

Методы исследования коррозионной стойкости медицинского сплава нитинол с эффектом памяти формы. Способы изменения коррозионной стойкости

**Е. О. Насакина, М. А. Севостьянов, Б. А. Гончаренко, Ю. О. Леонова,
А. Г. Колмаков, В. Т. Заболотный**

Рассмотрены способы повышения коррозионной стойкости NiTi за счет улучшения естественной или создания новых защитных поверхностей — механическая, электро- или химическая пассивирующая обработка, ионная имплантация, нанесение покрытий и поверхностных слоев и др. Особое внимание уделено наличию на начальном этапе или в течение длительного периода выхода ионов никеля, токсичного для живого организма, а также отрицательного влияния на клетки и ткани контактирующей поверхности материала.

Ключевые слова: нитинол, биомедицинские материалы, коррозионная стойкость, эффект памяти формы, сверхэластичность.

Введение

Поликристаллический нитинол — одним из признанных медицинских материалов благодаря присущим ему уникальным механическим свойствам, близким свойствам живых тканей (сверхэластичности и закону запаздывания), — принадлежит к группе сплавов NiTi с соотношением элементов, близким к эквиатомному [1 – 3]. Для нитинола характерен закон запаздывания: между величиной напряжения и деформации в условиях нагрузки и разгрузки существует гистерезисная зависимость, которая выражается в сверхэластичном поведении и возврате деформации в исходное состояние; причем переход в новое равновесное состояние происходит не мгновенно, а за определенный промежуток времени. Еще одной его неординарной чертой является эффект памяти формы (ЭПФ) [2, 4]: нитинолу присущи несколько кристаллических состояний — мартенситное (моноклинно-искаженная орторомбическая элементарная ячейка) и аустенитное (кубическая решетка), если изделие из сплава подвергнуть отжигу, несмотря на все последующие формирования в охлажденном состоянии, исходные очертания вернуться при попадании изделия в окружающую среду определенной температуры, так как термическая обработка и состав определяют температуры изменения

структуры — начало и конец фазовых переходов мартенсит-аустенит (Mn, M_n, An, Ak).

Открытие нитинола относят к 1960–1962 гг., когда в военно-морской лаборатории США У. Бюлер и Ф. Ванг проводили исследования по получению материала для использования в условиях высоких температур в ракетной и космической технике. В 60-х – 70-х у нитинола обнаружили явный ЭПФ и закон запаздывания, что привлекло к нему интерес и инициировало множество исследований материала за последние несколько десятилетий. Термин “нитинол” составлен из первых букв элементов, входящих в сплав, и места открытия: (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory).

Сейчас нитинол и его модификации чрезвычайно популярны в различных областях науки [2, 5]. В связи с этим проводятся интенсивные исследования по поиску путей улучшения его свойств, в том числе, коррозионной стойкости и биосовместимости, поскольку существует некоторая вероятность отрицательного воздействия нитинола на организм (токсического, аллергического, канцерогенного и т.д.), а также коррозионного разрушения материала, что означает нарушение функционирования изделия в результате его повреждения.

Цель данной работы — обзор работ по методам улучшения коррозионной стойкости и биосов-



Рис. 1. Классификация методов обработки нитинола, влияющих на коррозионную стойкость.

местимости нитинола для определения перспектив использования этого сплава и его модификаций в медицине.

Повышение коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола

Можно предложить следующую классификацию методов обработки нитинола (рис. 1), поделив их на 4 основные группы. Вполне очевидно, что такие структурные особенности материала, как размер зерна, наличие примесей или пор, должны оказывать влияние на его свойства, в том числе и коррозионные. При этом они задаются непосредственно в процессе производства. Поэтому к первой группе методов, способствующих изменению коррозионной стойкости нитинола, относятся **производственные стадии**, определяющие состав, структуру и пористость.

Следующая группа — это методы **термической обработки** материала (отжиг, закалка), которые необходимы для стабилизации требуемых механических свойств. И хотя изменение коррозионных свойств материала их целью не является, оно все же имеет место.

Достаточно разнообразны и многочисленны методы **обработки внешней поверхности** материала (рис. 1): 1) механическая обработка — полировка, шлифовка, ультра-звуковая (УЗ) очистка, — направленные на удаление загрязнений и поверхностных дефектов, уменьшение поверхности контакта и т.д.; 2) методы, обеспечивающие образование (или утолщение) естественного защитного оксидного слоя — “окислительная”. К последней относятся хими-

ческое травление поверхности концентрированными смесями (в основном неорганических) кислот, электрополировка, окисление в кипящей воде или автоклаве, особое термическое воздействие.

Наконец, четвертая группа включает методы **создания защитных пленок, новой внешней поверхности** материала — 1) нанесение покрытий различными методами химического и физического осаждения, жидкофазного или из паровой фазы, и 2) ионная имплантация различных элементов (металлов (Mo, Zr и др.) и неметаллов (C, N, O, B, Si)) бомбардировкой внешней поверхности нитинола.

За исключением последней группы все вышеперечисленные методы обработки могут быть как конечными, так и предварительными. Кроме того относительно одного образца могут быть применены несколько обработок как из разных групп, так и из одной. Предложенная классификация, конечно, весьма условна. Так, *in-situ* азотирование пористого нитинола — фактически метод создания новой поверхности, однако отнесен в первую группу, поскольку ее формирование связано с самыми ранними стадиями производства самого сплава — получения, формования и спекания порошка; а помеченное среди окислительной обработки поверхности термическое воздействие сопровождается объемной термической обработкой.

Легирование

Нитинол, в том числе легированный различными элементами, обладает в статическом состоянии коррозионными свойствами близкими к титану

(высокими) [2]. Исследования нитинола в статических условиях проводили с помощью анодных поляризационных кривых, снятых при комнатной температуре в водных растворах соляной, азотной и муравьиной кислот, гидроксида калия и хлорида натрия. В динамических условиях определяли влияние степени деформации на изменение веса пластин из Ti и TiNiMoFe в растворе ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) при температуре 37 °С.

Максимальной пассивируемостью, а, следовательно, и коррозионной стойкостью обладали сплавы, составы которых соответствуют области гомогенности соединения TiNi. Отклонение от стехиометрии и легирование различными элементами (Ni, Si, Fe, Mn, Al) в большинстве случаев приводили к незначительному снижению коррозионной стойкости. Легирование нитинола молибденом приближало коррозионную стойкость в статических условиях в водных растворах NaCl и HCl, моделирующих физиологические жидкости, к стойкости титановых сплавов BT 1-00 и BT3-1. Активная коррозия TiNiMoFe начиналась с момента появления пластической деформации 4,5%, тогда как коррозионно-стойкий в статических условиях Ti активно корродировал после пластической деформации свыше 0,5%. Поэтому было отмечено, что имплантаты из нитиноловых сплавов могут подвергаться длительной накопительной деформации в организме человека.

Покрyтия и поверхностные слои

В связи с возможным выходом токсичных ионов никеля в окружающую среду материал физиологическую среду или вредоносным воздействием на клеточную деятельность самой поверхности нитинола вполне логичным решением этой проблемы является создание защитных поверхностей, как часто поступают с

другими материалами. Однако из-за уникальных механических свойств нитинола, возникают трудности с выбором такой поверхности и способа ее создания.

Естественный защитный слой

Для улучшения “природного” защитного оксидного слоя нитинола используют химическую пассивацию, анодирование, термическое окисление, электрополировку и т.д. [6 – 21].

18-дневная выдержка образцов нитинола в 0,9% растворе NaCl после поляризации при 0 В и 70 °С в течение 4 ч в нейтральном или подкисленном растворах не привела к выделению ионов никеля [6]. Было отмечено, что после 2 ч коррозии в кипящих растворах на поверхности образуется слой оксида титана толщиной 150 нм в нейтральном растворе (среднее содержание Ni на поверхности меньше, чем в исходном сплаве, но он присутствует в виде отдельных чисто металлических включений) и 80 нм в кислом (никеля больше или также как в сплаве).

