



(51) МПК
C23C 14/35 (2006.01)
C23C 14/02 (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01)
A61K 6/84 (2020.01)
A61L 27/06 (2006.01)
A61L 27/30 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C23C 14/35 (2022.05); *C23C 14/024* (2022.05); *C23C 14/0641* (2022.05); *C23C 14/0676* (2022.05); *C23C 14/16* (2022.05); *C23C 14/541* (2022.05); *C23C 14/542* (2022.05); *A61K 6/84* (2022.05); *A61L 27/06* (2022.05); *A61L 27/30* (2022.05); *A61L 2420/04* (2022.05); *A61L 2420/08* (2022.05); *B82B 3/0009* (2022.05); *B82Y 30/00* (2022.05); *B82Y 40/00* (2022.05); *C01P 2004/04* (2022.05)

(21)(22) Заявка: 2022106592, 15.03.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.03.2022Дата регистрации:
16.02.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.03.2022

(45) Опубликовано: 16.02.2023 Бюл. № 5

Адрес для переписки:

634050, Томская обл., г. Томск, пр-кт Ленина,
 36, НИ ТГУ, отдел интеллектуальной
 собственности, Трипутень Анастасия
 Андреевна

(72) Автор(ы):

Марченко Екатерина Сергеевна (RU),
 Байгонакова Гульшарат Аманболдыновна
 (RU),
 Шишелова Арина Андреевна (RU),
 Кокорев Олег Викторович (RU),
 Гарин Александр Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего
 образования Национальный
 исследовательский Томский
 государственный университет (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2751704 C1, 15.07.2021. RU
 2727412 C1, 21.07.2020. CN 104726826 A,
 24.06.2015. KR 1020060069451 A, 21.06.2006.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОГО ПОКРЫТИЯ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ МОНОЛИТНОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к защитным покрытиям для медицинских имплантатов из никелида титана и может применяться для сокращения сроков приживаемости имплантатов. Способ получения биосовместимого покрытия на изделиях из монокристаллического никелида титана включает последовательное нанесение трех чередующихся слоев титан-никель-титан в атмосфере, содержащей аргон, и нагрев изделий до температуры, достаточной для самопроизвольного начала реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, с последующим

охлаждением в тех же условиях в течение 60 мин до комнатной температуры, при этом толщину указанных слоев выбирают равной 40 ± 5 нм, причем нагрев изделий проводят до температуры $1000 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 60 ± 5 с в газовой среде, состоящей из 80% N и 20% Ar. Технический результат изобретения - увеличение биосовместимости покрытия за счет достижения смешанного фазового состава из оксидов и нитридов титана с оптимальными характеристиками шероховатости и гидрофильности. 6 ил., 1 пр.



(51) Int. Cl.
C23C 14/35 (2006.01)
C23C 14/02 (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01)
A61K 6/84 (2020.01)
A61L 27/06 (2006.01)
A61L 27/30 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C23C 14/35 (2022.05); *C23C 14/024* (2022.05); *C23C 14/0641* (2022.05); *C23C 14/0676* (2022.05); *C23C 14/16* (2022.05); *C23C 14/541* (2022.05); *C23C 14/542* (2022.05); *A61K 6/84* (2022.05); *A61L 27/06* (2022.05); *A61L 27/30* (2022.05); *A61L 2420/04* (2022.05); *A61L 2420/08* (2022.05); *B82B 3/0009* (2022.05); *B82Y 30/00* (2022.05); *B82Y 40/00* (2022.05); *C01P 2004/04* (2022.05)

(21)(22) Application: **2022106592, 15.03.2022**

(24) Effective date for property rights:
15.03.2022

Registration date:
16.02.2023

Priority:

(22) Date of filing: **15.03.2022**

(45) Date of publication: **16.02.2023 Bull. № 5**

Mail address:

**634050, Tomskaya obl., g. Tomsk, pr-kt Lenina,
36, NI TGU, otdel intellektualnoj sobstvennosti,
Triputen Anastasiya Andreevna**

(72) Inventor(s):

**Marchenko Ekaterina Sergeevna (RU),
Baigonakova Gulsharat Amanboldynovna (RU),
Shishelova Arina Andreevna (RU),
Kokorev Oleg Viktorovich (RU),
Garin Aleksandr Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Natsionalnyi issledovatel'skii
Tomskii gosudarstvennyi universitet» (RU)**

(54) **A METHOD FOR PRODUCING A BIOCOMPATIBLE COATING ON PRODUCTS MADE OF MONOLITHIC TITANIUM NICKELIDE**

(57) Abstract:

FIELD: protective coatings.

