



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C23C 14/35 (2021.02); B82Y 30/00 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2020133708, 14.10.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.10.2020

Дата регистрации:
15.07.2021

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 14.10.2020

(45) Опубликовано: 15.07.2021 Бюл. № 20

Адрес для переписки:
634050, Томская обл., г. Томск, пр-кт. Ленина,
36, НИ ТГУ, отдел интеллектуальной
собственности, Спивакова Лариса Николаевна

(72) Автор(ы):
Марченко Екатерина Сергеевна (RU),
Байгонакова Гульшарат Аманболдыновна
(RU),
Ясенчук Юрий Феодосович (RU),
Гюнтер Сергей Викторович (RU),
Зенкин Сергей Петрович (RU),
Дубовиков Кирилл Максимович (RU),
Шишелова Арина Андреевна (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 2727412 C1, 21.07.2020. RU 169200
U1, 09.03.2017. RU 2419681 C1, 27.05.2011. CN
100372970 C, 05.03.2008. CN 105925949 B,
01.02.2019.

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

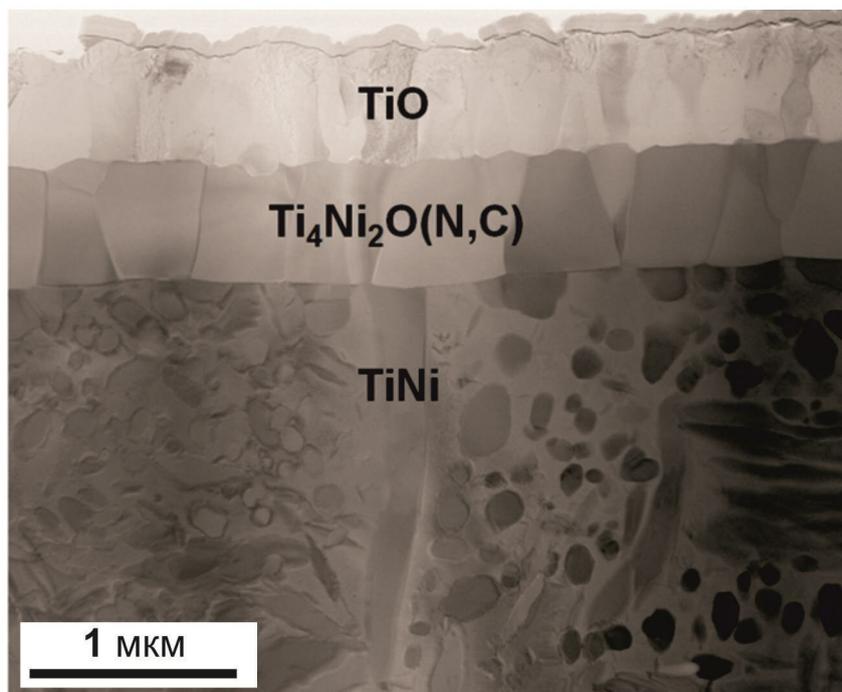
(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, конкретно к защитным покрытиям для медицинских имплантатов из никелида титана, и может быть использовано при производстве эндопротезов с увеличенным сроком службы. Способ получения антикоррозионного покрытия на изделиях из монокристаллического никелида титана включает последовательное нанесение трех чередующихся слоев титан-никель-титан в атмосфере аргона и нагрев изделий до температуры 800-900°C, достаточной для самопроизвольного начала реакции с аморфизацией и распространением высокотемпературного синтеза, в течение 60±5 с

в атмосфере аргона при давлении 10 Па. Нанесение указанных слоев толщиной в диапазоне 40-60 нм проводят методом магнетронного напыления при давлении аргона 1 Па. После упомянутого нагрева проводят охлаждение в атмосфере аргона с давлением 10 Па в течение 60 мин до комнатной температуры. Получают антикоррозионное покрытие с уменьшенной толщиной и повышенной однородностью структуры, что обеспечивает деформацию упомянутого покрытия вместе с основой в пределах диапазона сверхэластичных свойств основы без растрескивания. 4 ил., 1 пр.