Образцы нитинола (содержащие 55 масс. % Ni), MP35N (сплав на основе кобальта с 35 масс. % Ni) и 316L нержавеющей стали (11 масс. % Ni) после механической шлифовки (1) и электрохимической полировки поверхности (2) выдерживали в физиологическом растворе Хенкса (табл. 1) с клеточными культурами в смешано-газовой среде (20,9 % O_2 , 5,0 % CO_2 и воздух) при 37 °С до 7 дней [7]. Было найдено, что образцы 1 растворялись сильнее, чем образцы 2, но выход Ni из всех образцов уменьшался со временем. Выход из NiTi-1 первоначально был самым высоким (через 1 ч ~159 мкг/л, тогда как из NiTi-2 — около 37 мкг/л), но после 24 ч концентрация ионов составила < 0,1 мкг/л в растворах со всеми образцами кроме MP35N-1 (~4 мкг/л). Выход ионов Ni из образцов 316L-1 был низок изначально и не

Таблица 1

Состав сред для химических испытаний

№	Характеристика	Состав
1	Раствор Хенкса ((Hank's solution) изотонический буферный солевой/ физиологический раствор)	1) NaCl (8 г/л), KCl (0,4 г/л), NaHCO_3 (0,35 г/л), KH_2PO_4 (0,06 г/л), Na_2HPO_4 (0,0475 г/л), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза) (1 г/л) [13] 2) NaCl (8 г/л), NaHCO_3 (0,35 г/л), Na_2HPO_4 (0,06 г/л), KCl (0,4 г/л), KH_2PO_4 (0,06 г/л), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 г/л), CaCl_2 (0,14 г/л), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,148 г/л), D-глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (1 г/л) [31]
2	Моделирующий физраствор (BFS)	1) Na^+ (142 мМ), K^+ (5 мМ), Mg^{2+} (1,5 мМ), Ca^{2+} (2,5 мМ), Cl^- (148,8 мМ), HCO_3^- (4,2 мМ), HPO_4^{2-} (1 мМ), SO_4^{2-} (0,5 мМ) [20] 2) NaCl (7,996 г/л), NaHCO_3 (0,35 г/л), KCl (0,224 г/л), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,228 г/л), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,305 г/л), CaCl_2 (0,278 г/л), Na_2SO_4 (0,071 г/л), $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ (6,057 г/л) [32]
3	HEPES (буфер)	N-2-гидроксиэтил-пиперазин-N'-2-этансульфоновая кислота
4	Искусственная плазма [29]	NaCl (6,8 г/л), KCl (0,4 г/л), CaCl_2 (0,2 г/л), MgSO_4 (0,1 г/л), NaHCO_3 (2,2 г/л), Na_2HPO_4 (0,126 г/л), NaH_2PO_4 (0,026 г/л)

улучшался из-за пассивирующей обработки. Отмечено, что электрополировка сильно влияет на гомогенность, толщину, топографию и химический состав поверхности, образуя преимущественно слой TiO_2 [8].

Исследовано влияние электрополировки, пассивации и термической обработки на коррозионное поведение стентов из нитинола (50,8 ат.% Ni) [9–11]. Для сравнения использовали необработанные образцы (1); перед электрополировкой до зеркальной поверхности (2) стенты отшлифовали для механического удаления исходных оксидов и подвергли химической полировке; часть из них выдержали в течение нескольких минут на воздухе при 450 °С (3), что привело к образованию светло-желтого оксидного слоя; часть — при 500 °С в нитрит/нитратной соляной ванне (4) до получения темно-голубого оксида; а остальное пассивировали в 10%-м растворе азотной кислоты при комнатной температуре (образцы 5); визуально поверхности 2 и 5 были похожи. Испытания проводили в деаэрированном физиологическом растворе Хенкса, буферизованном раствором НЕРЕС (табл. 1) до pH ~ 7,4. Потенциал питтингообразования у образцов 1–5 составил около 125, 800, 225, 425 и 825 мВ, соответственно, то есть отличной коррозионной стойкостью обладали образцы после электрополировки и химической пассивации, а дополнительная термическая обработка ее ухудшала.

Образцы 1 обладали пористой неравномерной поверхностью, все виды обработки делали ее более однородной (лучше всего поверхности образцов 2 и 5), но не до конца. На всех поверхностях были обнаружены С (загрязнения органическими веществами), О и Ti, на всех кроме образца 3 — немного Ni. Титан на поверхности образцов 2 и 5 находился в виде Ti^0 , Ti_2O_3 , TiO_2 , на поверхности образцов 3 и 4 — TiO_2 . Никель был представлен NiO и Ni_2O_3 , наибольшее его количество было на поверхности образца 4. Не было найдено различий в глубине поверхностных слоев до и после коррозионных испытаний. Толщина оксидного слоя необработанных образцов составляла около 1 мкм, образцов 2, 5, 3 и 4 — около 3, 5, 40 и 100 нм, соответственно. Соотношение Ni/Ti уменьша-

лось (то есть никель вытравился) после коррозионных испытаний ~ в 2 раза на всех поверхностях, кроме образца 4, где оно возросло почти в 3 раза, предположительно, за счет диффузии никеля на поверхность, что может означать наличие дефектов в поверхностном оксидном слое. Было отмечено, что однородная и гладкая поверхность (а не толщина оксидного слоя) являлась главной причиной улучшения коррозионной стойкости — оптимальные результаты были получены в случае тонкого поверхностного слоя оксида титана (TiO_2), сформированного пассивирующей обработкой.

Термическое воздействие является необходимой стадией обработки нитинола для стабилизации механических свойств и придания заданной эксплуатационной формы изделию, но было показано, что высокотемпературная обработка вызывает значительное понижение коррозионного сопротивления [12], что указывает на необходимость дополнительной обработки. Термическая обработка при температуре от 300 до 600 °С приводит к образованию гетерогенной поверхности, состоящей из смеси оксидов Ni и Ti, что может приводить к значительному выходу ионов никеля в среду [13–15].

Проведена оценка влияния термической обработки на воздухе при температуре от 400 до 1000 °С (с шагом 100 °С) продолжительностью 3, 10, 30, 100 и 300 мин на коррозионное поведение нитинола (50,8 ат.% Ni) после первоначального отжига, шлифовки и электрополировки [14] в деаэрированном растворе Хенкса с pH ~ 7,4 при 37 °С в статических и динамических условиях. Потенциал пробоя (Ebd) был около 1000 мВ (высокая коррозионная стойкость) при толщине поверхностного оксидного слоя до ~ 0,05 мкм, резко падал примерно до –100 мВ при ее увеличении и держался низким до 10 мкм за счет дефектов в слое; при большей толщине оксид образовывал непроницаемый защитный барьер, увеличивая Ebd снова до ~ 1000 мВ. Растяжение на 3 % привело к серьезным трещинам в защитном слое, открыв доступ к обогащенным никелем фазам и значительно уменьшив Ebd, тогда как такая деформация является естественной при эксплуатации имплантатов.

Таблица 2

Толщины поверхностных слоев после термической обработки [18]

Температура, °С	Время, мин									
	3		10		30		100		300	
	Толщина слоев, мкм									
	TiO_2	Ni_3Ti	TiO_2	Ni_3Ti	TiO_2	Ni_3Ti	TiO_2	Ni_3Ti	TiO_2	Ni_3Ti
900	4,7	2,5	6,25	3,1	7,8	4,7	15,6	7,8	25	12,5
1000	6,25	6,25	—	—	50	—	—	—	300	—

Толщины поверхностного оксидного слоя (где содержание никеля падает от максимума до 0) составляли 11 и 20 нм после электрополировки и окисления при 400 °С в течение 3 мин, соответственно. После 30 мин при 400 °С толщина составила ~ 40 нм, а под оксидным слоем обнаружилась зона, обогащенная никелем с содержанием кислорода около 20 ат.% толщиной ~ 20 нм; у других образцов эта зона имела большую толщину. Также под и во внешнем слое были обнаружены пустоты и поры. Между объемным NiTi и поверхностным TiO₂ был обнаружен слой Ni₃Ti, который по мере удаления от NiTi переходил в Ni₄Ti и скопления чистого никеля. Как уже отмечалось, эти слои появляются за счет взаимодействия титана с кислородом. С увеличением времени и температуры термической обработки толщина слоев сильно возрастала (до 300 мкм, табл. 2), причем после обработки при 1000 °С 3 мин толщина Ni₃Ti примерно равнялась толщине оксида, но после 30 мин никель-содержащая фаза была распределена уже в оксидном слое, и чем больше было время, тем больше он содержал включений чистого никеля. Было отмечено, что тонкие оксидные слои предпочтительнее, так как проявляют много большую гибкость и могут подстраиваться под нагрузки, прилагаемые к материалу, и после термической обработки необходимо удалить толстый оксидный слой и пассивировать поверхность — в отличие от термического окисления после электрополировки образуется слой оксида титана без примесей никеля.