SUBSTANCE: The invention relates to protective coatings for medical implants made of titanium nickelide and can be used to reduce the survival time of implants. A method for obtaining a biocompatible coating on products made of monolithic titanium nickelide involves the sequential application of three alternating layers of titanium-nickel-titanium in an atmosphere containing argon, and heating the products to a temperature sufficient for spontaneous initiation of a self-propagating high-temperature synthesis reaction, followed by cooling under the same conditions for 60

minutes to room temperature, while the thickness of the specified layers are chosen equal to 40 ± 5 nm, and the products are heated to a temperature of 1000 ± 10 °C for 60 ± 5 C in a gas medium composed of 80% N and 20% Ar.

EFFECT: The present invention enables to increase the cytocompatibility of the coating by achieving a mixed phase composition of titanium oxides and nitrides with optimal roughness and hydrophilicity characteristics.

1 cl, 6 dwg, 1 ex

RU 2 790 346 C1

RU 2 790 346 C1

Изобретение относится к металлургии, конкретно к защитным покрытиям для медицинских имплантатов из никелида титана и может применяться в медицине для сокращения сроков приживаемости имплантатов.

Сплавы TiNi нашли широко применение в медицине благодаря высокой биомеханической совместимости, усталостной прочности, которая достигается за счет сверхэластичных функциональных свойств сплава [Гюнтер В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук и др. - Томск: Изд-во МИЦ. - 2006. - 296 с.]. При эксплуатации в организме человека в агрессивных коррозионно-динамических условиях имплантаты из монокристаллических сплавов TiNi, имеющие на поверхности естественные оксидные слои, склонны к растрескиванию и адгезионному износу. Это приводит к электрохимической коррозии, в результате которой биотоксичные продукты распада соединения TiNi растворяются и накапливаются в прилежащих тканях, вызывая злокачественные реакции и отторжение имплантатов [Ryhanen, J. Biocompatibility of nickel titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures / J. Ryhanen, et al. // Journal of Biomedical Materials Research. - 1997. - Vol. 6. - P. 451 - 457]. При имплантации металлических материалов в организм важна реакция клеток на имплантат, которая определяется состоянием поверхности и влияет на срок приживаемости. При биохимически несовместимой поверхности вокруг имплантата возникает фиброзная капсула, которая препятствует клеточной адгезии и пролиферации, приводя к несостоятельности и дальнейшему отторжению имплантата. Низкая биохимическая совместимость поверхности может проявиться и на более поздних этапах при длительном функционировании имплантатов из монокристаллического сплава TiNi, которая влияет на его биологическую безопасность и является серьезной проблемой.

Таким образом, модификация поверхности и защитные покрытия для биоматериалов на основе сплава TiNi являются перспективными способами повышения их биохимической совместимости. Биохимическому улучшению поверхности титановых сплавов в последние годы уделяется большое внимание. Так коррозионную стойкость имплантатов из никелид-титановых сплавов повышают путем создания оксидных, нитридных, оксинитридных и интерметаллических градиентных покрытий.

Нанесение тонких пленок нитрида титана стало многообещающим способом модификации поверхности металлических имплантатов благодаря химической стабильности, коррозионной стойкости. Гидрофильный характер нитридных покрытий позволяет адсорбировать белок. Исследования биосовместимости *in vitro*, проведенные с использованием линии клеток эмбриональных фибробластов мыши (NIH3T3), продемонстрировали, что покрытия нетоксичны и демонстрируют отличные взаимодействия между клетками и материалами [Aissani L. et al. Relationship between structure, surface topography and tribo-mechanical behavior of Ti-N thin films elaborated at different N₂ flow rates // Thin Solid Films. - 2021. - V. 724. - P. 138598], Однако у покрытий из нитрида титана есть и ряд минусов, таких как высокие внутренние напряжения и низкая прочность связи с подложкой.

Благодаря хорошей химической стабильности, высокой твердости и отличной биосовместимости создают TiN однофазные монокристаллические покрытия, но при деформировании они испытывают скалывание и отслаивание [Vaz F. et al. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films // Surface and Coatings Technology. - 2005. - V. 191. - №. 2-3. - P. 317-323.]. Оксидные слои на основе TiO₂ имеют развитую морфологию, благоприятную для клеточной биоинтеграции, однако они склонны к растрескиванию и не препятствуют выходу ионов металла на поверхность

[Xi X., et al. Surface burn behavior in creep-feed deep grinding of gamma titanium aluminide intermetallics: characterization, mechanism, and effects// The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. - 2021. - V. 113. - №. 3. - P. 985-996].