RU 2 751 704 C1

RU 2 751 704 C1



Фиг. 4

RU 2751704 C1

RU 2751704 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C23C 14/35 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C23C 14/35 (2021.02); B82Y 30/00 (2021.02)

(21)(22) Application: **2020133708, 14.10.2020**

(24) Effective date for property rights:
14.10.2020

Registration date:
15.07.2021

Priority:

(22) Date of filing: **14.10.2020**

(45) Date of publication: **15.07.2021** Bull. № 20

Mail address:

**634050, Tomskaya obl., g. Tomsk, pr-kt. Lenina,
36, NI TGU, otdel intellektualnoj sobstvennosti,
Spivakova Larisa Nikolaevna**

(72) Inventor(s):

**Marchenko Ekaterina Sergeevna (RU),
Baigonakova Gulsharat Amanboldynovna (RU),
Iasenchuk Iurii Feodosovich (RU),
Giunter Sergei Viktorovich (RU),
Zenkin Sergei Petrovich (RU),
Dubovikov Kirill Maksimovich (RU),
Shishelova Arina Andreevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD FOR PRODUCING ANTI-CORROSIVE COATING ON ARTICLES FROM MONOLITHIC TITANIUM NICKELIDE**

(57) Abstract:

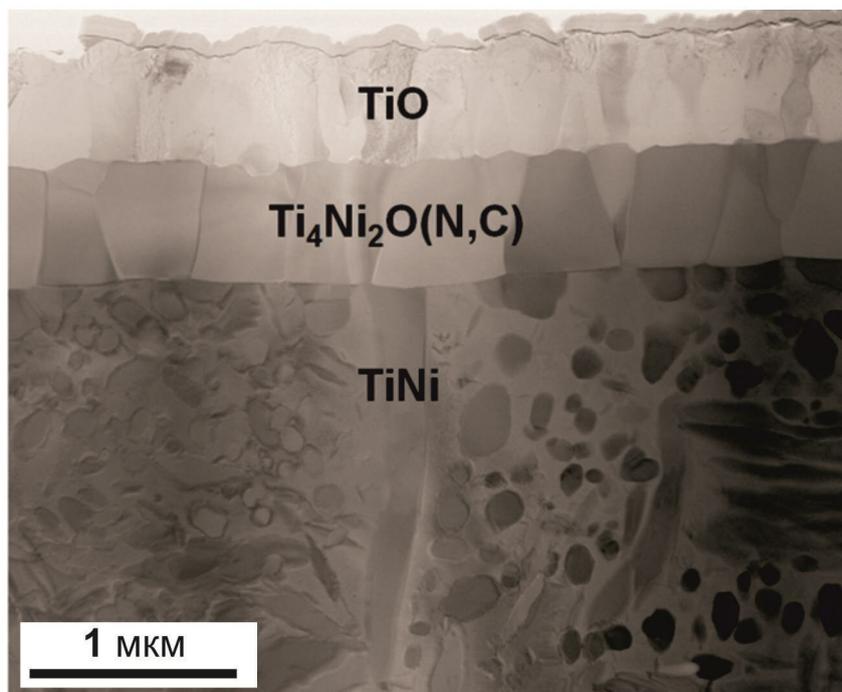
FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy, specifically to protective coatings for medical implants from titanium nickelide, and can be used in manufacture of endoprostheses with an increased service life. The method for producing an anti-corrosive coating on articles from monolithic titanium nickelide includes sequentially depositing three alternating titanium-nickel-titanium layers in an argon atmosphere and heating the articles to a temperature of 800 to 900°C sufficient for spontaneous beginning of the reaction of self-propagating high-temperature synthesis for 60±5 s in

an argon atmosphere at a pressure of 10 Pa. The layers with a thickness in the range of 40 to 60 nm are deposited by the method for magnetron sputter deposition at a pressure of argon of 1 Pa. After said heating, cooling is executed in an argon atmosphere at a pressure of 10 Pa for 60 minutes to room temperature.

EFFECT: produced is an anti-corrosive coating with a reduced thickness and increased homogeneity of the structure, ensuring deformation of the described coating together with the base within the range of super-elastic properties of the base without cracking.

1 cl, 4 dwg, 1 ex



Фиг. 4

RU 2751704 C1

RU 2751704 C1

Изобретение относится к металлургии, конкретно к защитным покрытиям для медицинских имплантатов из никелида титана и может применяться при создании эндопротезов с увеличенным сроком службы.