Было проведено сравнительное исследование коррозионного поведения нитинола (55,91 масс.% Ni, Ак ~ 0 °С) в различном состоянии в среде человеческих мононуклеарных лимфоцитов с глутамином, гентамицином, эмбриональной бычьей сывороткой и конканавалином А (ConA, Т-клеточный митоген) при 37 °С в атмосфере 5% CO₂ в течение 72 ч [15]. Были использованы образцы 8-ми видов: 1 — механически шлифованные, 2 — протравленные в смеси 1 HF + 4 HNO₃ + 5 H₂O, 3 — “2” + кипячение в воде в течение 30 минут, 4 — “3” + термическая обработка при 500 °С в течение 15 мин на воздухе, 5 — электрополировка при комнатной температуре, 6 — электрополировка при -45 °С, а также 7 — “5” + кипячение в воде. Кроме того, было отмечено, что

процедуры стерилизации, применяемые к нитиноловым изделиям, также могут оказывать влияние, например, авторы предположили, что этиленоксид может химически реагировать с элементами на поверхности и таким образом изменять ее. Поэтому образцы “8” — это нитинол после обработки химическим травлением и кипячением, подвергнутые EtO-стерилизации при 55 °С. Остальные образцы были стерилизованы УФ, поскольку в этом случае не используется нагрев, влажность и эта обработка не токсична, поэтому имеет преимущества перед другими видами обработки.

Наименьшее содержание Ni и соотношение Ti/Ni наблюдали на поверхности образцов 4 и 8, наоборот — на поверхности образца 2 (табл. 3). Никель находился только в окисленном состоянии (Ni₂O₃ или гидроксид) на поверхности образцов 4, в неэлементарном виде — на поверхности 8, и во всех состояниях на остальных образцах (в том числе в элементарном); титан на всех поверхностях был только в виде TiO₂. Толщина оксидного слоя составляла 1,5–1,8 нм в случае образцов 2, 3 и 5–7; 2–4 нм у образцов 1; 2,1 и 62 нм — у образцов 8 и 4, соответственно. У образцов 3 и 7 отмечен более равномерный слой. После электрополировки поверхность была более гладкой, после шлифовки — неоднородной, с дефектами кристаллической решетки из-за пластической деформации. Авторы отметили, что, хотя за короткое время, необходимое для стерилизации, УФ не влияет на состав поверхности, выдержка в течение 12 ч приводит к увеличению толщины оксидного слоя ~ на 0,5 нм. После EtO-стерилизации на поверхности нитинола появились черные пятна (после конденсации водяного пара или состоящие из углерода) и равномерное покрытие органической природы; никель был отмечен в виде Ni(C₅H₅)₂, Ni(NO₃)₂ и Ni(NO₃)₂·6H₂O. Авторы пришли к выводу, что данная обработка сильно влияет на состав поверхности.

Концентрация растворенного никеля за вычетом естественного фона, содержащегося в среде изначально (61 нг/мл), в случае образцов 1, 2 и 4 – 6 составила: 6, 11, 1, 6 и 7 нг/мл, соответственно; в остальных случаях растворение не было отмечено. Предполагается, что стационарные условия испытаний способствуют образованию органического

Таблица 3

Содержание никеля на поверхности нитинола после различных видов обработки [19]

	Вид (№) обработки							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Содержание никеля на поверхности, ат.%	1,4	6,7	2,2	0,9	3,3	1,9	1,5	0,7
Соотношение Ti/Ni	4	2	7	24	9	4	10	23

слоя, уменьшающего выход ионов в раствор. Отмечено, что водяные капли на поверхности нитинола после конденсации пара способствуют накоплению свободных атомов никеля и провоцируют электрохимическую коррозию, поэтому использование паровой стерилизации нежелательно.

Изменения биологической среды или металлической поверхности не было отмечено. Нитинол после электрополировки и кипячения внешне больше напоминал титан за счет схожего поверхностного слоя. Пролиферация лимфоцитов, культивируемых с Ti или NiTi, была значительно больше, чем без металлических образцов; химическое травление и стерилизация этиленоксидом также повышали ее по сравнению с другими обработками поверхности, хотя общим для них являлось лишь наличие на поверхности токсичных веществ (никеля и остатков этиленоксида). Наноконцентрации выделенного нитинолом Ni вызывали значительное увеличение (15 – 32 %) пролиферативного ответа лимфоцитов, активированных ConA (Конвалином А), стимулируя устойчивую иммунную реакцию, что, по мнению авторов, в данном случае являлось положительным фактором.

В работе [16] были исследованы образцы нитинола (49,5 ат.% Ni) после: 1) автоклавирования (Ав) при 121 °С в течение 30 мин и 2) окислительной обработки в кипящей воде в течение 30 мин после травления водным раствором HF и HNO₃ в течение 10 мин (KB1), 3) окисления в кипящей воде (KB2) без предварительного химического травления, 4) электрополировки (Э) в смеси ледяной уксусной (C₂H₄O₂) и перхлористой (HClO₄) кислот, 5) термического окисления (ТО) при 400 °С под давлением 3·10⁻² мБар (~3 Па) в течение 2,5 ч. Все образцы были предварительно подвергнуты термической обработке для стабилизации механических свойств при 500 °С, шлифовке и УЗ очистке поверхности (МП). Необработанные, ТО и подвергнутые ТО + KB образцы выдерживали в стандартном солевом растворе, имитирующем плазму крови (табл. 1), с pH = 7,4 при 37 °С в течение 30 дней, измеряя выход ионов. Во всех случаях наиболее активно растворение шло в первые часы, потом замедлялось и на пятый день снижалось до нуля. ТО уменьшало выход никеля на 73% по сравнению с необработанным нитинолом в течение первых часов, затем в среднем на 50%. Последующее проведение кипячения после 24 ч почти сводило коррозию к нулю. Общий выход ионов никеля за 1 месяц составил около 0,29, 0,13 и 0,04 мкг/мл в случае необработанных, ТО и ТО + KB образцов, соответственно. Положительное влияние кипячения авторы объясняли выщелачиванием Ni, оставшегося на поверхности после ТО. Было отмечено, что ТО

практически не меняет температуры фазовых переходов. При этом согласно рентгеновским анализам на поверхности МП образцов были обнаружены Ti⁰, Ti²⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺ и Ni⁰, Ав образцов — Ni²⁺, Ni³⁺ и Ti³⁺, тогда как на Э и ТО поверхности состояние никеля не было ясно из-за очень низкого содержания, но отмечалось наличие TiO₂. Толщина оксидного слоя ТО образцов составила около 65 нм, остальных — менее 25 нм.

В [17] отмечено, что автоклавирование повышает пролиферацию Т-клеток на поверхности нитинола, а в [18, 19] указано на худшее развитие костной ткани при контакте с материалом по сравнению с Ti₆Al₄V и нержавеющей сталью. В [20] сообщается, что электрополировка, улучшающая коррозионную стойкость, в то же время подавляет рост фибропластов, вероятно из-за гидрофобного характера поверхностей. Химическое травление в смесях кислот, термическое окисление, обработка образцов в кипящей воде и электрополировка повышают коррозионную стойкость материала в статических условиях, но не в условиях циклических термических и механических воздействий, не предотвращая коррозионное разрушение материала [21]. Для изменения поверхности нитинола также пробовали применять лазерное плавление поверхности, но это метод неприменим к изделиям сложной конфигурации, достаточно дорог и может приводить к образованию неоднородного поля остаточных напряжений [9].

Таким образом, изменение естественного защитного оксидного слоя дает неоднозначные результаты, и требуется более эффективный способ повышения коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола.

Создание новой поверхности

Существуют разные методы создания новой защитной поверхности, обладающей высокой биосовместимостью: формирование керамических, металлических или полимерных покрытий или модификация поверхностных слоев.

В [22] изучены кальций-фосфатные покрытия, полученные методом ВЧ-магнетронного напыления на подложках из нитинола (аустенитная фаза An = 21,5 °С, Mn = 16,4 °С), и их способности блокировать выход ионов никеля из приповерхностных слоев NiTi в окружающую среду. Са – Р-покрытия были получены при рабочих частоте ВЧ-генератора 5,28 МГц и давлении 0,1 Па, ВЧ-мощностях 30 или 290 Вт, расстоянии между мишенью и подложками 40 мм за 2 ч в среде аргона или кислорода. Температура поверхности подложки во

время напыления при 30 Вт была 130 °С, а при 290 Вт — 300 °С. Перед напылением проводили кипячение образцов в CCl_4 , сушку газообразным азотом в парах изопропилового спирта, промывание в дистиллированной воде. Культивирование осуществляли в 0,9 % стерильном растворе NaCl или дистиллированной воде в течение 6 недель при 37 °С. Поверхность NiTi полностью имела покрытие. Толщина полученных покрытий составляла ~0,6 мкм при мощности 290 Вт и ~0,1 мкм при 30 Вт. Было указано, что поликристаллическое Ca-P-покрытие, сформированное при ВЧ-мощности 290 Вт, приводило к уменьшению в 7–10 раз содержания никеля в среде по сравнению с нитинолом без покрытия; рентгеноаморфное покрытие, созданное при 30 Вт, после 6 недель погружения в реагенты полностью растворялось, не приводя к значительному снижению скорости выхода никеля из подложек NiTi. Не было обнаружено влияния атмосферы рабочего газа (аргон, кислород) при формировании покрытий на содержание никеля в растворах. Значительных отличий в скорости выхода никеля в дистиллированную воду и 0,9 % раствор хлорида натрия не было отмечено.

