспечивает расширение участка, суженного патологическим процессом [2-4].

Потенциальный выход ионов входящего в состав TiNi сплава никеля в биологическую среду все еще остается нерешенной проблемой, требующей пристального внимания как медиков, так и материаловедов [5]. Одним из путей решения данной проблемы является нанесение на поверхность стента покрытия в виде тонкой пленки, которая препятствовала бы диффузии никеля, повышая тем самым биосовместимость материала. В качестве покрытий могут выступать как металлические, так и полимерные пленки [6].

В ИТА НАН Беларуси были изготовлены TiNi стенты в виде плетеной конструкции из проволоки марки TN1 диаметром 0,36 мм [7]. В соответствии с сопроводительной документацией изготовителя (ЗАО «Промышленный центр МАТЭК», г. Москва) температура $A_k=18$ °С. Для задания стентам памяти формы и необходимых упруго-силовых характеристик применялся термический отжиг при 550 °С в течение 30 мин, в результате чего были получены изделия цилиндрической формы (рис.1).



Рисунок 1 – Внешний вид проволочных TiNi стентов до и после нанесения Ag-покрытия

Покрытие из серебра наносилось на поверхность проволочных стентов электроннолучевым методом на установке ВУ-1А (ФТИ НАН Беларуси). Для контроля толщины наносимого покрытия использовался спектрофотометр СФКТ-751В. В

качестве испаряемого материала использовали слиток серебра ГОСТ 28595 – 90 с содержанием 99,99 % Ag.

Нанесение осуществляли следующим образом. В тигель электроннолучевой пушки установки загружался слиток серебра массой ~30 г. В вакуумной камере определялось место, где крепился стент, на который необходимо было нанести покрытие. Предварительно вместо стента закрепляли стекло, у которого часть поверхности закрывали другим стеклом – при нанесении покрытия она оставалась свободной от покрытия. Сформированная таким образом ступенька позволяла определить толщину нанесённого Ag-покрытия. Весь процесс нанесения контролировался по показаниям спектрофотометра, что давало возможность связать эти показания с толщиной наносимого покрытия.

Затем вместо стекла в выбранном месте вакуумной камеры закреплялся стент, на который было необходимо нанести покрытие из серебра. Вакуумная камера откачивалась до давления остаточных газов в ней не более $7 \cdot 10^{-3}$ Па. Включалась электроннолучевая пушка и пучок электронов разогревал серебро до температур порядка 1500–1600 К, серебро испарялось и в виде атомов конденсировалось на поверхности стента. Одновременно весь процесс конденсации контролировался спектрофотометром СФКТ–751В в отраженном от свидетеля свете на длине волны 580 нм, когда отражение достигало максимума. В этом случае толщина нанесенного слоя достигала значений 150–200 нм. Затем нанесение покрытия прекращалось, электроннолучевая пушка выключалась, стент с нанесенным покрытием выдерживался в вакуумной камере 15-20 мин и камера разгерметизировалась. Стент поворачивался на 120° вокруг своей оси, закреплялся и снова проводился весь цикл нанесения Ag-покрытия – и так несколько раз. В результате на всю поверхность стента было нанесено покрытие из чистого серебра толщиной 1-1,5 мкм (см. рис.1).