Поэтому для улучшения характеристик однослойных покрытий для сплавов TiNi были предложены многослойные покрытия на основе TiN/Ti₂N, SiO₂, TiO₂/TiC, ZrO₂, ZrN/Zr, TiN/Ti₃O₅. Однако все представленные многослойные покрытия не полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к функциональным биосовместимым покрытиям на сверхэластичных сплавах TiNi. Покрытия должны быть сплошные, тонкие, плотные, быть стойкими к деформации изгибом, обладать высокой адгезией к подложке, сопротивляться расслоению, иметь шероховатую цитосовместимую поверхность.

Оксинитриды титана с различным содержанием кислорода (TiNOX) обладают свойствами, превосходящими нитриды титана и оксиды титана. Имеются положительные результаты клинического исследования покрытия на основе TiNOX для стентов из нержавеющей стали. Совместимость покрытия из оксида титана с кровью в части адгезии тромбоцитов и адсорбции фибриногена может быть улучшена путем добавления в него азота [Tsyganov I. A. et al. Hemocompatibility of titanium-based coatings prepared by metal plasma immersion ion implantation and deposition // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, - 2007. - V. 257. - №. 1-2. - P. 122-127].

Указанные трудности формирования защитного покрытия могут быть в значительной степени преодолены в способе, сформулированном в патенте [RU 2281122 C1, МПК А61L 27/02, А61R 6/02, опубл. 10.08.2006]. В известном способе покрытие получают введением дополнительных элементов в основу из карбонитрида титана. Технологический цикл получения покрытия состоит из двух основных стадий: получения композиционной мишени методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и ее последующего магнетронного распыления.

Недостатки известного способа обусловлены использованием большого набора дополнительных элементов, а именно Ag, Ca, Zr, Si, O, P, K, Mn для достижения оптимальной биосовместимости и механических свойств покрытия. Также процесс распыления мишени чувствителен к изменению технологических параметров и при их отклонении изменяется скорость распыления мишени, вследствие чего покрытие может иметь неповторяемый состав и отличие и требуемых свойствах.

Наиболее близок к заявляемому способ получения биосовместимого покрытия на изделиях из монокристаллического никелида титана [RU 2751704, МПК С23С 14/35, В82У 30/00, опубл. 15.07.2021], включающий последовательное нанесение трех чередующихся слоев титан-никель-титан в атмосфере аргона и нагрев изделий до температуры, достаточной для самопроизвольного начала реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Нанесение указанных слоев толщиной в диапазоне 40-60 мкм проводят методом магнетронного напыления при давлении аргона 1 Па. Нагрев изделий проводят до 800-900°С в течение (60±5) с в атмосфере аргона при давлении 10 Па, после чего проводят охлаждение в атмосфере аргона с давлением 10 Па в течение 60 мин до комнатной температуры.

Недостаток данного способа состоит в низкой биосовместимости, определяемой текстурой поверхности, а именно: не отвечающим физиологии параметрами шероховатости, что препятствует заселению поверхности клеточными культурами. Это обусловлено следующими факторами.

Топография поверхности влияет на адгезию и распластывание клеток различных

типов, пролиферацию как в условиях *in vitro*, так и *in vivo*, определяют их двигательную активность, морфологию, ориентацию. В зависимости от условий применения имплантат должен обладать определенной степенью шероховатости поверхности: может быть гладкой или более шероховатой. Обеспечение масштабов шероховатости в наноразмерной области придает покрытию большую поверхностную энергию, смачиваемость, что является одним из важных свойств, которые влияют на взаимодействия клетки и материала. Для осаждения, адгезии и пролиферации клеток и образования монослоя клеток на поверхности наиболее благоприятно наличие однородной наношероховатости. Гладкая поверхность или поверхность с низкой шероховатостью снижает способность биологических клеток прикрепляться к поверхности имплантата.

В прототипе поверхность покрытия имеет неоднородную шероховатость, где преобладают относительно крупные зерна с размерами до 1 мкм, которые коагулируют в островки.

Задача, решаемая заявляемым изобретением, состоит в создании биосовместимого многослойного покрытия малой толщины с фазами оксидов и нитридов титана, являющимися барьерами для диффузии никеля из подложки к поверхности.