При этом авторы указали, что исследования выхода никеля проводили в стационарных условиях, моделирующих зону асептического воспаления, возникающего после имплантации: кислая среда, отсутствие направленного движения жидкости (отек ткани). Однако имплантаты обычно вводят в организм на длительный срок, где большую часть времени они подвергаются динамическим нагрузкам со стороны тканей и физиологических потоков. Керамические, металлические и полимерные покрытия в основном обладают отличающимися от нитиноловых механическими свойствами, поэтому могут улучшать коррозионную стойкость нитинола в статических условиях, но в динамических — вероятно ускорят разрушение материала за счет дополнительных поверхностных напряжений [2, 23].

Другой способ получения кальций-фосфатных покрытий на нитиноле — погружение материала в пересыщенный раствор фосфата кальция [24]. При этом авторы отмечают, что толщина покрытия (5–20 мкм) зависит от времени погружения, а его пористая микрокристаллическая структура обеспечивает достаточную механическую стабильность, чтобы выдерживать нагрузки при проявлении нитинолом сверхэластичности и ЭПФ. При исследовании *in vitro* в среде человеческих лейкоцитов и тромбоцитов была отмечена значительно большая клеточная адгезия к нитинолу с кальций-фосфатным покрытием, чем без него. Авторы предположили, что покрытие препятствует выходу никеля, образует

более физиологическую поверхность и наиболее подходит для улучшения биосовместимости нитиноловых костных имплантатов. Однако данный вид покрытий все же, вероятно, не подходит для создания эндovasкулярных имплантатов.

Ионная имплантация позволяет модифицировать поверхность нитинола ионами различных элементов (металлов и неметаллов), что изменяет ее состав и способствует меньшим различиям в механических свойствах поверхностных слоев и объема материала, между которыми не образуется четкой границы [25–36].

В [25] исследовано влияние имплантации ионов кремния. Образцы были разделены на три группы по способу конечной обработки: механическая шлифовка (образец 1); химическое травление в смеси кислот HNO_3 –HF, механическая шлифовка, электрополировка в смеси CH_3COOH – HClO_4 при $U=30$ В (образец 2); обработка по схеме (2) с последующей имплантацией ионами кремния (образец 3) в вакууме 10^{-4} Па при ускоряющем напряжении 60 кВ и дозе $2 \cdot 10^{17}$ см⁻². Температура образцов в процессе ионной имплантации не превышала 100–150 °С. Определение параметров коррозии (стационарный потенциал, потенциалы перепассивации и репассивации, плотность коррозионного тока) проводили в деаэрированных физиологическом растворе 0,9 % NaCl и искусственной плазме крови (табл. 1) при 37 °С. Поверхность образцов перед коррозионными испытаниями обрабатывали ацетоном, этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой.

Имплантация ионов Si сопровождалось сглаживанием поверхности. На поверхности образцов 1 соотношение Ti:Ni было близким к эквимолярному, а среднее содержание кислорода уменьшалось от 50 до 10 ат. % на глубине до 8–10 нм. На самой поверхности образцов 2 соотношение концентраций Ti:Ni составляло около 7:1 и плавно менялось до ~1:1 на глубине 80–100 нм. Предположили, что преобладающим компонентом поверхностного слоя толщиной ~20 нм, являлся TiO_2 . В образцах 3 формировался переходный (с 10 до 80 нм от поверхности) кремнийсодержащий слой с максимальной концентрацией Si (30 ат.%) на глубине ~30–35 нм; минимальное содержание никеля было в слое глубиной до 20 нм, где формировался однородный слой оксида титана.

Образцы 1 активно корродировали с образованием пittingов. Потенциостатическая выдержка образцов 2 не привела к полному разрушению защитной пассивной пленки, но был сделан вывод, что условия обработки способствовали формированию относительно толстого и неоднородного по морфо-

логии и составу пассивного слоя, механические характеристики которого отличаются от механических свойств объемной части сплава, повышая вероятность образования трещин при динамических нагрузках, коррозионного растрескивания при циклическом изменении внешнего потенциала и возможность начала локального коррозионного процесса и медленного разрушения материала под пассивным слоем. Поверхность образцов 3 в меньшей степени была подвержена разрушению и выделению ионов Ni^{2+} в раствор в потенциостатических условиях. Было отмечено, что при взаимодействии TiNi с хлорид-содержащим раствором титан переходил в основном в нерастворимые оксиды и гидроксиды, никель — в растворимые ионные формы (гидроксокомплексы Ni^{2+}), но кремний в составе поверхностного слоя при данном pH образовывал нерастворимые формы или малорастворимое соединение Ni_2SiO_4 , что может быть одной из причин стабилизации пассивного состояния образца 3, повышающего его коррозионную стойкость. Были сделаны выводы, что повышение коррозионной стойкости обусловлено уменьшением содержания никеля в поверхностном слое и повышением структурной однородности последнего, что обеспечивает более высокую трещиностойкость.

Были проведены исследования *in vivo* имплантатов из нитинола с модифицированной ионами молибдена и циркония поверхностью и деформируемого титанового сплава (ВТ-6, ~ 86,45–90,9 % Ti) при установке свиным в нижнюю челюсть на 9 месяцев [26]. Образцы механически шлифовали, электрохимически полировали в смеси уксусной и хлорной кислоты (CH_3COOH , 98 %) и хлорной кислоты ($HClO_4$, 65 %) 3:1 при силе тока 1,2 А. Ионную обработку нитинола проводили при ускоряющем напряжении 60 кВ дозой облучения $\sim 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Определяли наличие металлических элементов (никель, титан, молибден, цирконий) в органах и фрагментах кости, прилежащих к имплантату, у экспериментальных животных их концентрацию сравнивали с физиологической нормой у непрооперированного животного. Было отмечено, что: 1) имплантаты из никелида титана и сплава ВТ-6 не оказывали общего токсического воздействия на организм, не влияли на процессы жизнедеятельности животных (в том числе регенерацию костной ткани); 2) наименее стойкими оказались имплантаты из сплава ВТ-6: интенсивные коррозионные процессы на их поверхности спровоцировали трещинообразование, ухудшение прочности вплоть до поломки одной конструкции; 3) на образцах из нитинола, модифицированных ионами циркония, регистриро-

вали овальные углубления различного диаметра, распределенные на одной поверхности образца; на поверхности, модифицированной ионами молибдена, наблюдали редкие следы питтинговой коррозии; 4) содержание титана в тканях, прилежащих к имплантатам из ВТ-6 по сравнению с интактными животными было выше в 40 раз, из нитинола — в 1,5–2 раза; никеля из нитинола — в 1,5 раза; не было обнаружено накопления молибдена и циркония в тканях, прилежащих к имплантатам; 5) степень срастания имплантатов из нитинола с костью была высокой, а образцы из ВТ-6 выделялись из тканей относительно легко.