Биомеханическая совместимость никелида титана с биологическими тканями делает его привлекательным и конкурентоспособным материалом для имплантации. Более двадцати лет клинического применения подтверждают это положение [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.]. Однако чистый никелид титана не обладает достаточной коррозионной стойкостью и в агрессивных средах организма вступает в химические реакции, причем не всегда предсказуемым образом. Поэтому для стабилизации состояния поверхности большинство имплантатов из никелида титана в процессе изготовления подвергают поверхностной модификации с целью повышения коррозионной стойкости. Основной принцип такой модификации состоит в формировании на поверхности имплантата тонкой пленки окислов титана. Несмотря на хрупкость, присущую оксидам, малая толщина окисленного слоя позволяет избегать его растрескивания при деформации имплантата. Тем не менее, простое оксидное покрытие не в полной мере решает проблему коррозионной стойкости, поскольку его состав в значительной степени зависит от условий его образования, в том числе от состава газовой среды, в которой происходит окисление, и которая содержит слабо контролируемые технические примеси.

Таким образом, улучшение антикоррозионных свойств имплантатов из никелида титана остается актуальной задачей. Широко известны, например, покрытия на основе нитрида титана. Они, как правило, наносятся ионно-плазменным напылением в газовых смесях под низким давлением и применяются для упрочнения режущих инструментов, поверхности лопаток турбин и т.п. Поскольку в газовых смесях присутствуют остаточные количества атмосферных газов: азота, кислорода и двуокиси углерода, покрытие в общем случае может быть охарактеризовано оксикарбонитридным.

Применительно к никелиду титана оксикарбонитридное покрытие является естественным продуктом, возникающим при получении пористого никелида титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В процессе синтеза поверхность пористого материала самопроизвольно покрывается коррозионно-стойкими слоями, состав и структура которых преимущественно представлены интерметаллическими оксикарбонитридами, близкими по химическому составу к $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ [см., например, источник: Ясенчук Ю.Ф., Артюхова Н.В., Новиков В.А., Гюнтер В.Э. Участие газов в формировании поверхности при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе пористого никелида титана/Письма в ЖТФ, 2014, том 40, вып. 16. стр. 42-49].

В отличие от технологии СВС, при формировании изделий из монолитного металла подобных слоев не образуется, и для этого требуются специальные дополнительные процедуры. Известен ряд способов газопламенной и плазменной наплавки интерметаллических порошков, включающих никель и титан. Среди них может выделен способ, представленный в источнике [В.С. Мухин, В.В. Будилов, С.Р. Шехтман. Методология создания покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами и технологии их нанесения на лопатки газотурбинных двигателей. Вестник УГАТУ. Машиностроение. Т. 16, №5 (50), с. 149-153], включающий ионно-плазменное напыление на изделие ряда защитных слоев субмикронной толщины. Получаемое покрытие имеет высокую механическую и коррозионную стойкость, повышающуюся по мере увеличения числа слоев. Способ позволяет создать достаточно тонкое покрытие, однако не

обеспечивает прочной связи с основой. Для создания прочной связи с основой приходится проводить дополнительный переплав покрытия с помощью лазерного, ионного или электронного пучка, как указывается в источнике [Берлин Е.В., Сейдман л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. Москва: Техносфера, 2010. с. 331-334]. Эта процедура становится особо затруднительной при сложной форме и развитой поверхности изделия, поскольку могут существовать зоны затенения, недоступные для воздействия высокоэнергетического лазерного, ионного или электронного пучка. Контроль за равномерным и всесторонним доступом пучка остается сложной задачей.

Указанные трудности формирования защитного покрытия могут быть в значительной степени преодолены в способе, сформулированном в патенте [RU 2727412 от 04.07.2019] и выбранном в качестве прототипа. Известный способ получения антикоррозионного покрытия на изделиях из монолитного никелида титана включает напыление последовательно трех чередующихся слоев титан-никель-титан в аргоновой атмосфере, нагрев изделия до температуры, достаточной для инициирования реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, причем нагрев выполняют в газовой среде с регулируемым составом.

