

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИТИНОЛА

¹Савченко А.Л., ²Латушкина С.Д., ³Рубаник В.В., ¹Минченя В.Т.

¹Белорусский национальный технический университет,

г. Минск, Беларусь, E-mail: andrewk@tut.by

²Физико-технический институт НАН Беларуси,

г. Минск, Беларусь, E-mail: phti@tut.by

³Институт технической акустики НАН Беларуси,

г. Витебск, Беларусь, E-mail

В настоящее время в Республике Беларусь имеется и все возрастает потребность в расходных материалах для сосудистой хирургии. Это связано с ростом сердечно-сосудистых патологий и появлением новых методик их лечения. Такие методики связаны с использованием специальных эндопротезов и других изделий, выполненных из нитинола – стентов, стентграфтов, клапан-содержащих стентов, фильтров-ловушек и др. Все эти изделия представляют достаточно сложные по форме пространственные структуры, получаемые из гибкой нитиноловой проволоки с использованием дополнительных операций сварки, соединения пластическим деформированием с помощью трубок. На настоящий момент такие изделия в Республике Беларусь практически не производятся, а иностранные образцы имеют крайне высокую стоимость, что делает операции с их использованием недоступными широким массам пациентов. Разработка технологии формообразования нитиноловых структур позволит внедрить их в производстве импортозамещающих аналогов медицинских изделий.

Внутрисосудистые эндопротезы работают в биологически активной среде, которой является кровь и другие биологические жидкости, и, следовательно, подвергаются ускоренной коррозии. Срок службы изделий внутри организма составляет не менее 20 лет. Несмотря на то, что по своей биологической инертности никелид титана превосходит все известные коррозионностойкие стали и сплавы, с учетом высоких требований надежности следует предусматривать дополнительную антикоррозионную защиту, так как выход ионов никеля из сплавов на основе NiTi – самая большая проблема, которая стоит при медицинском внедрении нитинола [1]. При этом необходимо обеспечить и высокую эластичность покрытия, так как изделие в процессе работы подвержено циклическим деформациям.

Для защиты изделий от коррозии используют либо гальванические покрытия, либо модификацию поверхностных слоев материала.

Примером гальванического покрытия может служить метод [2].

Изделие покрывают в растворе электролита специального состава с особыми электрическими режимами, что обеспечивает высокую прочность, эластичность и биологическую инертность. В методе [3] для аналогичных целей электролитическим методом наносится слой нитрида титана. Достоинство – малая толщина слоя. Аналогичный эффект достигается модифицированием поверхности нитинола ионами кремния в вакууме. При высокой коррозионной стойкости этот вариант имеет значительно большую прочность поверхностных слоев при циклических нагрузках [4].

В качестве основного способа нанесения покрытий из нитрида титана выбран способ осаждения из сепарированных многокомпонентных потоков с использованием модернизированной установки для вакуумно-дугового осаждения, оснащенной сепаратором макрочастиц [5].

Способ характеризуется рядом преимуществ, среди которых можно выделить основные:

- осаждение покрытий высокой плотности, низкой шероховатости и однородной структуры при обеспечении прочной адгезии в системе;

- непрерывное легирование конденсируемого покрытия по всему объему, что позволяет обеспечивать его уникальные физико-механические свойства за счет различных механизмов управления структурой;

- формирование наноструктурированных композиционных покрытий и обеспечение сохранения нанометрических размеров зерен за счет контроля

температуры конденсации покрытий.

Для получения покрытий распыляются катоды из титана и алюминия, или циркония, или меди в среде азота. Управление фазовым составом покрытий обеспечивается изменением тока дугового разряда на дополнительном катоде (алюминиевом, циркониевом, медном).

Для оценки возможности нанесения многокомпонентных покрытий на никелид титана были взяты образцы проволоки диаметром 0,2 мм, используемой для изготовления каркасов стент-графтов. На проволоку были нанесены покрытия из нитрида титана с использованием описанной выше методики. Анализ качества нанесенного покрытия выполнялся с использованием электронного микроскопа.

На рисунке 1 показаны фотографии поверхности исходного нитинола без покрытия (а) и образца с покрытием TiN, нанесенным с различными режимами работы установки (б).

На рисунке 2 показаны фотографии аналогичных поверхностей, подвергнутых анализу химического состава поверхностных участков.

По результатам анализа можно сделать следующие выводы.

1. Исходная поверхность нитиноловой проволоки имеет множество дефектов в виде пор и рисок. Распределение химического состава по поверхности практически равномерное.

2. На поверхности покрытия можно выделить участки, на которых покрытие отсутствует (1 и 2 на рис. 2, б) и участки с повышенным содержанием титана, преимущественно в местах дефектов исходной поверхности.