Было рассмотрено коррозионное поведение нитинола (50,7 ат.% Ti) после обработки поверхности методом имплантации ионов кислорода [27]. Использовали два вида образцов: с $A_k = -3 \text{ } ^\circ\text{C}$ и $21 \text{ } ^\circ\text{C}$. Ионную имплантацию проводили при 45 кВ тремя дозами: $5 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{17}$ и $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после химического травления смесью $1 \text{ HF} + 4 \text{ HNO}_3 + 5 \text{ H}_2\text{O}$, механической шлифовки, УЗ очистки в ацетоне и травления поверхности ионами аргона при 5 кВ. Обработку поверхности проводили при температуре, близкой к комнатной, было отмечено отсутствие изменения микроструктуры и температур фазовых переходов. Циклическую потенциодинамическую поляризацию проводили в аэрируемом растворе Хенкса (табл. 1) при комнатной температуре. Исследовано коррозионное поведение в условиях абразивного износа. Восприимчивость к питтинговой коррозии уменьшалась после ионной имплантации кислорода дозами $5 \cdot 10^{16}$ и $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, причем образцы с $A_k = 21 \text{ } ^\circ\text{C}$ обладали лучшей коррозионной стойкостью, чем с $A_k = -3 \text{ } ^\circ\text{C}$. Наилучшую коррозионную стойкость и наивысший потенциал разрушения наблюдали у образцов с $A_k = 21 \text{ } ^\circ\text{C}$ после ионной имплантации дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Согласно исследованиям методом сканирующей электронной микроскопии несколько исходных бороздок оставались на поверхности образцов после имплантации дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, которые почти все были удалены после имплантации ионов кислорода дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (поверхность становится более гладкой), и ни одной не осталось после имплантации дозой $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, но образовались нанопоры, которые увеличивали восприимчивость материала к коррозии. Сопrotивление коррозии при износе увеличивалось после ионной имплантации, причем образцы с $A_k = 21 \text{ } ^\circ\text{C}$ обладали лучшей стойкостью, чем образцы с $A_k = -3 \text{ } ^\circ\text{C}$ (меньшие массовые потери). Отмечено, что оба вида образцов состояли из матрицы NiTi и включений $Ni_{14}Ti_{11}$, содержание которых было выше в образцах с $A_k = 21 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Поверхность нитинола (50,8 ат.% Ti) также была подвергнута имплантации ионов азота: при напряжении 20, 30 и 40 кВ в течении 4 ч (образцы 1, 2 и 3, соответственно) [28]. Образцы погружали в раствор, имитирующий плазму крови (табл. 1), с pH = 7,42 на 5 недель при 37 °С или выдерживали в среде остеобластов (клетки, образующие костные ткани) с эмбриональной бычьей сывороткой, пенициллином, стрептомицином и глутамином в атмосфере 5% CO₂ и 95% воздуха в течение 8 дней при 37 °С, куда помещали и необработанные (контрольные, 4) образцы нитинола. Согласно рентгеновским данным на поверхности образцов 4 доминировали O, Ni и Ti, образцов 1, 2 и 3 — O, N и Ti. Толщина естественного оксидного слоя у образцов 4 составляла 5 нм, в образцах 1–3 высокая концентрация O наблюдалась на самой поверхности и постепенно уменьшалась до глубины около 25 нм; толщина азотного слоя составляла 50, 80 и 100 нм в случае напряжения 20, 30 и 40 кВ, соответственно. При этом наиболее гладкой поверхностью обладали образцы, полученные при 20 кВ, а после большего напряжения на поверхности появлялись мелкие конусообразные неровности; царапины после шлифовки были замаскированы на всех обработанных образцах — ионный поток влиял на топографию поверхности. Было отмечено, что напряжение 20 кВ не меняло Ак, исходно равную 14 °С, тогда как после 30 и 40 кВ она составляла около 37 и 50 °С, соответственно, то есть тепло, производимое в течение ионной имплантации равносильно выделяемому в результате целенаправленной термической обработки, и в условиях человеческого тела наилучшими механическими характеристиками обладает образец 2.

Концентрация ионов никеля в растворе, имитирующем плазму крови, через 5 недель составила около 880, 760, 60 и 85 мкг/л в случае образцов 4, 1, 2 и 3, соответственно. Коррозия проходила наиболее интенсивно в течение первых 2-х дней, затем замедлялась, и выход никеля снижался до постоянного уровня, что не влияло на жизнедеятельность клеток. Азот-модифицированная поверхность не проявляла цитотоксичности. Наилучшая клеточная пролиферация за все время наблюдалась в случае образцов 2 и 3, причем отмечается, что усилению клеточной адгезии, что благоприятно для ортопедических имплантатов, способствовала большая шероховатость. Был сделан вывод, что, оптимальные свойства материала могут быть достигнуты ионной имплантацией при 30 кВ.

В [29 – 42] приведены данные о повышении коррозионной стойкости нитинола путем ионной имплантации C, Ti, Hf, Cl, C₂H₂, H₂O и др.

Еще один метод модификации поверхности — *in-situ* азотирование, проводимое непосредственно в процессе получения материала [43]. Методом прессовки под давлением 200 МПа и спекания порошковой смеси Ti – Ni – NH₄HCO₃ при 5 МПа и 1050 °С в течение 3 ч был получен пористый нитинол (50,8 ат. % Ni). Пористые сплавы NiTi без *in-situ* азотирования были также подготовлены для сравнения. Коррозионное поведение было изучено в моделируемой физиологической жидкости (SBF, табл. 1) при 37 °С. Для *in vitro* биологических испытаний культивировали среду стромальных клеток костного мозга крыс с добавлением эмбриональной бычьей сыворотки, стрептомицина, пенициллина во влажной атмосфере 95% воздуха и 5% CO₂ при 37 °С, в которую на 8-й день были помещены образцы нитинола без или с *in-situ* азотированием. Также образцы были имплантированы на 20 недель в бедренную кость белым кроликам. В результате деланы выводы: 1) метод *in-situ* азотирования позволил образовать слой TiN на поверхности и в стенках открытых и закрытых пор; 2) пористость и размер пор была больше, а возможность соединения пор лучше в азотируемых образцах; 3) также у азотируемых пористых NiTi сплавов наблюдали намного лучшую коррозионную стойкость и значительное увеличение адгезии клеток к поверхности материала; 4) *in-situ* азотируемые пористые NiTi сплавы обладали очень хорошей способностью к стимулированию роста кости, то есть пористые NiTi сплавы, подготовленные *in-situ* азотированием, показали превосходную биологическую совместимость.

В настоящее время разрабатывается множество методов увеличения коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола путем создания покрытий или модифицированных поверхностных слоев, отмечаются положительные результаты при лабораторных испытаниях материала.

Заключение

Методы, влияющие на коррозионную стойкость нитинола (не только положительно) можно условно поделить на четыре основные группы: изменение структуры при производстве, улучшение существующей поверхности, объемная термическая обработка и создание новой поверхности. Следует отметить, что в разных работах исследуют сплавы нитинола, отличающиеся по химическому и фазовому составу и структуре, а в пределах одного метода разные авторы используют совершенно разные среды и условия, что осложняет выявление однозначного влияния какой-либо обработки.

К положительным относят механическую, электро- или химическую пассивирующую обработку, ионную имплантацию, нанесение покрытий и поверхностных слоев и др. Наилучшим образом на коррозионную стойкость, судя по рассмотренным работам, влияют электрополировка, химическая пассивация и ионная имплантация, способствующие образованию тонких и однородных поверхностных слоев, крепко связанных с объемом и подобных ему по механическим характеристикам, но препятствующие выходу ионов никеля в окружающую среду.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 13-03-12218, программы президиума РАН П-5 и программы ОХМ РАН ОХ-2.