Технический результат заявляемого изобретения состоит в увеличении цитосовместимости покрытия за счет формирования поверхностного слоя со смешанным фазовым составом из оксидов и нитридов титана с улучшенными характеристиками шероховатости и гидрофильности.

Заявленный технический результат достигается тем, что при осуществлении способа получения биосовместимого покрытия на изделиях из монокристаллического никелида титана, включающего последовательное нанесение трех чередующихся слоев титан-никель-титан в атмосфере, содержащей аргон, и нагрев изделий до температуры, достаточной для самопроизвольного начала реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с последующим охлаждением в тех же условиях в течение 60 мин до комнатной температуры, отличие состоит в том, что толщину указанных слоев выбирают равной (40 ± 5) нм, причем нагрев изделий проводят до температуры $(1000 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение (60 ± 5) с в газовой среде, состоящей из 80% N и 20% Ar.

Связь технического результата с отличительными признаками обусловлена следующим.

1. Уменьшение средней толщины наносимых слоев титана и никеля методом магнетронного напыления с 50 нм до 40 нм обеспечивает получение более плотного и однородного покрытия. Ограничение толщины порядка 40 нм для каждого напыленного слоя позволяет снизить суммарную толщину напыленного ламината и синтезированного покрытия при сохранении прочности. Допуск ± 5 нм определяется технологическим разбросом. Толщину напыляемых слоев не следует делать более 50 нм, так как толстое покрытие склонно к растрескиванию в ходе интенсивной деформации изделий из никелида титана. При толщине напыляемых слоев менее 30 нм получаемое покрытие теряет сплошность. Указанные границы толщины слоев оптимизированы в связи с изменением состава газовой атмосферы, в которой проводят синтез покрытия.

2. Состав газовой среды с относительно большим содержанием азота (80% N + 20% Ar) обеспечивает активное растворение азота в титане и образование многослойного покрытия в виде комбинации различных нитридных соединений.

3. Температура нагрева изделия $(1000 \pm 10)^\circ\text{C}$ определена как оптимальная для выбранной азотно-аргоновой среды с точки зрения растворения азота в титане. Ниже этой температуры титан активнее взаимодействует с кислородом, который естественным

образом присутствует в виде остаточных примесей в аргоне. Для увеличения цитосовместимости покрытия благоприятным является большее содержание нитридов титана, чем оксидов титана. Допуск $\pm 10^\circ\text{C}$ определяется технологическим разбросом.

3. Разработанная методика синтеза градиентного покрытия в присутствии азота позволяет получать стабильные фазы нитрида титана и интерметаллических оксинитридов, которые служат надежным барьером на пути диффузии никеля из подложки к поверхности. Установлено, что в ходе синтеза образуется многофазная двухслойная диффузионная зона, что позволяет утверждать о надежности связи покрытия с подложкой. На поверхности синтезированных покрытий не обнаружено никеля, что доказывает надежность барьеров из фаз TiN и Ti₄Ni₂(N,O) на пути диффузии никеля из подложки к поверхности.

4. Синтезированное покрытие имеет оптимальное значение шероховатости порядка 40 нм. Оно отличается в сравнении с прототипом более однородной структурой с мелкими регулярными зернами.

При значениях шероховатости, приближающихся к 1 мкм, пролиферация клеток становится затруднительной.

5. Результаты измерения контактного угла смачиваемости показали, что синтезированное покрытие обладает умеренной гидрофильной способностью. Это также является положительным фактором, поскольку известно, что клеточная адгезия и пролиферация лучше проявляются именно на поверхностях с умеренной гидрофильностью, чем на более гидрофобных или гидрофильных [S. Devgan, S, Singh Sidhu, Evolution of surface modification trends in bone related biomaterials: A review, Mater. Chem. Phys. 233 (2019) 68-78].

6. Высокая биосовместимость получаемого покрытия подтверждена путем сравнительного исследования цитосовместимости подложки и синтезированного по заявляемому способу покрытия: после 72 часов культивирования наибольшее количество живых клеток обнаружено на поверхности заявляемого синтезированного покрытия. Положительное влияние на цитосовместимость покрытия оказали: смешанный фазовый состав из нитридов и оксидов титана, повышенная поверхностная энергия, умеренные шероховатость и гидрофильность.

Изобретение поясняется фиг. 1-6.

