

состоят из твердых растворов Bi в γ -фазе и олова, а тройной сплав (SnIn)Bi_{0,08} – из твердых растворов Bi в γ -фазе и олове, а также и ϵ -фазы. Исходные фольги сплавов (SnIn)Bi_x по сравнению с массивными образцами характеризуются низкой микротвердостью.

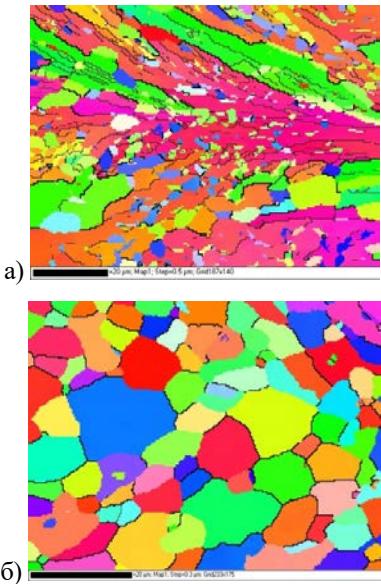


Рисунок 2 – Зеренная структура фольг сплава (SnIn)Bi₈: - а-сторона, прилегающая к кристаллизатору, б- свободно затвердевающая сторона

УДК 616-77, 681.2

ПОКРЫТИЯ ИЗ НИТРИДА ТИТАНА ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИТИНОЛА

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

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

²Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

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 гибкой из 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 недоступным широким массам

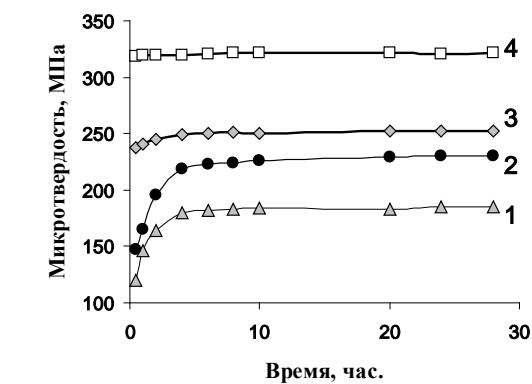


Рисунок 3 – Зависимость микротвердости фольг сплавов (SnIn)Bi_x от времени выдержки при комнатной температуре и от содержания висмута: 1-X=0; 2- X=2; 3- X+4; 4- X=8 ат.%

Литература

1. R. M. Shalaby. Effect of silver and indium addition on mechanical properties and indetation creep behavior of rapidly solidified Bi – Sn based lead-free solder alloys / Materials Science & Engineering. A. 2013. 560. P.86-95.
2. Васильев В.А. Высокоскоростное затвердевание расплавов (теория, технология и материалы). Под общей ред. Б.С. Митина. – М.: «СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ», 1998. – 400 с.
3. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.

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.

В качестве основного способа нанесения покрытий из нитрида титана выбран способ осаждения из сепарированных многокомпонентных потоков, с использованием вакуумно-дуговой модернизированной установки, оснащенной сепаратором макрочастиц [4].

Способ характеризуется рядом преимуществ, среди которых можно выделить основные:

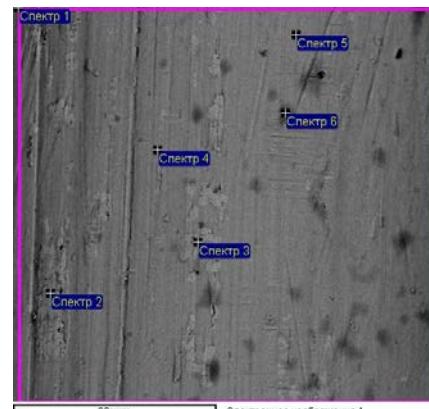
- осаждение покрытий высокой плотности, низкой шероховатости и однородной структуры при обеспечении прочной адгезии в системе;
- непрерывное легирование конденсируемого покрытия по всему объему, что позволяет обеспечивать его уникальные физико-механические свойства за счет различных механизмов управления структурой;
- формированиеnanoструктурированных 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).

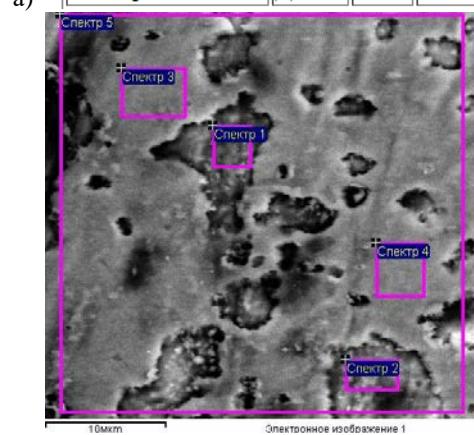
Для оценки возможности нанесения многокомпонентных покрытий на никелид титана были взяты образцы проволоки диаметром 0,2 мм, используемой для изготовления каркасов стент-графтов. На проволоку были нанесены покрытия из нитрида титана с использованием описанной выше методики. Анализ качества нанесенного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