Литература

1. Shabalovskaya S.A. On the nature of the biocompatibility and medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 1996, v. 6, p. 267 – 289.
2. Günter W.O., Hodorenko V.N., Yasenchuk Yu.F. Chekalkin T.L. Titanium nikelid. Medical material of new generation. Tomsk: MITs publishing house, 2006, 296 p.
3. Zabolotny V.T., Belousov O.K., Paly N.A. Goncharenko B.A. Armaderova E.A. Sevostyanov M.A. Materials research aspects of receiving, processing and properties никелида the titan for application in endovascular surgery. *Metals*, 2011, no. 3, p. 47 – 59.
4. Günter W.E., Itin V.I., Monasevich L.A. et al. Shape memory effects and their application in medicine. *Novosibirsk: Science. Sib. Dep.*, 1992, 742 p.
5. Bose A., Hartmann M., Henkes H. A novel, self-expanding nitinol stent in medically refractory intracranial atherosclerotic stenosis: Wingspan Study. *Stroke*, 2007, v. 38, p. 1531 – 1537.
6. Scherbakov A.I., Kasatkina I.V., Zalavutdinov R.H. Resistance of an “memory” alloy TiNi to selective corrosion. *Corrosion: materials and protection*, 2007, no. 12, p. 14 – 16.
7. Trepanier C., Venugopalan R., Messer R., Zimmerman J., Pelton A.R. Effect of passivation treatments on nickel release from Nitinol. *Society for Biomaterials: 6th World Biomaterials Congress Transactions (Honolulu, May 15 – 20 2000)*. Minneapolis: Society for Biomaterials, 2000, p. 1043.
8. Wever D.J., Veldhuizen A.G., de Vries J., Busscher H.J., Uges D.R.A., van Horn J.R. Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy. *Biomaterials*, 1998, v. 19, p. 761 – 769.
9. Trepanier C., Tabrizian M., Yahia L.H., Bilodeau L., Piron D.L. Effect of modification of oxide layer on NiTi stent corrosion resistance. *Journal of biomedical materials research*, 1998, v. 43, p. 433 – 440.
10. Trepanier C., Tabrizian M., Yahia L.H., Bilodeau L., Piron D.L. Improvement of the corrosion resistance of NiTi stents by surface treatments. *The Materials Research Society symposium proceedings*, 1997, v. 459, p. 363 – 368.
11. Trepanier C., Fino J., Zhu L., Pelton A.R. Corrosion resistance of oxidized Nitinol. *SMST-2003: proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies (Monterey, CA; 5-8 may 2003)*. California: SMST Society Inc., 2004, p. 267 – 276.
12. Cisse O., Savagodo O., Wu M., Yahia L. Effect of surface treatment of NiTi alloy on its corrosion behavior in Hank's solution. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, no. 61, p. 339 – 345.
13. Firstov G.S., Vitchev R.G., Kumar H., Blanpain B., Van Humbeeck J. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. *Biomaterials*, 2002, no. 23, p. 4863 – 4871.
14. Zhu L., Trepanier C., Fino J., Pelton A.R. Oxidation of nitinol and its effect on corrosion resistance. *ASM Materials & Processes for Medical Device Conference (Anaheim, 8 – 10 September 2003)*. Materials Park, Cleveland: ASM International, 2004, p. 156 – 161.
15. Shabalovskaya S.A., Anderegg J., Wataha J., Adler P., Cunnick J. Effects of nitinol surface treatments and ethylene oxide sterilization on human lymphocyte proliferation. *Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (Kurhaus Baden-Baden, October 3 – 7, 2004)*. California: SMST Society, Inc., 2005, p. 367 – 375.
16. Michiardi A., Aparicio C., Planell J.A., Gil F.J. New oxidation treatment of NiTi shape memory alloys to obtain Ni-free surfaces and to improve biocompatibility. *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, 2006, v. 77 B, p. 249 – 256.
17. Shabalovskaya S.A., Anderegg J.W. Surface spectroscopic characterization of TiNi nearly equiatomic shape memory alloys for implants. *Journal of Vacuum Science & Technology Part A*, 1995, v. 13A, p. 2624 – 2632.
18. Ryhanen J., Kallioinen M., Tuukkanen J., Lehenkari P., Junila J., Niemela K.E., Sandvik P., Serlo W. Bone modelling and cell-material interface response induced by nickel-titanium shape memory alloy after periosteal implantation. *Biomaterials*, 1999, no. 20, p. 1309 – 1317.
19. Berger-Gorbet M., Broxup B., Rivard C., Yahia L.H. Biocompatibility testing of NiTi screws using immunohistochemistry on sections containing metallic implants. *Journal of biomedical materials research*, 1996, no. 32 (2), p. 243 – 248.
20. Trepanier C., Leung T.K., Tabrizian M., Yahia H., Bienvenu J.G., Tanguay J.F., Piron D.L., Bilodeau L. Preliminary investigation of the effects of surface treatments on biological response to shape memory NiTi stents. *Journal of biomedical materials research Part B*, 1999, v. 48 B, p. 165 – 171.
21. Shabalovskaya S.A., Rondelli G., Anderegg J., et al. Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: effects of chemical etching and electropolishing. *Journal of biomedical materials research Part B*, 2004, v. 69 B, no. 2, p. 223 – 231.
22. Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Pichugin V.F., Paytsh T., Epple M. Influence of RF magnetron calcium phosphate

- coating on the release of nickel from NiTi substrates in aqueous solutions. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, 2009, v. 315, no. 2, p. 142 – 146.
23. Shabalovskaya S.A., Anderegg J., Van Humbeeck J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications. Acta Biomaterialia, 2008, v. 4, no. 3, p. 447 – 467.
 24. Choi J., Bogdanski D., Küller M., Esenwein S.A., Müller D., Muhr G., Epple M. Calcium phosphate coating of nickel–titanium shape-memory alloys. Coating procedure and adherence of leukocytes and platelets. Biomaterials, 2003, v. 24, issue 21, p. 3689 – 3696.
 25. Psakhie S.G., Lotkov A.I., Meisner L.L., Meisner S.N., Ilyin A.P., Abramov P.V., Korshunov A.V., Sergeev V.P., Sungatulin A.R. Effect of the silicon ions modification of the surface layers of NiTi on the corrosion resistance in artificial biological media. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, 2012, v. 321, no. 3, p. 21 – 27.
 26. Meisner L.L., Nikonova I.V., Kotenko M.V., Snezhko V.V., Mamytova A.B., Tyunin D.S. Experimental study of the biocompatibility of dental implants NiTi with modified surface. Bulletin of the NGU. Series: Biology, Clinical Medicine. 2009, v. 7, iss. 3, p. 110 – 115.
 27. Tan L., Dodd R.A., Crone W.C. Corrosion and wear-corrosion behavior of NiTi modified by plasma source ion implantation. Biomaterials, 2003, v. 24, p. 3931 – 3939.
 28. Liu X.M., Wu S.L., Chan Y.L., Chu P.K., Chung C.Y., Chu C.L., Yeung K.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C., Luk K.D.K. Surface characteristics, biocompatibility, and mechanical properties of nickel-titanium plasma-implanted with nitrogen at different implantation voltages. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2007, v. 82 A, p. 469 – 478.
 29. Tan L., Crone W.C. Surface characterization of Ni – Ti modified by plasma source ion implantation. Acta Materialia, 2002, no. 50, p. 4449 – 4460.
 30. Poon R.W.Y., Yeung K.W.K., Liu X.Y., Chu P.K., Chung C.Y., Lu W.W., Cheung K.M.C., Chan D. Carbon plasma immersion ion implantation of nickel-titanium shape memory alloys. Biomaterials, 2005, v. 26, p. 2265 – 2272.
 31. Meisner L.L., Lotkov A.I., Meisner S.N., Matveyeva V.A., Artem'eva L.V., Matveyev A.L. Effect of silicon, titanium, and zirconium ion implantation on NiTi biocompatibility. Advances in Materials Science and Engineering, 2012, v. 2012. Article ID 706094, 16 pages (<http://www.hindawi.com/journals/amse/2012/706094/>)
 32. Zhao T., Li Y., Zhao X., et al. Ni ion release, osteoblast-material interactions, and hemocompatibility of hafnium-implanted NiTi alloy. Journal of biomedical materials research Part B, 2012, v. 100 B, no. 3, p. 646 – 659.
 33. Levintant-Zayonts N., Kucharski S. Surface characterization and wear behavior of ion implanted NiTi shape memory alloy. Vacuum, 2009, v. 83, p. S220 – S223.
 34. Yankov R.A., Shevchenko N., Rogozin A., Maitz M.F., Richter E., Möller W., Donchev A., Schütze M. Reactive plasma immersion ion implantation for surface passivation. Surface & Coatings Technology, 2007, v. 201, p. 6752 – 6758.
 35. Yeung K.W.K., Poon R.W.Y., Liu X.Y., Ho J.P.Y., Chung C.Y., Chu P.K., Lu W.W., Chan D., Cheung K.M.C. Investigation of nickel suppression and cytocompatibility of surface-treated nickel-titanium shape memory alloys by using plasma immersion ion implantation. Journal of biomedical materials research, 2005, v. 72 A, p. 238 – 245.
 36. Yeung K.W.K., Poon R.W.Y., Liu X.Y., Ho J.P.Y., Chung C.Y., Chu P.K., Lu W.W., Chan D., Cheung K.M.C. Corrosion resistance, surface mechanical properties, and cytocompatibility of plasma immersion ion implantation-treated nickel-titanium shape memory alloys. Journal of biomedical materials research, 2005, v. 75 A, p. 256 – 267.
 37. Wu S.L., Chu P.K., Liu X.M., Chung C.Y., Ho J.P.Y., Chu C.L., Tjong S.C., Yeung K.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C., Luk K.D.K. Surface characteristics, mechanical properties, and cytocompatibility of oxygen plasma-implanted porous nickel titanium shape memory alloy. Journal of biomedical materials research, 2005, v. 79 A, p. 139 – 146.
 38. Liu X.M., Wu S.L., Chu P.K., Chung C.Y., Chu C.L., Yeung K.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C., Luk K.D.K. Effects of water plasma immersion ion implantation on surface electrochemical behavior of NiTi shape memory alloys in simulated body fluids. Applied Surface Science, 2007, v. 253, p. 3154 – 3159.
 39. Yeung K.W.K., Poon R.W.Y., Liu X.M., Chu P.K., Chung C.Y., Liu X.Y., Chan S., Lu W.W., Chan D., Luk K.D.K., Cheung K.M.C. Nitrogen plasma-implanted nickel titanium alloys for orthopedic use. Surface & Coatings Technology, 2007, v. 201, p. 5607 – 5612.
 40. Cheng Y., Zheng Y. F. A Study of ZrN/Zr Coatings deposited on NiTi alloy by PIIID technique. IEEE Transactions on plasma science, 2006, v. 34, no. 4, p. 1105 – 1108.
 41. Cheng Y., Zheng Y. F. Surface characterization and electrochemical studies of biomedical NiTi alloy coated with TiN by PIIID. Materials Science and Engineering, 2006, v. A 438 – 440, p. 1146 – 1149.
 42. Cheng Y., Zheng Y. F. Characterization of TiN, TiC and TiCN coatings on Ti – 50.6 at.% Ni alloy deposited by PIII and deposition technique. Surface & Coatings Technology, 2007, v. 201, p. 4909 – 4912.
 43. Li H., Yuan B., Gao Y., Chung C.Y., Zhu M. Remarkable biocompatibility enhancement of porous NiTi alloys by a new surface modification approach: In-situ nitriding and in vitro and in vivo evaluation. Journal of biomedical materials research, 2011, v. 99 A, iss. 4, p. 544 – 553.