На фиг. 1, 2 приведены этапы осуществления заявляемого способа. Толщина слоев титана и никеля, наносимых методом магнетронного напыления, составляет примерно 40 нм (фиг. 1). Толщина синтезированного покрытия составляет примерно 250 нм и имеет диффузионную зону около 230 нм (фиг. 2). Покрытие имеет градиентную кристаллическую структуру. В результате внедрения примесей азота, кислорода и углерода разбухание слоев произошло от начальной суммарной толщины 120 нм до толщины 250 нм, или ориентировочно более чем в 2 раза.

На фиг. 3 показаны полученные методом атомно-силовой микроскопии изображения образцов на участках поверхности сканирования 5 мкм × 5 мкм для исходной подложки (а) и для покрытий, полученных: б - в среде аргона (прототип) и в - в смеси азота с аргонном. Величина шероховатости для подложки составила в среднем Ra=12 нм, Поверхности синтезированных покрытий в аргоне и в азоте имеет более выраженную шероховатость. Величины шероховатости, определенные в пределах сканированной области, показали близкие значения, а именно: Ra=33 нм для покрытия, синтезированного в аргоне; Ra=40 нм для покрытия, синтезированного в азотно-аргоновой смеси. Различие состоит в том, что на поверхности покрытия, синтезированного по заявляемому способу, преобладают мелкие регулярные зерна, в

то время как поверхность покрытия, синтезированного в аргоне, более неоднородна, присутствуют более зерна крупных размеров, которые коагулируют, формируя островки. Таким образом, покрытие по заявляемому способу демонстрирует повышенную

5 клеточную адгезию благодаря более однородной наношероховатости поверхности. На фиг. 4 приведены профили поверхности исходных подложек (а) и поверхностей, полученных двумя способами (б).

На фиг. 5 условно показаны результаты исследования контактного угла смачиваемости и поверхностной свободной энергии синтезированного покрытия и подложки из никелида титана.

10 Результаты измерения контактного угла смачивания показали, что умеренной гидрофильной поверхностью обладают оба синтезированных покрытия. Контактный угол θ для покрытия, синтезированного в аргоне, составляет $(53,1 \pm 0,44)^\circ$, а для покрытия, синтезированного в азотно-аргоновой смеси - $(59,6 \pm 0,42)^\circ$. Поверхность исходной TiNi подложки имеет контактный угол $(92,9 \pm 1,33)^\circ$, то есть является гидрофобной. Известно, 15 что клеточная адгезия и пролиферация лучше всего проявляется на поверхностях с умеренной гидрофильностью, характеризуемой краевым углом смачивания водой θ порядка 60° , и хуже проявляется на более гидрофобных или гидрофильных поверхностях. Покрытие, полученное по заявляемому способу, наиболее близко к оптимуму по этому параметру.

20 Поверхностная свободная энергия составляет порядка 30 мДж/м^2 в подложке из никелида титана и порядка 72 мДж/м^2 в синтезированном покрытии. Можно видеть, что между образцами наблюдается значительная разница в величинах полной свободной энергии, которая обусловлена дисперсионными и полярными составляющими.

25 Проведенные исследования на цитосовместимость подтверждают наличие корреляции между углом смачивания и плотностью клеток. Наиболее высокая плотность клеточной адгезии наблюдается на гидрофильных поверхностях. Клетки, культивированные на гидрофобной поверхности TiNi подложки, не образуют однородного слоя, а группируются в отдельных местах.

30 На фиг. 6 приведены результаты исследования цитосовместимости образца без покрытия и с синтезированным покрытием. Наибольшее количество клеток линии MCF-7 после 72 часов культивирования было обнаружено на поверхности синтезированного покрытия. Клеточная масса покрывает монослоем практически всю поверхность образца с характерными очаговыми уплотнениями, что говорит о 35 наилучшей цитосовместимости.

Способ получения биосовместимого покрытия на изделиях из монолитного никелида титана включает двухэтапный процесс.

1 этап. Нанесение аморфного наноламината Ti/Ni/Ti.

40 Чередующиеся аморфные слои титан, никель, титан с толщинами 40/40/40 нм наносят на подложки TiNi. Аморфные слои Ti/Ni/Ti наносят поочередно в среде аргона высокой чистоты путем магнетронного напыления, с использованием мишеней из Ti и Ni диаметром 80 мм с источником постоянного тока 1 кВ, 5 А. Режимы напыления слоев Ti-Ni-Ti на подложку TiNi, подобранные экспериментально: рабочее давление Ar - 1 Па; время напыления слоев Ti - 60 сек, Ni - 25 сек, напряжение разряда - Ti (350 В), Ni 45 (420 В), ток магнетрона - 1 А (Ni) и 2 А (Ti), температура подложки - комнатная, поток аргона φ_{Ar} - 35 стандартных кубических сантиметров в минуту, смещение подложки - плавающий потенциал ($\approx 25 \text{ В}$). Расстояние от подложки до мишеней составляло 100 мм.