Спектр	В стат.	Ti	Ni
Спектр 1	Да	42.44	57.56
Спектр 2	Да	33.56	66.44
Спектр 3	Да	38.90	61.10
Спектр 4	Да	43.85	56.15
Спектр 5	Да	43.22	56.78
Спектр 6	Да	45.67	54.33



Спектр	В стат.	N	O	Ti	Ni
Спектр 1	Да		13.10	46.60	40.30
Спектр 2	Да		12.57	49.73	37.70
Спектр 3	Да	21.95		59.76	18.29
Спектр 4	Да	21.45		60.89	17.66
Спектр 5	Да	17.43		60.39	22.17

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

По результатам анализа можно сделать следующие выводы.

1. Исходная поверхность нитиноловой проволоки имеет множество дефектов 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 рисунке 1, б) и участки с повышенным

содержанием титана, преимущественно в местах дефектов исходной поверхности.

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.

Литература

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., Синебрюхов С.Л., Пузь А. В. Способ получения защитных покрытий на изделиях из нитинола. Пат. 2319797 РФ, МПК C25D 1/26; заявитель Институт химии ДВО РАН – № 2006129478/02; заявл. 14.06.2006; опубл. 20.03.2008 //Бюл. №8.

3. Способ модифицирования поверхности титана и его сплавов. Пат. 2496924 РФ, МПК C25D 9/06, C25D 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. Вакуумно-дуговые нанокристаллические покрытия на основе нитрида титана / Латушкина С.Д. [и др.]. – Перспективные материалы. – 2014. – № 6. – С. 49–55.

УДК 539.2.669.(6-8)

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВА Sn–14 АТ. % In–6,5 АТ. % Zn

Шепелевич В.Г., Метто Е.С., Гусакова С.В., Гусакова О.В.

Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Решение Европейского союза и ряда других стран о защите поставки и продажи бытовой электроники, в которых использованы свинцосодержащие припои, вызвала потребность в разработке материалов для бессвинцовой пайки. В настоящее время эту проблему решают использованием припоев на основе эвтектических сплавов (Sn–Bi, Sn–Ag, Sn–Ag–Cu и др.), а также сплавов, близких по составу к эвтектическим. К числу легкоплавких сплавов, используемых в качестве припоя, относится сплав Sn–8,8 мас. % Zn. Однако он склонен к окислению из-за высокой концентрации цинка. В данной работе рассматривается сплав, содержащий не только цинк, но и индий при определенной концентрации, благодаря которого основной фазой является не β -олово, а γ -фаза (Sn₄In). [1] Из-за высокой стоимости индия целесообразно для получения припоя использовать ресурсо- и энергосберегающие технологии, к которым относится высокоскоростные затвердевания [2–4]. Но при сверхвысоких скоростях охлаждения (более 10⁵ К/с) при затвердевании формируется структура, которую невозможно получить обычными технологиями. В связи с этим актуальным является исследование структуры и физических свойств фольг сплава Sn–14 ат. % In–6,5 ат. % Zn, полученными высокоскоростным затвердеванием.

Сплав Sn–14 ат. % In–6,5 ат. % Zn (в дальнейшем Sn–14In–6,5Zn) сплавлен из компонентов в кварцевой ампуле. Кусочек сплава массой 0.1.....0.2 г расплавляли, а затем инжектировали на внутреннюю полированную

поверхность быстровращающегося медного цилиндра диаметром 20 см. Капля растекалась по поверхности кристаллизатора и затвердевала в виде фольги длиной до 15 см, шириной до 10 мм. Для исследования использовались фольги толщиной 40–80 мкм. Скорость охлаждения расплава, достигаемая при сверхбыстрой закалке из жидкого состояния, как показал расчет [3], не ниже 10⁵ К/с.

Исследование микроструктуры фольг осуществлялось методом растровой электронной микроскопии на микроскопе LEO1455 VP. Фазовый состав и текстура фольг определялся методом рентгеновской микроскопии с использованием дифрактометра ДРОН-3. Текстура фольг изучалась с помощью обратным полюсных фигур. Полюсная плотность дифракционных линий рассчитывалась по методу Харриса [5]. Микротвердость H_u фольг измерена на приборе ПМТ-3 г. Погрешность измерения H_u равна 4%. Испытания на растяжение проводились с помощью разрывной машины Testometric M350-10ST при комнатной температуре.

Поверхность фольг A в сплаве Sn–14In–6,5Zn, прилегающая к кристаллизатору, имеет блестящий вид. На ней наблюдались раковины микронных размеров. Противоположная сторона фольги B имеет выступы и впадины.

На дифрактограмме фольги сплава наблюдаются дифракционные отражения γ -фазы, имеющей простую гексагональную кристаллическую решетку, 0001, 10 $\bar{1}$ 0, 10 $\bar{1}$ 1, 0002 и др. Кроме того, обнаружены слабые