

ЗАДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ TiNi СПЛАВОВ

Д.А. Багрец, В.В. Рубаник, В.В. Рубаник мл., В.И. Урбан
*Институт технической акустики НАН Беларуси,
пр. Генерала Людникова 13, Витебск 210009, Беларусь*
bagurets@gmail.com, v.v.rubanik@tut.by, jr@tut.by, vadik.urban1995@mail.ru

Объектами исследования являлись образцы медицинского сплава Ti-50.8 ат.% Ni (TiNi) с биоинертными покрытиями различного состава, полученными методами PVD (магнетронным распылением – Ta, вакуумно-дуговым осаждением – TiN, ZrN и DLC). Испытания TiNi-образцов на трехточечный изгиб при различных температурах (5 °C, 23 °C, 37 °C и 60 °C) использовали для исследования упруго-силовых характеристик (фазового предела текучести, величины механического гистерезиса, остаточной деформации и напряжения разгрузочного плато). Выявлено влияние режима осаждения (температуры подложки) на указанные характеристики, на основании чего сделан вывод о применимости метода магнетронного распыления для получения биоинертных покрытий на изделиях медицинского назначения из сплавов TiNi с сохранением функциональных свойств исходного материала. И, напротив, варьирование температурного режима процесса вакуумно-дугового осаждения позволяет управлять упруго-силовыми характеристиками сплава TiNi, что открывает перспективы для задания функциональных свойств изделиям из данных сплавов при нанесении биоинертного покрытия.

Ключевые слова TiNi; биоинертное покрытие; PVD; вакуумно-дуговое осаждение; магнетронное распыление; деформация; упруго-силовые характеристики.

SETTING OF FUNCTIONAL PROPERTIES OF TiNi ALLOYS BY ION-PLASMA SURFACE MODIFICATION

Dzmitry Bahrets, Vasili Rubanik, Vasili Rubanik jr., Vadzim Urban
*Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus,
13 General Lyudnikov Ave., 210009 Vitebsk, Belarus*
bagurets@gmail.com, v.v.rubanik@tut.by, jr@tut.by, vadik.urban1995@mail.ru

The Ti-50.8 at.% Ni (TiNi) medical alloy wire samples with bioinert coatings of different compositions prepared by PVD methods (magnetron sputtering – Ta, cathodic arc deposition – TiN, ZrN and DLC) were studied in this work. Three-point bending tests were performed to investigate the deformation behavior of the samples under loading up to 6 % and unloading. The elastic-force characteristics (phase yield strength, mechanical hysteresis value, residual deformation, and unloading plateau stress) of TiNi have been studied based on the stress-strain curves obtained at different temperatures (5 °C, 23 °C, 37 °C and 60 °C). It is shown that the magnetron sputtering process does not significantly affect the elastic-force characteristics of titanium nickelide due to the absence of temperature effects, which makes it possible to use this method for obtaining bioinert coatings on medical products while maintaining predetermined functional properties. In contrast, the cathodic arc deposition process, due to the high-energy effect on the substrate material, causes significant changes in the elastic-force characteristics of the TiNi alloy, which can be controlled by varying the temperature regime of the deposition process, allowing the operations of setting functional properties and deposition of a bioinert coating to be combined.

Keywords: TiNi; bioinert coating; PVD; cathodic arc deposition; magnetron sputtering; deformation; elastic-force characteristics.

Введение

На сегодняшний день общепризнанными биосовместимыми материалами являются сплавы никелида титана (TiNi) благодаря сочетанию высоких физико-меха-

ническими свойств и коррозионной стойкости с эффектами памяти формы (ЭПФ) [1, 2]. Тем не менее, из-за наличия в составе данного материала никеля, оказывающего токсическое воздействие на орга-

низм и вызывающего аллергические реакции [3], применение сплавов TiNi в медицине несколько ограничено.