При осуществлении известного способа защитные слои наносят методом ионно-плазменного напыления, при этом толщину наносимых слоев выбирают в интервале 0,4-0,6 мкм, слои наносят в аргоновой атмосфере при давлении от 0,05 до 0,1 Па, нагрев изделия проводят до температуры интервале 800-900°C в течение 20-40 с, причем нагрев выполняют после выгрузки изделия из вакуумной камеры в газовой среде, содержащей регулируемые количества воздуха, азота и аргона.

Последовательность действий в ходе осуществления известного способа позволяет предварительно сформировать на поверхности изделия полуфабрикат для реакции СВС, а затем осуществить указанную реакцию в приемлемой газовой среде. Реакционное расплавление происходит на всей поверхности изделия независимо от эффектов затенения и автоматически обеспечивает упрочнение связи покрытия с основой, что выгодно отличает заявляемый способ от более сложных способов упрочнения высокоэнергетическими пучками. Состав напыляемого ламината Ti-Ni-Ti создает условия для синтеза путем СВС на поверхности изделия покрытия, близкого по составу к интерметаллиду Ti_2Ni , который обладает выраженной способностью образовывать устойчивые к коррозии твердые растворы внедрения с большой концентрацией кислорода, азота и углерода $Ti_xNi_y(O,N,C)$.

Интервал давлений 0,05-0,1 Па соответствует технологии ионно-плазменного напыления, обеспечивая, с одной стороны, необходимую интенсивность рассеивания ионов на атомах аргона для формирования покрытия на затененных участках изделия (более 0,05 Па), а с другой стороны достаточную длину пробега ионов до изделия (менее 0,1 Па).

Интервал температур нагрева 800-900°C соответствует условию самопроизвольного начала реакции СВС. При этих температурах между слоями никеля и титана образуется легкоплавкая фаза Ti_2Ni и начинается экзотермическая реакция синтеза.

Использование газовой среды регулируемого состава при нагреве изделия и проведении реакции СВС позволяет регулировать состав и парциальное давление адсорбируемых компонентов и добиваться получения покрытий оптимального качества на изделиях с различными характеристиками массы, форм-фактора и условий применения.

Слои напыленного аморфного ламината Ti-Ni-Ti в процессе синтеза взаимодействуют с газовой средой и превращаются в интерметаллическое покрытие. В результате захвата примесей из газовой среды на внешней стороне покрытия образуется слой оксикарбонитридов титана $TiO_2(N,C)$. На внутренней стороне покрытия по той же причине образуются чередующиеся слои оксикарбонитридов никелида титана $Ti_xNi_y(O,N,C)$ различного состава и структуры.

По завершении синтеза покрытия на его внешней стороне формируется композиция из оксинитридных и оксикарбонитридных слоев, служащая надежным барьером, предотвращающим взаимодействие основы с коррозионной средой. Суммарная толщина оксикарбонитридного покрытия не превышает 3 мкм. Это позволяет ему деформироваться вместе с основой без растрескивания.

Недостатки известного способа обусловлены избыточной толщиной, хаотической структурой и недостаточной плотностью получаемого оксикарбонитридного антикоррозионного покрытия. В процессе экзотермической реакции продукты синтеза приближаются к состоянию расплава, причем межфазные границы напыленных слоев приобретают черты турбулентного перемешивания, как показано на фиг. 1. Большая толщина антикоррозионного покрытия приводит к растрескиванию при относительной деформации 4-8%, характерной для сверхэластичных никелид-титановых сплавов. Неоднородность слоев по толщине, являющаяся следствием турбулентных течений в ходе реакции, создает условия для локальных концентраций напряжений и еще более снижает деформационную устойчивость покрытия.

Задача, решаемая заявляемым изобретением, состоит в улучшении качества антикоррозионного покрытия, приближающем его по деформационной способности к сплавам, проявляющим эффект сверхэластичности.

Технический результат заявляемого изобретения состоит в уменьшении толщины и повышении однородности структуры антикоррозионного покрытия.

Заявленный технический результат достигается тем, что при осуществлении способа получения антикоррозионного покрытия на изделиях из монолитного никелида титана, включающего последовательное нанесение трех чередующихся слоев титан- никель-титан в атмосфере аргона и нагрев изделий до температуры 800-900°C, достаточной для самопроизвольного начала реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, отличие состоит в том, что нанесение указанных слоев толщиной в диапазоне 40-60 нм проводят методом магнетронного напыления при давлении аргона 1 Па, а нагрев изделий проводят 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.