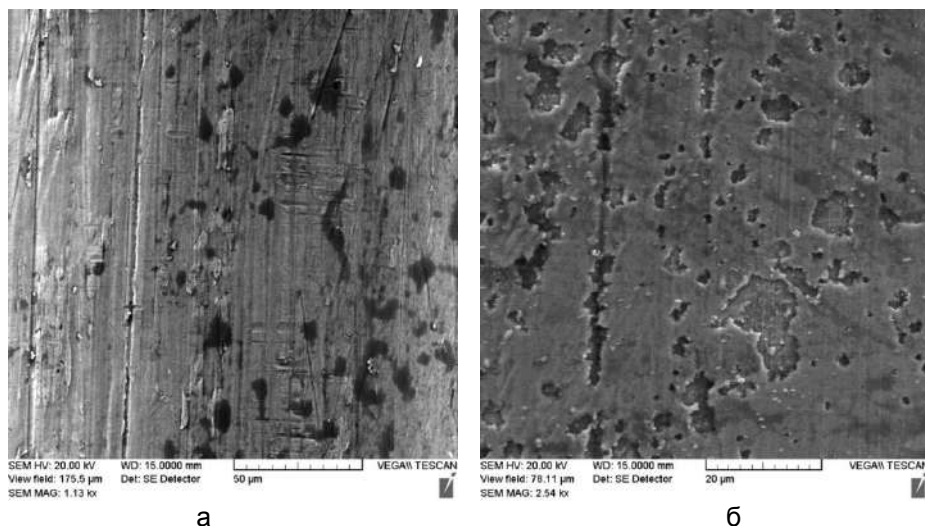
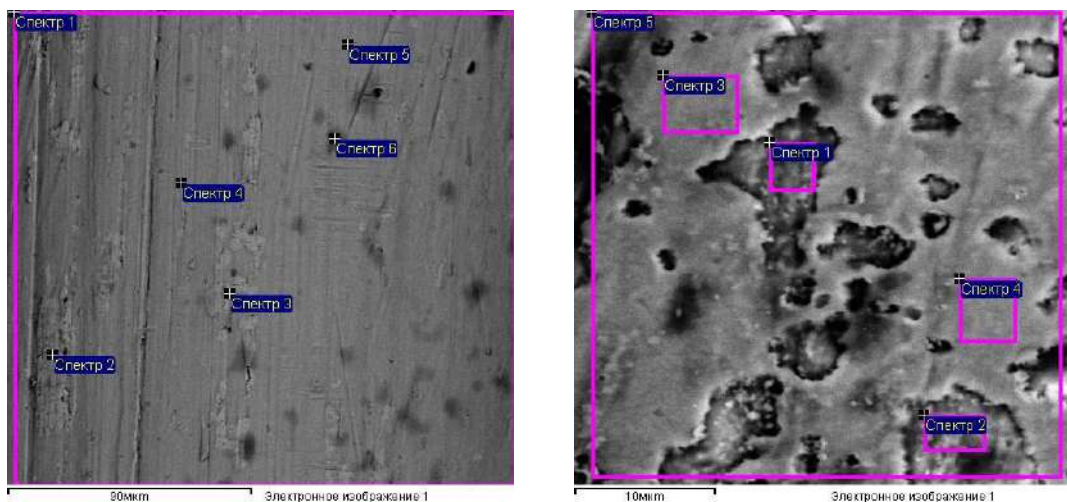


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности исходного нитинола (а) и с покрытием (б)



Спектр	В стат.	Ti	Ni	Спектр	В стат.	N	O	Ti	Ni
Спектр 1	Да	42.44	57.56	Спектр 1	Да		13.10	46.60	40.30
Спектр 2	Да	33.56	66.44	Спектр 2	Да		12.57	49.73	37.70
Спектр 3	Да	38.90	61.10	Спектр 3	Да	21.95		59.76	18.29
Спектр 4	Да	43.85	56.15	Спектр 4	Да	21.45		60.89	17.66
Спектр 5	Да	43.22	56.78	Спектр 5	Да	17.43		60.39	22.17
Спектр 6	Да	45.67	54.33						

а

б

Рисунок 2 – Поверхность исходного нитинола (а) и образца с покрытием (б)

Исходя из вышесказанного, направлением дальнейших исследований будет совершенствование режимов нанесения покрытий с целью исключения непокрытых участков, а также выбор метода подготовки исходной поверхности для уменьшения влияния дефектов на качество покрытия.

Список литературы:

1. Муслов С.А., Шумилина О.А. Медицинский нитинол: друг или враг? Ещё раз о биосовместимости никелида титана // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 10. – С. 87-89.
2. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синябрюхов С.Л., Пузь А. В. Способ получения защитных покрытий на изделиях из нитинола. Пат. 2319797 РФ, МПК С25D 1/26; заявитель Институт химии ДВО РАН – № 2006129478/02; заявл. 14.06.2006; опубл. 20.03.2008 //Бюл. №8.
3. Попова О.В., Марьева Е.А., Клиндухов В.Г.,Сербиновский М.Ю. Способ модифицирования поверхности титана и его сплавов. Пат. 2496924 РФ, МПК С25D 9/06, С25D 11/26; заявители Попова О.В., Марьева Е.А., Клиндухов В.Г.,Сербиновский М.Ю. – № 2012126723/02; заявл. 26.06.2012; опубл. 27.10.2013 //Бюл. №30.
4. С.Г. Псахье, А.И. Лотков, Л.Л. Мейснер, А.П. Ильин, П.В. Абрамова, А.В. Коршунов, В.П. Сергеев, А.Р. Сунгатулин. Влияние модифицирования ионами кремния поверхностных слоев никелида титана на его коррозионную стойкость в искусственных биологических средах / Химия. – 2012. – №10. – С. 21 – 27.
5. Вакуумно-дуговые нанокристаллические покрытия на основе нитрида титана / Латушкина С. Д. .[и др.]. – Перспективные материалы, 2014 (6). - С. 49–55.