Эффективным технологическим приемом улучшения эксплуатационных характеристик медицинских изделий и устройств из металлов и сплавов является создание барьерных слоев и модификация поверхности с использованием методов физического осаждения покрытий в вакууме (PVD). В связи с этим несомненный научно-практический интерес представляет выявление закономерностей изменения термомеханических свойств сплавов никелида титана после осаждения биоинертных покрытий различными методами PVD, а также использование теплового эффекта ионной бомбардировки при вакуумно-дуговом осаждении для задания упруго-силовых характеристик изделиям с ЭПФ для медицинского применения.

Методика эксперимента

В работе исследовались проволоочные образцы диаметром 0,5 мм медицинского сплава Ti-50.8 ат. %Ni (далее – TiNi) производства ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (г. Москва, Россия) в состоянии поставки и с покрытиями: тантала (образец TiNi/Ta), алмазоподобным (TiNi/DLC), а также нитридов титана (TiNi/TiN) и циркония (TiNi/ZrN). Толщина всех покрытий составляла ~1 мкм, а режимы их нанесения приведены в табл. 1.

Табл. 1. Режимы нанесения биоинертных покрытий на поверхность TiNi-образцов

Покры- тие	Метод PVD	Режим
Ta	Магнетрон- ное распы- ление	$I=4.5$ А, $P_{Ar}=5 \cdot 10^{-1}$ Па, $t=3$ мин, RT
DLC	Импульсное вакуумно- дуговое осаждение	$U=-300$ В, $I=2-3$ кА, $P_{C_2H_2}=0.3$ Па, $t=20$ мин, $T=150$ °С
TiN	Вакуумно- дуговое осаждение	$U=-120$ В, $I=100$ А, $P_{N_2}=3 \cdot 10^{-1}$ Па, $t=20$ мин, $T=420$ °С
ZrN		$U=-60$ В, $I=90$ А, $P_{N_2}=1.5 \cdot 10^{-2}$ Па, $t=13$ мин, $T=450$ °С

Упруго-силовые характеристики полученных образцов определяли по деформационным кривым, полученным с помощью испытательной машины ИП 5158-5 в режиме циклирования по схеме трехточечного изгиба в соответствии с [4] в интервале температур от 5 °С до 60 °С.

Деформационная кривая образца TiNi имела вид, типичный для никелида титана в сверхупругом состоянии (рис. 1). С ее помощью определяли следующие характеристики: фазовый предел текучести (σ_m), величину механического гистерезиса ($\Delta H = \sigma_m - \sigma_d$), напряжение разгрузочного плато (σ_c) и остаточную деформацию ($\epsilon_{ост}$).

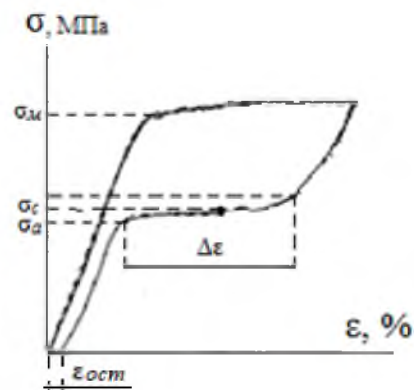


Рис. 1. Схема определения упруго-силовых характеристик TiNi-образцов по диаграмме трехточечного изгиба

Установлено, что величина σ_m линейно возрастает для всех образцов (рис. 2). Минимальные значения при всех температурах испытания имели образцы с покрытиями TiN и ZrN, максимальные – образец с алмазоподобным покрытием.

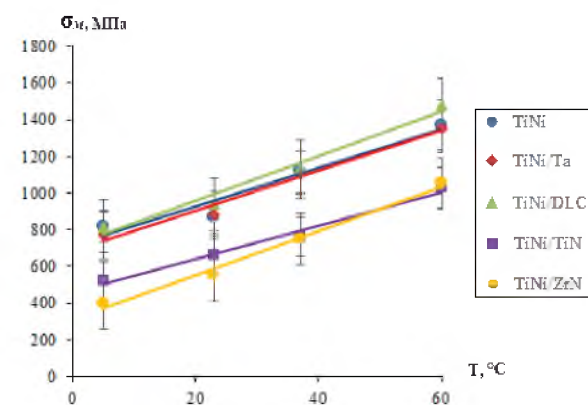


Рис. 2. Температурные зависимости величины σ_m TiNi-образцов с биоинертными покрытиями

Для образцов в состоянии поставки и с покрытием Та значения σ_m были примерно одинаковы.