Связь технического результата с отличительными признаками обусловлена следующим.

1. Нанесение слоев титана и никеля методом магнетронного напыления обеспечивает получение более плотных и однородных слоев по сравнению с методом ионно-плазменного напыления, что свойственно данному методу. Благодаря этому можно ограничиться толщиной порядка 50 нм для каждого напыленного слоя вместо 500 нм и снизить суммарную толщину напыленного ламината и синтезированного покрытия. Толщина напыляемых слоев ограничена сверху 60 нм, так как толстое покрытие склонно к растрескиванию при интенсивной деформации изделий из никелида титана. Толщина напыляемых слоев ограничена снизу величиной 40 нм, так как при меньшей толщине напыляемые слои теряют сплошность и становятся островковыми.

2. Повышенное до уровня порядка 1 Па давление аргона находится в пределах

штатных режимов метода магнетронного напыления, для которого по сравнению методом ионно-плазменного напыления характерна более высокая степень ионизации аргоновой среды и более эффективный перенос напыляемых материалов, в том числе на затененные участки изделия.

5 3. Нагрев изделия до температуры 800-900°C, достаточной для самопроизвольного начала реакции СВС, в атмосфере аргона при пониженном давлении порядка 10 Па исключает выгрузку изделия из вакуумной камеры и связанное с этим неконтролируемое
10 воздействие внешней атмосферы. Нагрев при пониженном давлении способствует более равномерному внедрению примесей кислорода, азота и углерода в напыленные слои титана и никеля. Углерод, азот и кислород в виде остаточных примесей естественным образом присутствуют в аргоне, а количество захваченных примесей определяется термодинамическим равновесием гетерогенной реакции. Выбор рабочего давления на уровне 10 Па обусловлен компромиссом. При давлении ниже 10 Па количество
15 остаточных газов O₂, CO₂ и N₂ в воздушно-аргоновой смеси будет недостаточным для формирования оксикарбонитридного слоя. В то же время 10 Па - это предельное давление, выше которого не может работать молекулярный насос.

4. Увеличение времени нагрева от 30 с в способе-прототипе до 60 с соответствует пониженному парциальному давлению газовых примесей в аргоне. Благодаря
20 уменьшению толщины напыленных слоев от 500 до 50 нм парциальное давление этих примесей даже в разреженной среде оказывается достаточным для формирования однородных оксикарбонитридных фаз внедрения.

5. Выдержка изделия в течение 60 минут после нагрева в неизменной аргоновой атмосфере и при неизменном давлении 10 Па исключает тепловой и акустический удары
25 и связанное с ними резкое окисление поверхности с неконтролируемыми поверхностными изменениями.

Изобретение поясняется иллюстрациями фиг. 1-4.

На фиг. 1, 2 приведены этапы осуществления способа-прототипа. Толщина трехслойного ламината из никеля и титана, наносимого методом ионно-плазменного
30 напыления, составляет примерно 1,5 мкм (фиг. 1). Толщина антикоррозионного покрытия, синтезированного путем СВС, составляет примерно 3 мкм (фиг. 2). Виден результат турбулентного перемешивания слоев различного состава, свидетельствующий о хаотичности структуры и возможности концентрации напряжений, приводящих к
35 нарушению целостности покрытия при деформациях. В результате реакционной диффузии примесей кислорода, азота и углерода при синтезе покрытия происходит разбухание ламината от начальной суммарной толщины 1,5 мкм до толщины 3 мкм, или ориентировочно в 2 раза.

На фиг. 3-4 приведены этапы осуществления заявляемого способа. Толщина слоев титана и никеля, наносимых методом магнетронного напыления, составляет примерно
40 50 нм (фиг. 3). Толщина антикоррозионного покрытия, синтезированного путем СВС, составляет примерно 1 мкм (фиг. 4). В ходе функционирования изделия при деформации покрытия, имеющего более плотную и однородную регулярно-столбчатую структуру без признаков хаотизации, напряжения распределяются более равномерно. В результате внедрения примесей кислорода, азота и углерода разбухание слоев произошло от
45 начальной суммарной толщины 150 нм до толщины 1 мкм, или ориентировочно более чем в 6 раз. Это свидетельствует о том, что напыленное покрытие было более плотным, чем в способе-прототипе, и, соответственно, в большей степени подверглось разбуханию при взаимодействии с примесями внедрения.

