ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/261

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ, ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОСТИ TiNi СПЛАВА С Ti-Ta ПОКРЫТИЕМ

^{1,2}Гудимова Е.Ю., ^{1,2}Шабалина О.И., ¹Нейман А.А., ³Бощенко А.А., ³Баев А.Е.,

³Винтизенко С.И., ^{1,2}Мейснер Л.Л.

¹ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

²НИИ Томский государственный университет, Томск, Россия

³ФГБУН «Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН»
«Научно-исследовательский институт кардиологии», Томск, Россия

В настоящее время в сердечно-сосудистой хирургии активно развиваются методы малоинвазивного вмешательства с применением слабого рентгеновского излучения. Специфика данного направления ставит задачу повышения рентгеноконтрастности материала изделия для обеспечения достаточной визуализации при установке изделия во внутренние органы человека [1, 2]. Не смотря на уникальные функциональные свойства сплавов на основе никелида титана, которые делают их незаменимыми при использовании в медицине, они имеют низкий коэффициент поглощения рентгеновских лучей, что делает их слабо видимыми при ангиографических съемках. Увеличение визуализации данных сплавов возможно путем объемного легирования или нанесения покрытий из рентгеноконтрастного материала [1 – 4]. При этом необходимо учитывать, что модификация поверхности может привести к изменению топографии поверхности, физико-химических свойств и повлиять на коррозионную стойкость и биосовместимость материала в целом.

Цель данной работы – исследование морфологии поверхности, элементного состава и рентгеноконтрастности TiNi сплава после электронно-пучковой обработки и с покрытием Ti₇₀Ta₃₀.

В данной работе для исследования использовали образцы в виде проволоки диаметром 150 мкм из сплава на основе никелида титана марки TN1 (ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»): исходный образец в состоянии поставки (далее – TiNi); после обработки поверхности низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) в режиме импульсного плавления: ускоряющее напряжение U=25 кВ, число импульсов n = 32 (далее – TiNi^{EB}); с покрытием Ti₇₀Ta₃₀ толщиной 1 мкм (далее – Ti₇₀Ta₃₀/TiNi). Электронно-пучковая обработка и осаждение Ti-Ta покрытия, которое проводилось путем одновременного распыления титана и тантала, осуществляли на установке «РИТМ-СП» (ИСЭ СО РАН, г. Томск). Исследование морфологии поверхности и элементного состава образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) «LEO EVO 50» (Zeiss, Германия) с использованием системы «INCA EDS system» (Oxford Instruments, Англия) при ускоряющем напряжении 20 кВ (ЦКП «Нанотех», ИФПМ СО РАН, г. Томск). Экспериментальную оценку рентгеноконтрастности образцов выполняли в НИИ кардиологии (г. Томск) на ангиографической установке Axiom Artis dFC (Siemens Health Care GmbH, Germany) в стандартных низкодозовых режимах с изменением напряжения на трубке (U) и толщины Cu-фильтра (h): (1) – U = 60 кВ, h = 0.6; (2) – U = 55 кВ, h = 0.3; (3) – U = 54 кВ, h = 0.2; (4) – U = 50 кВ, h = 0.1 с включением дополнительного излучения, основанного на эффекте флуоресценции. Обработку результатов проводили с помощью программы Adobe Photoshop 10, в градиенте серого по шкале RGB от 0 (черный) до 255 (белый). Коэффициент рентгеноконтрастности (K) рассчитывали по формуле:

$$K = \left[\frac{(RGB_{\text{фон}} - RGB_i)}{RGB_{\text{фон}}} \right] \times 100\%, \text{ где } i - \text{номер образца. (1)}$$

Согласно данным РЭМ, поверхность исходных проволочных образцов сплава TiNi в состоянии поставки характеризуется кристаллической структурой со средним размером зерна ~ 4 мкм. Анализ элементного состава показал (таблица 1), что в поверхностном слое исходного образца наблюдаются основные компоненты сплава – титан, никель, и примесные – кислород, углерод. В результате обработки электронным пучком поверхность

Секция 4. Научные основы разработки материалов с многоуровневой иерархической структурой, в том числе для экстремальных условий эксплуатации

выглаживается и очищается от примесных элементов (таблица 1), в поверхностном слое образцов TiNi фиксируются только титан и никель.

Обнаружено, что микронное Ti-Ta покрытие полностью наследует морфологию подложки, сформированную в результате электронно-пучковой обработки, предшествующей магнетронному осаждению. Покрытие однородно по всей площади цилиндрического образца, наличие сколов и трещин не обнаружено. Как видно из таблицы 1, в образцах с Ti-Ta покрытием концентрация титана составляет ~ 76 ат. %, тантала ~ 19 ат. %, никеля ~ 5 ат. %. Наличие в поверхностном слое небольшой концентрации никеля и завышенного содержания титана обусловлено тем, что при ускоряющем напряжении $U = 20$ кэВ толщина анализируемого слоя составляет ~ 1 мкм и наряду с покрытием вносит вклад и материал подложки. Иными словами, в результате магнетронного осаждения на проволоочном образце удалось сформировать сплошное двухкомпонентное покрытие с контролируемым элементным составом – Ti₇₀Ta₃₀ (ат. %).

Таблица 1.

Элементный состав и коэффициенты рентгеноконтрастности К образцов TiNi с модифицированными слоями

Элементный состав, ат. %						Коэффициент рентгеноконтрастности К, %			
						Режим съемки			
Образец	Ti	Ni	Ta	O	C	Режим 1	Режим 2	Режим 3	Режим 4
TiNi	6	7	-	9	78	4	3	3,8	5
TiNi ^{EB}	43	57	-	-	-	5,8	3,4	5,3	4
Ti ₇₀ Ta ₃₀ /TiNi	76	5	19	-	-	7	6	7	5,7

Экспериментальная оценка рентгеноконтрастности показала, что исходный образец TiNi имеет близкие значения коэффициентов рентгеноконтрастности К ($K \sim 4$) при съемках в режимах 1 – 3 (таблица 1). Рентгеноконтрастность образцов после электронно-пучковой обработки увеличивается в ~1,3 раз. Это может быть связано с формированием более четких и ровных границ проволоки в результате выглаживания поверхности, что позволяет более точно визуализировать образец при ангиографической съемке. Как видно из таблицы 1, наибольший коэффициент рентгеноконтрастности наблюдается у образцов Ti₇₀Ta₃₀/TiNi. Независимо от режима съемки, значение К увеличивается в ~ 2 раза относительно значений для TiNi сплава без покрытий. Следует отметить, что в режиме 4, за счет дополнительного излучения, основанного на эффекте флуоресценции, значения коэффициентов К исследуемых образцов изменяются незначительно.

Модификация поверхности выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-19-00198 от 26.04.2018. Исследования проведены в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, научное направление III.23. Авторы выражают благодарность сотрудникам ИСЭ СО РАН к.ф.-м.н. А.Б. Маркову и Е.В. Яковлеву за модификацию поверхности сплавов TiNi.

Литература

1. C. Bechtold, et al. *Shap. Mem. Superelasticity* 2(4), 391 – 398 (2016).
2. S. A. M. Tofail, et al., *Materials Letters* 137, 450–454(2014)
3. C. Park, et al. *Surface and Coatings Technology*. 305, 139 – 145(2016).
4. Y. Cheng, et al., *J Mater Sci*, 41(15), 4961 – 4964 (2006).