Значения ΔH варьировались от 400 МПа до почти 600 МПа, причем минимальными они были при комнатной температуре. С увеличением температуры, наблюдался практически линейный рост величины ΔH . Для образца TiNi/ZrN при 5 °С идентифицировать разгрузочное плато было невозможно, поскольку величина σ_m составляла всего ~400 МПа и была меньше ΔH . Т.е. в этом случае обратное превращение при разгрузке полностью не завершалось, вследствие чего появлялась остаточная деформация ~2.8 %. С увеличением температуры ее величина сначала резко снижалась и составляла от 0.1 % при 20 °С до 0.4 % при 60 °С. Для остальных образцов величина $\varepsilon_{ост}$ была незначительна (0.1-0.5 %) во всем диапазоне температур испытания.

Температурные зависимости σ_c как и в случае с σ_m также были практически линейными (рис. 3): с минимальными значениями при всех температурах для образцов TiNi/TiN и TiNi/ZrN, максимальными – для TiNi/DLC, отличающимися на величину погрешности – для образцов в состоянии поставки и с покрытием Та.

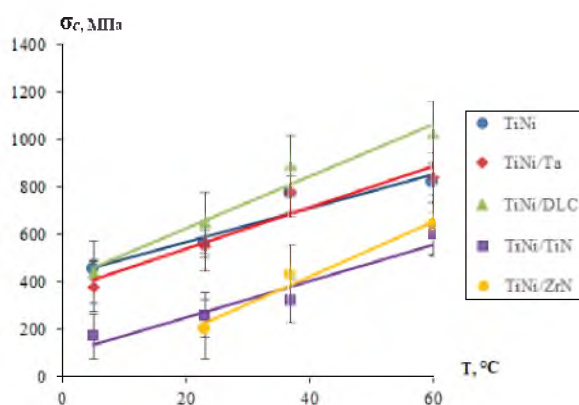


Рис. 3. Температурные зависимости величины σ_c TiNi-образцов с биоинертными покрытиями

Можно отметить, что образцы TiNi/Та и TiNi/DLC, так же, как и исходный, имели слишком высокие значения σ_c при 37 °С, а

оптимальному (от 140 МПа до 520 МПа [5]) диапазону значений σ_c соответствовали образцы TiNi/TiN ($\sigma_c=320$ МПа) и TiNi/ZrN ($\sigma_c=430$ МПа). Т.е. в процессе осаждения вакуумно-дуговым способом покрытий TiN и ZrN в сплав TiNi формируется структура, которой соответствуют функциональные свойства, близкие к оптимальным.

Заключение

Показано, что процесс нанесения покрытия методом магнетронного распыления вследствие отсутствия теплового воздействия на подложку практически не оказывает влияния на упруго-силовые характеристики никелида титана, что позволяет использовать данный метод для нанесения биоинертных покрытий на готовые изделия с сохранением предварительно заданных функциональных свойств. И наоборот, процесс вакуумно-дугового осаждения, характеризующийся высокоэнергетическим воздействием на материал основы, приводит к значительным изменениям упруго-силовых характеристик TiNi, что позволяет за счет варьирования режимов осаждения использовать его для задания оптимального для медицинского применения комплекса функциональных свойств.

Библиографические ссылки

1. Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. C.: Cambridge University Press; 1999. 291 p.
2. Гюнтер В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ; 2006. 296 с.
3. Genchi G., Carocci A., Lauria G., Sinicropi M.S., Catalano A. Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2020; 17: 679.
4. Rubanik V.V. et al. Mechanical properties of TiNi medical alloy with bioinert coatings. *Letters on Materials* 2023; 13(4): 353-356.
5. Kusy R.P. A review of contemporary archwires: Their properties and characteristics. *Angle Orthodontist* 1997; 67(3): 197-206.