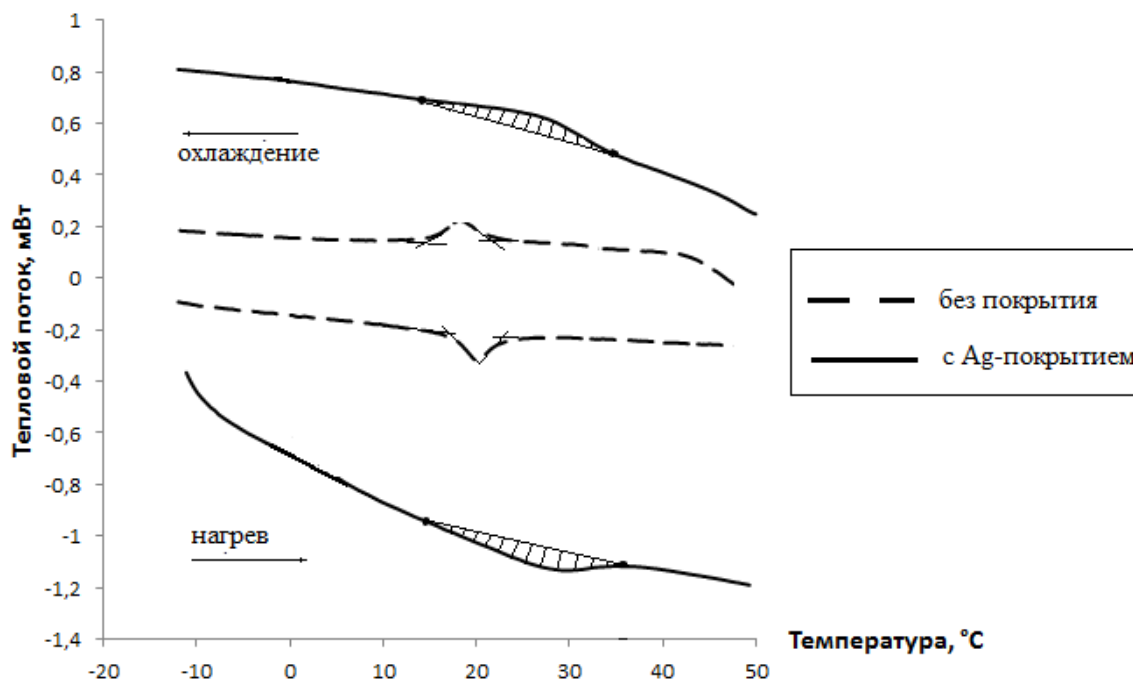


Рисунок 2 – Калориметрические кривые образца TiNi стента до и после осаждения Ag-покрытия

Исследование характеристических температур мартенситных превращений, реализуемых в материале стента (рис. 2), проводили с помощью дифференциально-сканирующего калориметра (ДСК) DSC822е на базе совместной лаборатории «Перспективные материалы и технологии» (ИТА НАН Беларуси и УО «ВГТУ»). Процесс вакуумного нанесения покрытий обуславливает значительные изменения кинетики и температур мартенситных превращений в материале с термоупругими фазовыми переходами [8], что и подтвердили результаты настоящего исследования (табл.1).

Таблица 1 – Характеристические температуры образцов TiNi стентов до и после осаждения покрытия

Режим обработки TiNi стента	Характеристические температуры мартенситных превращений, °С			
	M _н	M _к	A _н	A _к
отжиг при 550 °С, 30 мин	20	16	18	21
нанесение Ag-покрытия	35	11	13	38

В сравнении с исходным TiNi стентом после нанесения покрытия серебра наблюдается значительное уширение пиков прямого и обратного переходов ($\Delta=24-25$ °С) и смещение характеристических температур. При комнатной температуре стент с покрытием находится в двухфазном состоянии. Для заправки в устройство доставки необходимо охладить его ниже температуры M_к, а переход в высокотемпературную аустенитную фазу происходит при ~38 °С, т.е. близко к нормальной температуре человеческого тела. Варьируя температуру нанесения Ag-покрытия и толщину пленки можно достичь оптимальных значений характеристических температур медицинских стентов из никелида титана.

Список литературы:

1. Лохов В. А. Сплавы с памятью формы: применение в медицине. Обзор моделей, описывающих их поведение / В. А. Лохов, Ю. И. Няшин, А. Г. Кучумов // Российский журнал биомеханики. – 2007. – Т. 11, № 3. – С. 9–27.
2. Интервенционная кардиология. Коронарная ангиография и стентирование: руководство / А. П. Савченко, В. Черкавская, Б. А. Руденко; ред. Е. Д. Богданова. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 448 с.
3. Проблемы инфравезикальных обструкций в урологии и пути их преодоления / С. И. Шкуратов [и др.]. – Томск: ИПФ, 2004. – 126 с.
4. Первый опыт колоректального стентирования / И. Е. Хатьков [и др.] // Эндоскопическая хирургия. – 2009. – № 6. – С. 17–22.
5. Муслев С.А., Шумилина О.А. Медицинский нитинол: друг или враг? Ещё раз о биосовместимости никелида титана // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 10. – С. 87-89.
6. Hofman S.H., van Beusekom H.M., Serruys P.W., van der Giessen W.J. Recent developments in coated stents // Curr. Intervent. Cardiol. Rep. – 2001. – Vol.3. – P. 28-36.
7. Денисенко В.Л., Бухтаревич С.П., Рубаник В.В. Первый опыт успешного применения саморасширяющегося никелид-титанового стента белорусского производства в лечении стенозирующего колоректального рака // Хирургия. Восточная Европа. – 2016. – №2 (18). – С. 282-289.
8. Мартенситные превращения и свойства поверхности никелида титана после ионно-плазменного напыления TiN / В.В Рубаник. [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2013. – Т.18, №2. – С. 47-51.