Различие в толщине полученных покрытий по способу-прототипу и по заявляемому

способу достигает троекратной величины в пользу нового способа.

Отсутствие признаков турбулентности связано с подавлением турбулентных явлений вязким сопротивлением сил поверхностного натяжения на границах слоев благодаря десятикратному уменьшению их толщины.

5 Способ получения антикоррозионного покрытия на изделиях из монокристаллического никелида титана включает последовательное нанесение трех чередующихся слоев титан-
никель-титан в аргоновой атмосфере и нагрев изделия до температуры в диапазоне
800-900°C, достаточной для инициирования процесса самораспространяющегося
10 высокотемпературного синтеза. Нанесение указанных слоев производят методом
магнетронного напыления при давлении аргона 1 Па, толщину слоев выбирают в
диапазоне 40-60 нм, а нагрев изделия производят в течение 60 с в атмосфере аргона
при давлении 10 Па с последующим охлаждением в течение 60 мин в той же аргоновой
атмосфере и при том же давлении 10 Па.

15 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.

20 Перед напылением была произведена стандартная подготовка поверхности подложки
с использованием ионного источника Ag+ с током 70 мА и ускоряющим напряжением
3,5 кэВ в течение 10 минут. Затем слои Ti-Ni-Ti напыляли последовательно в атмосфере
аргона высокой чистоты в установке магнетронного напыления, оснащенной мишенями
из Ti и Ni диаметром 80 мм. Напыление слоев производилось при следующих параметрах:
25 рабочее давление Ag - 1 Па, характеристики разряда: для титана 350 В, 1 А, для никеля
420 В, 2 А, 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.
30 Структура напыленных слоев показана на фиг. 3.

После нанесения ламината Ti-Ni-Ti без изъятия из камеры образцы нагревались в
атмосфере аргона с рабочим давлением 10 Па с использованием нагреваемого
графитового подложкодержателя до температуры 800-900°C с выдержкой при рабочей
температуре в течение 60 с. После нагрева образцы остужались в той же атмосфере
аргона с давлением 10 Па в течение 60 мин до комнатной температуры.

35 Синтезированное двухслойное сплошное градиентное покрытие имеет столбчатую
кристаллическую структуру (TiO+Ti₄Ni₂(O,N,C)) (фиг. 4). Под влиянием примесей
внедрения, содержащихся в воздушно-аргоновой смеси, и кинетики синтеза произошло
окисление внешнего титанового слоя, что привело к приросту массы и объема верхнего
слоя из окислов титана со стехиометрией TiO. В нижележащем реакционном слое за
40 счет диффузионного массопереноса произошел синтез интерметаллического соединения
Ti₄Ni₂O(N,C). Плотный сплошной слой нанокристаллических интерметаллических
оксикарбонитридов никелида титана выполняет барьерную функцию, препятствуя
выходу ионов никеля на поверхность в условиях циклической деформации. Благодаря
своей малой толщине (порядка 1 мкм, что втрое меньше, чем при осуществлении
45 способа-прототипа), этот слой способен согласованно деформироваться вместе с
подложкой без разрушений, позволяя в полной мере использовать ее ресурс
сверхэластичных деформаций. Кроме того, было отмечено, что благодаря образованию
изотропной диффузионной зоны между внутренним слоем покрытия и подложкой из

TiNi, повышается прочность связи покрытия с подложкой, что исключает вероятность его отрыва в процессе функционирования изделия.

(57) Формула изобретения

5 Способ получения антикоррозионного покрытия на изделиях из монокристаллического
никелида титана, включающий последовательное нанесение трех чередующихся слоев
титан-никель-титан в атмосфере аргона и нагрев изделий до температуры 800-900°C,
достаточной для самопроизвольного начала реакции самораспространяющегося
10 высокотемпературного синтеза, отличающийся тем, что нанесение указанных слоев
толщиной в диапазоне 40-60 нм проводят методом магнетронного напыления при
давлении аргона 1 Па, а нагрев изделий проводят 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.