2 этап. Синтез защитного градиентного кристаллического покрытия.

После нанесения наноламината Ti/Ni/Ti из камеры без изъятия образцов откачивают аргон до базового давления 8×10^{-4} Па и запускают газовую смесь 80% N + 20% Ag при рабочем давлении 8 Па. Затем образцы нагревают с использованием нагреваемого графитового подложкодержателя до температуры $(1000 \pm 10)^\circ\text{C}$ с выдержкой при этой температуре в течение 60 сек. После нагрева образцы охлаждают вместе с камерой в течение 60 мин до комнатной температуры.

Заявленные признаки и достигаемый за их счет эффект в своей совокупности являются новыми, обоснованы экспериментально и не вытекают из известных решений.

Пример реализации.

При осуществлении заявляемого способа антикоррозионное покрытие наносили на подложку из монокристаллического никелида титана.

Перед напылением была произведена стандартная подготовка поверхности подложки с использованием ионного источника Ag+ с током 70 мА и ускоряющим напряжением 3,5 кВ в течение 10 минут. Затем слои Ti/Ni/Ti напыляли последовательно в среде аргона высокой чистоты в установке магнетронного напыления, оснащенной мишенями из Ti и Ni диаметром 80 мм. Напыление слоев производилось при следующих параметрах: рабочее давление Ag - 1 Па, характеристики разряда: для титана 350 В, 1А, для никеля 420 В, 2А, температура подложки - комнатная, поток аргона 35 стандартных кубических сантиметров в минуту, смещение подложки - плавающий потенциал ≈ 25 В. Расстояние от подложки до мишеней составляло 100 мм. При перечисленных условиях рабочие скорости напыления составляли 40 нм/мин для титана и 100 нм/мин для никеля. Структура напыленных слоев показана на фиг. 1.

После нанесения ламината Ti - Ni - Ti без изъятия из камеры образцы нагревались в среде 80% N + 20% Ag с рабочим давлением 8 Па с использованием нагреваемого графитового подложкодержателя до температуры $(1000 \pm 10)^\circ\text{C}$ с выдержкой при рабочей температуре в течение 60 сек. После нагрева образцы остужались в тех же условиях в течение 60 мин до комнатной температуры.

Синтезированное градиентное покрытие имеет три кристаллических слоя: I (TiN+TiO₂), II (Ti₄Ni₂(O,N)+Ti₃Ni₄), III (TiN) суммарной толщиной 250 нм (фиг. 2). За счет малой толщины покрытие может самосогласованно деформироваться с подложкой без разрушения. В подложке сформировалась диффузионная зона, которая прочно связывает подложку с покрытием. В диффузионной зоне толщиной около 230 нм визуальнo выделяются две составляющие зоны DZA(TiNiO₃) и DZB(TiNi₃), которые отличаются по контрасту, яркости, размеру зерен и концентрации никеля. Кристаллическое покрытие из нитридов, оксидов и оксинитридов выполняет барьерную функцию, препятствуя выходу ионов никеля на поверхность. Благодаря нитридам титана и оксидам титана на поверхностном слое, оптимальной шерховатости, гидрофильности и максимальной полной свободной энергии покрытие обладает высокой цитосовместимостью. Таким образом, полученное покрытие может успешно функционировать и деформироваться за счет его малой толщины, а диффузионная зона образует прочную связь с подложкой.

(57) Формула изобретения

Способ получения биосовместимого покрытия на изделиях из монокристаллического никелида титана, включающий последовательное нанесение трех чередующихся слоев титан-никель-титан в атмосфере, содержащей аргон, и нагрев изделий до температуры, достаточной для самопроизвольного начала реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, с последующим охлаждением в тех же условиях в

течение 60 мин до комнатной температуры, отличающийся тем, что толщину указанных слоев выбирают равной 40 ± 5 нм, причем нагрев изделий проводят до температуры $1000\pm 10^\circ\text{C}$ в течение 60 ± 5 с в газовой среде, состоящей из 80% N и 20% Ar.