References

1. Shabalovskaya S.A. On the nature of the biocompatibility and medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys. Bio–Medical Materials and Engineering, 1996, vol. 6, pp. 267 – 289.
2. Günter W.O., Hodorenko V.N., Yasenchuk Yu.F., Chekalkin T.L. Nikelid titana. Meditsinsky material novogo pokoleniya [Titanium nikelid. Medical material of new generation]. Tomsk, Russia, MITs Publ., 2006, 296 p.

3. Zabolotny V.T., Belousov O.K., Paly N.A., Goncharenko B.A., Armaderova E.A., Sevostyanov M.A. Materialovedcheskiye aspekty polucheniya, obrabotki i svoystv nikelida titana dlya primeneniya v endovaskulyarnoy khirurgii [Materials research aspects of receiving, processing and properties of titanium nickelid for application in endovascular surgery]. *Metals — Russian metallurgy*, 2011, no. 3, pp. 47 – 59.
4. Günter W.E., Itin V. I., Monasevich L.A. et al. *Effekty pamyati formy i ikh primeneniye v meditsine* [Shape memory effects and their application in medicine]. Novosibirsk, Russia: Science Sib. Dep. Publ., 1992, 742 p.
5. Bose A., Hartmann M., Henkes H. A Novel, Self-Expanding Nitinol Stent in Medically Refractory Intracranial Atherosclerotic Stenosis: Wingspan Study. *Stroke*, 2007, vol. 38, pp. 1531 – 1537.
6. Scherbakov A.I., Kasatkina I.V., Zalavutdinov R.H. Ustoychivost splava “pamyati” TiNi k selektivnoy korrozii [Resistance of an “memory” alloy TiNi to selective corrosion]. *Korroziya: materialy i zashchita — Corrosion: materials and protection*, 2007, no. 12, pp. 14 – 16.
7. Trepanier C., Venugopalan R., Messer R., Zimmerman J., Pelton A.R. Effect of passivation treatments on nickel release from Nitinol. Society for Biomaterials: 6th World Biomaterials Congress Transactions (Honolulu, May 15 – 20, 2000). Minneapolis: Society for Biomaterials, 2000, 1043 p.
8. Wever D.J., Veldhuizen A.G., de Vries J., Busscher H.J., Uges D.R.A., van Horn J.R. Electrochemical and surface characterization of a nickel–titanium alloy. *Biomaterials*, 1998, vol. 19, pp. 761 – 769.
9. Trepanier C., Tabrizian M., Yahia L.H., Bilodeau L., Piron D.L. Effect of modification of oxide layer on NiTi stent corrosion resistance. *Journal of biomedical materials research*, 1998, vol. 43, pp. 433 – 440.
10. Trepanier C., Tabrizian M., Yahia L.H., Bilodeau L., Piron D.L. Improvement of the corrosion resistance of NiTi stents by surface treatments. *The Materials Research Society symposium proceedings*, 1997, vol. 459, pp. 363 – 368.
11. Trepanier C., Fino J., Zhu L., Pelton A.R. Corrosion resistance of oxidized Nitinol. SMST-2003: proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies (Monterey, CA; 5–8 may 2003). California: SMST Society Inc., 2004, pp. 267 – 276.
12. Cisse O., Savagodo O., Wu M., Yahia L. Effect of surface treatment of NiTi alloy on its corrosion behavior in Hank’s solution. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, no. 61, pp. 339 – 345.
13. Firstov G.S., Vitchev R.G., Kumar H., Blanpain B., Van Humbeeck J. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. *Biomaterials*, 2002, v. 23, pp. 4863 – 4871.
14. Zhu L., Trepanier C., Fino J., Pelton A.R. Oxidation of nitinol and its effect on corrosion resistance. ASM Materials & Processes for Medical Device Conference (Anaheim, 8 – 10 September 2003). Materials Park, Cleveland: ASM International, 2004, pp. 156 – 161.
15. Shabalovskaya S.A., Anderegg J., Wataha J., Adler P., Cunnick J. Effects of Nitinol Surface Treatments and Ethylene Oxide Sterilization on Human Lymphocyte Proliferation. Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (Kurhaus Baden-Baden, October 3 – 7, 2004). California: SMST Society, Inc., 2005, pp. 367 – 375.
16. Michiardi A., Aparicio C., Planell J.A., Gil F.J. New oxidation treatment of NiTi shape memory alloys to obtain Ni-free surfaces and to improve biocompatibility. *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, 2006, vol. 77 B, pp. 249 – 256.
17. Shabalovskaya S.A., Anderegg J.W. Surface spectroscopic characterization of TiNi nearly equiatomic shape memory alloys for implants. *Journal of Vacuum Science & Technology Part A*, 1995, vol. 13 A, pp. 2624 – 2632.
18. Ryhanen J., Kallioinen M., Tuukkanen J., Lehenkari P., Junila J., Niemela K.E., Sandvik P., Serlo W. Bone modelling and cell-material interface response induced by nickel-titanium shape memory alloy after periosteal implantation. *Biomaterials*, 1999, no. 20, pp. 1309 – 1317.
19. Berger-Gorbet M., Broxup B., Rivard C., Yahia L.H. Biocompatibility testing of NiTi screws using immunohistochemistry on sections containing metallic implants. *Journal of biomedical materials research*, 1996, no. 32 (2), pp. 243 – 248.
20. Trepanier C., Leung T.K., Tabrizian M., Yahia H., Bienvenu J.G., Tanguay J.F., Piron D.L., Bilodeau L. Preliminary investigation of the effects of surface treatments on biological response to shape memory NiTi stents. *Journal of biomedical materials research Part B*, 1999, vol. 48B, pp. 165 – 171.
21. Shabalovskaya S.A., Rondelli G., Anderegg J., et al. Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: effects of chemical etching and electropolishing. *Journal of biomedical materials research Part B*, 2004, vol. 69B, no. 2, pp. 223 – 231.
22. Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Pichugin V.F., Paytsh T., Epple M. Vliyaniye VCh-magnetronnogo kaltsyfosfatnogo pokrytiya na vykhod nikelya iz podlozhek NiTi v vodnye rastvory [Influence of RF magnetron calcium phosphate coating on nickel release from NiTi substrates in aqueous solutions]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta — Bulletin of Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 315, no. 2, pp. 142 – 146.
23. Shabalovskaya S.A., Anderegg J., Van Humbeeck J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications. *Acta Biomaterialia*, 2008, vol. 4, no. 3, pp. 447 – 467.
24. Choi J., Bogdanski D., Köller M., Esenwein S.A., Müller D., Muhr G., Epple M. Calcium phosphate coating of nickel–titanium shape-memory alloys. Coating procedure and adherence of leukocytes and platelets. *Biomaterials*, 2003, vol. 24, iss. 21, pp. 3689 – 3696.
25. Psakhie S.G., Lotkov A.I., Meisner L.L., Meisner S.N., Ilyin A.P., Abramov P.V., Korshunov A.V., Sergeev V.P., Sungatulin A.R. Effect of the silicon ions modification of the surface layers of NiTi on the corrosion resistance in