15

20

25

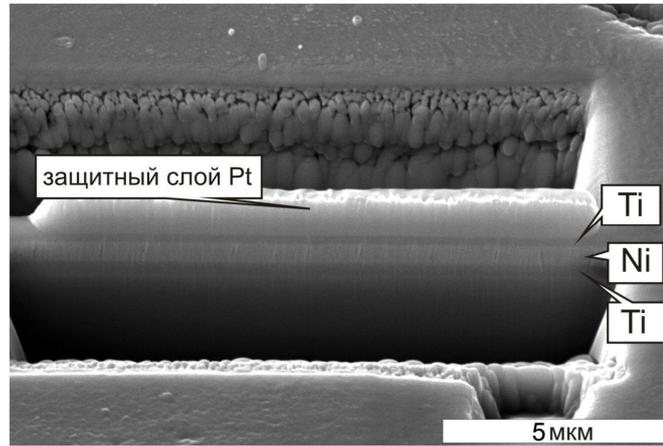
30

35

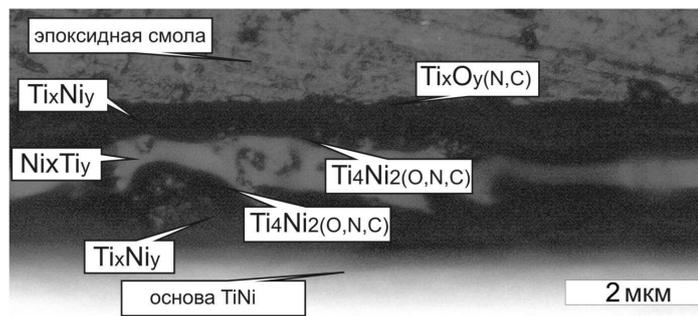
40

45

1

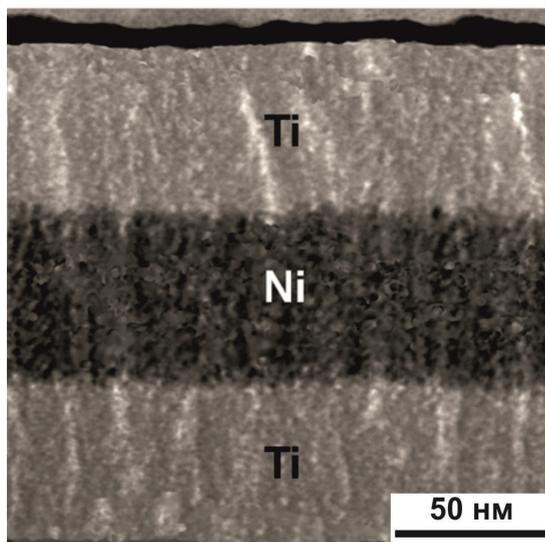


Фиг. 1

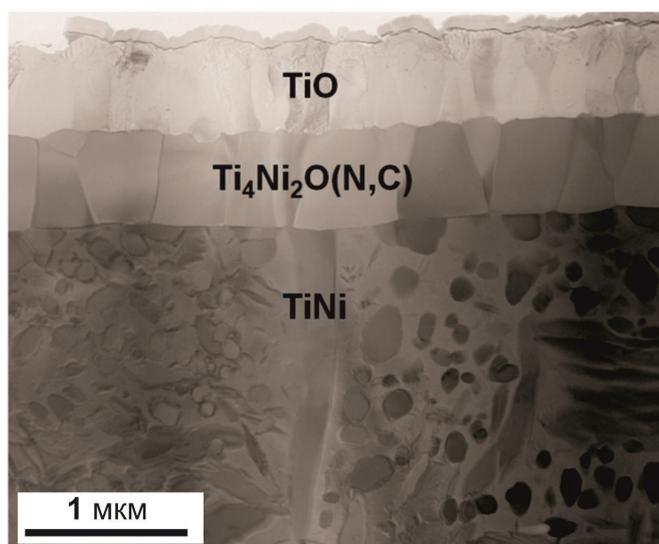


Фиг. 2

2



Фиг. 3



Фиг. 4