5

10

15

20

25

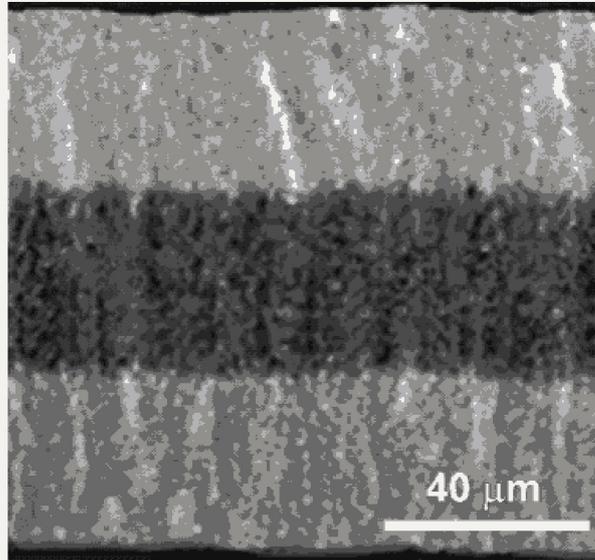
30

35

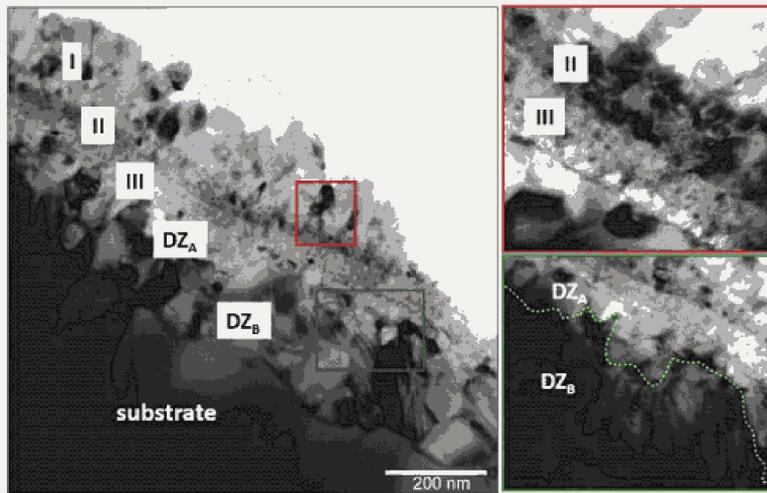
40

45

1

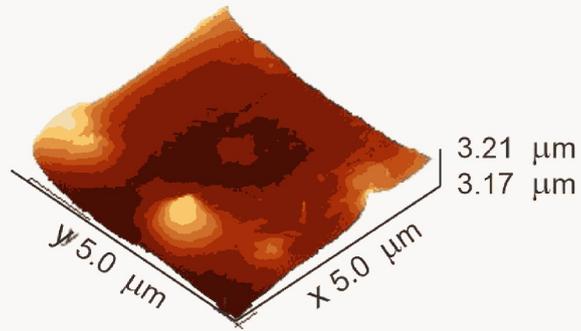


Фиг. 1

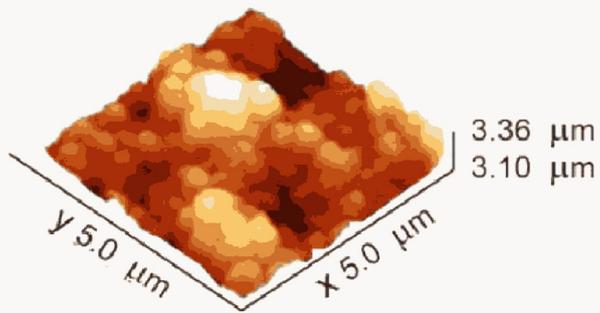


Фиг. 2

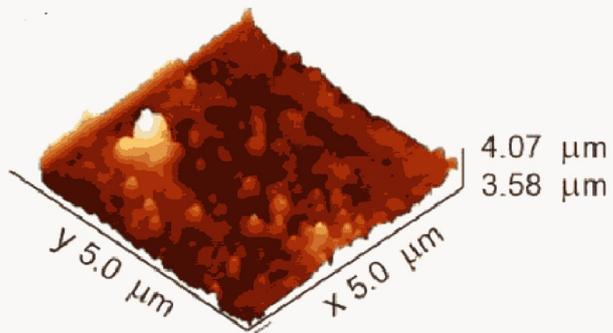