- artificial biological media. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta — Bulletin of Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 21 – 27.
26. Meisner L.L., Nikonova I.V., Kotenko M.V., Snezhko V.V., Mamytova A.B., Tyunin D.S. Eksperimentalnoye izucheniye biosovmestimosti dentalnykh implantatov iz nikelida titana s modifitsirovannoy poverkhnostyu [Experimental study of biocompatibility of dental NiTi implants with modified surface]. *Vestnik Novosibirskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: Biologiya, Klinicheskaya Meditsina — Bulletin of the Novosibirsk State Univ., Series: Biology, Clinical Medicine*, 2009, vol. 7, iss. 3, pp. 110 – 115.
 27. Tan L., Dodd R.A., Crone W.C. Corrosion and wear-corrosion behavior of NiTi modified by plasma source ion implantation. *Biomaterials*, 2003, no. 24, pp. 3931 – 3939.
 28. Liu X.M., Wu S.L., Chan Y.L., Chu P.K., Chung C.Y., Chu C.L., Yeung K.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C., Luk K.D.K. Surface characteristics, biocompatibility, and mechanical properties of nickel-titanium plasma-implanted with nitrogen at different implantation voltages. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007, vol. 82 A, pp. 469 – 478.
 29. Tan L., Crone W.C. Surface characterization of Ni – Ti modified by plasma source ion implantation. *Acta Materialia*, 2002, no. 50, pp. 4449 – 4460.
 30. Poon R.W.Y., Yeung K.W.K., Liu X.Y., Chu P.K., Chung C.Y., Lu W.W., Cheung K.M.C., Chan D. Carbon plasma immersion ion implantation of nickel-titanium shape memory alloys. *Biomaterials*, 2005, v. 26, pp. 2265 – 2272.
 31. Meisner L.L., Lotkov A.I., Meisner S.N., Matveyeva V.A., Artem'eva L.V., Matveyev A.L. Effect of silicon, titanium, and zirconium ion implantation on NiTi biocompatibility. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, vol. 2012, Article ID 706094, 16 pages (<http://www.hindawi.com/journals/amse/2012/706094/>).
 32. Zhao T., Li Y., Zhao X., et al. Ni ion release, osteoblast-material interactions, and hemocompatibility of hafnium-implanted NiTi alloy. *Journal of biomedical materials research Part B*, 2012, vol. 100B, no. 3, pp. 646 – 659.
 33. Levintant-Zayonts N., Kucharski S. Surface characterization and wear behavior of ion implanted NiTi shape memory alloy. *Vacuum*, 2009, no. 83, pp. S220 – S223.
 34. Yankov R.A., Shevchenko N., Rogozin A., Maitz M.F., Richter E., Möller W., Donchev A., Schütze M. Reactive plasma immersion ion implantation for surface passivation. *Surface & Coatings Technology*, 2007, vol. 201, pp. 6752 – 6758.
 35. Yeung K.W.K., Poon R.W.Y., Liu X.Y., Ho J.P.Y., Chung C.Y., Chu P.K., Lu W.W., Chan D., Cheung K.M.C. Investigation of nickel suppression and cytocompatibility of surface-treated nickel-titanium shape memory alloys by using plasma immersion ion implantation. *Journal of biomedical materials research*, 2005, no. 72 A, pp. 238 – 245.
 36. Yeung K.W.K., Poon R.W.Y., Liu X.Y., Ho J.P.Y., Chung C.Y., Chu P.K., Lu W.W., Chan D., Cheung K.M.C. Corrosion resistance, surface mechanical properties, and cytocompatibility of plasma immersion ion implantation-treated nickel-titanium shape memory alloys. *Journal of biomedical materials research*, 2005, no. 75A, pp. 256 – 267.
 37. Wu S.L., Chu P.K., Liu X.M., Chung C.Y., Ho J.P.Y., Chu C.L., Tjong S.C., Yeung K.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C., Luk K.D.K. Surface characteristics, mechanical properties, and cytocompatibility of oxygen plasma-implanted porous nickel titanium shape memory alloy. *Journal of biomedical materials research*, 2005, no. 79 A, pp. 139 – 146.
 38. Liu X.M., Wu S.L., Chu P.K., Chung C.Y., Chu C.L., Yeung K.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C., Luk K.D.K. Effects of water plasma immersion ion implantation on surface electrochemical behavior of NiTi shape memory alloys in simulated body fluids. *Applied Surface Science*, 2007, v. 253, pp. 3154 – 3159.
 39. Yeung K.W.K., Poon R.W.Y., Liu X.M., Chu P.K., Chung C.Y., Liu X.Y., Chan S., Lu W.W., Chan D., Luk K.D.K., Cheung K.M.C. Nitrogen plasma-implanted nickel titanium alloys for orthopedic use. *Surface & Coatings Technology*, 2007, v. 201, pp. 5607 – 5612.
 40. Cheng Y., Zheng Y. F. A Study of ZrN/Zr Coatings Deposited on NiTi Alloy by PIIID Technique. *IEEE Transactions on plasma science*, 2006, vol. 34, no. 4, pp. 1105 – 1108.
 41. Cheng Y., Zheng Y. F. Surface characterization and electrochemical studies of biomedical NiTi alloy coated with TiN by PIIID. *Materials Science and Engineering*, 2006, no. A 438 – 440, pp. 1146 – 1149.
 42. Cheng Y., Zheng Y. F. Characterization of TiN, TiC and TiCN coatings on Ti – 50.6 at.% Ni alloy deposited by PIII and deposition technique. *Surface & Coatings Technology*, 2007, no. 201, pp. 4909 – 4912.
 43. Li H., Yuan B., Gao Y., Chung C.Y., Zhu M. Remarkable biocompatibility enhancement of porous NiTi alloys by a new surface modification approach: In-situ nitriding and in vitro and in vivo evaluation. *Journal of biomedical materials research*, 2011, vol. 99A, iss. 4, pp. 544 – 553.

Статья поступила в редакцию 12.02.2014 г.

Насакина Елена Олеговна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), младший научный сотрудник, специалист в области наноматериалов, ионно-вакуумных и химических технологий. E-mail: nasakina@mail.ru.

Севостьянов Михаил Анатольевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, младший научный сотрудник, специалист в области композиционных и металлических материалов, биомедицинских материалов и модификации поверхности. E-mail: stakr@mail.ru.

Гончаренко Борис Андреевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), старший научный сотрудник, специалист в области композиционных и металлических материалов, биомедицинских материалов и материаловедения.

Леонова Юлия Олеговна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), инженер-исследователь, специалист в области материаловедения. E-mail: bastka.imet@list.ru.

Колмаков Алексей Георгиевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), доктор технических наук, заместитель директора института, заведующий лабораторией, специалист в области композиционных материалов, модификации поверхности, нанотехнологий, синергетики. E-mail: kolmakov@imet.ac.ru.

Заболотный Владимир Тихонович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), доктор физико-математических наук, заместитель директора института, заведующий лабораторией, специалист в области физики конденсированного состояния, композиционных материалов, модификации поверхности, воздействия интенсивных потоков энергии на материалы.

Methods of research and improvement of corrosion resistance of medical shape-memory NiTi alloy. Ways of nitinol corrosion resistance changes

**E. O. Nasakina, M. A. Sevostyanov, B. A. Goncharenko, Yu. O. Leonova,
A. G. Kolmakov, V. T. Zabolotny**

Ways of increase of corrosion resistance of NiTi due to improvement of natural or creations of new protective surfaces — mechanical treatment, electro- or chemical passivation, ionic implantation, creation of coverings and surface layers, etc. — are considered. The special attention is paid to existence at the initial stage or during the long period of time of release of nickel ions, toxic for a live organism, or of negative influence on cells and tissues of a contacting surface of a material.

Keywords: nitinol, biomedical materials, corrosion resistance, shape memory effect, superelasticity.

Nasakina Elena — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow), researcher.
E-mail: nacakina@mail.ru

Sevostyanov Mikhail — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow),
PhD, researcher, E-mail: cmakp@mail.ru

Goncharenko Boris — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow),
senior research associate

Leonova Yulia — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow), engineer.
E-mail: bastka.imet@list.ru

Kolmakov Aleksey — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow), DrSci
(Eng), deputy director, head of the laboratory. E-mail: kolmakov@imet.ac.ru

Zabolotny Vladimir — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (Moscow),
DrSci (Phys.Math.), deputy director, head of the laboratory.