2



а

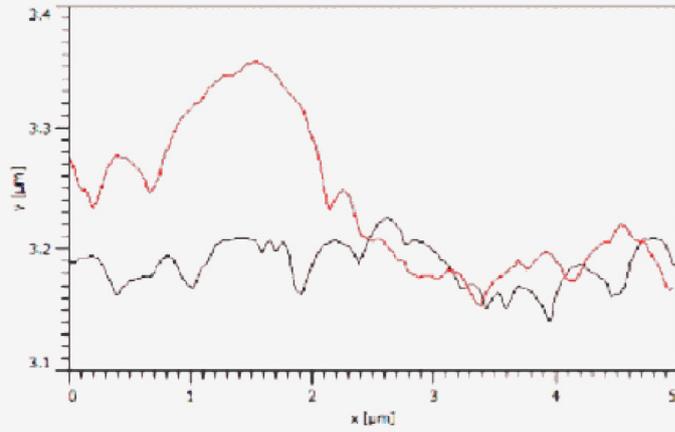


б

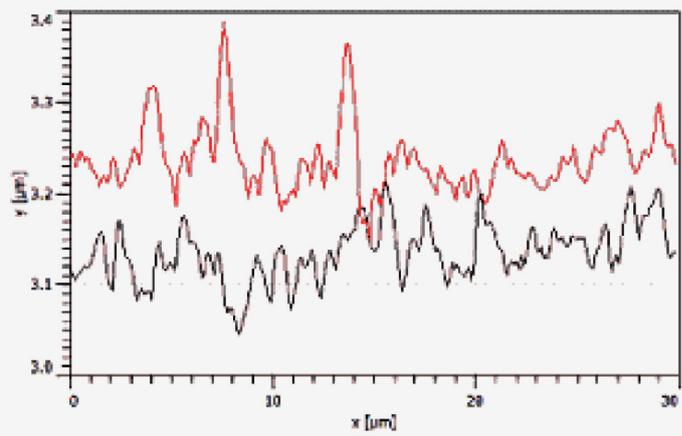


в

Фиг. 3

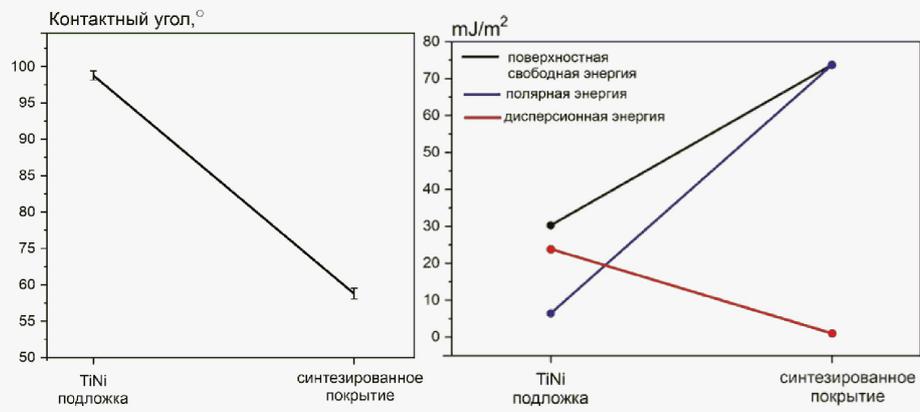


а

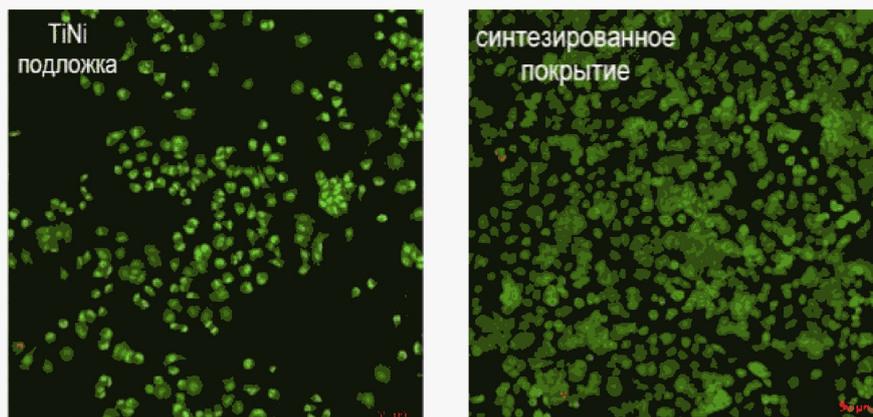


б

Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6