



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XVII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 21 – 24 апреля 2020 г.

Том 1. Физика

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Abstracts
XVII International Conference of Students
and Young Scientists

RUSSIA, TOMSK, April 21 – 24, 2020

Volume 1. Physics

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОКРЫТИЯ ПРИ ОТЖИГЕ ТРЕХСЛОЙНОГО
ЛАМИНАТА Ti-Ni-Ti НА ВОЗДУХЕ**

К.М. Дубовиков, Г.А. Байгонакова, А.А. Шишелова

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Е.С. Марченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: kirill_dubovikov@mail.ru

**FEATURES OF COATING CRYSTALLIZATION AT ANNEALING OF THREE-LAYER Ti-Ni-Ti
LAMINATE IN THE AIR**

K.M. Dubovikov, G.A. Baigonakova, A.A. Shishelova

Scientific Supervisor: PhD E.S. Marchenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: kirill_dubovikov@mail.ru

Abstract. The gradient coating synthesized on a TiNi substrate by magnetron sputtering a three-layer Ti-Ni-Ti laminate and annealing in air at 950 °C was studied by XRD, SEM, TEM, and AFM methods. The thickness of the sputtered layers was chosen equal to 0.5–1 μm to study the composition and structure of the crystalline phases of the gradient coating. This thickness was sufficient for SEM and TEM studies and admissible large for XRD studies of phase composition. SEM and TEM techniques were used to determine the depth and patterns of grains occurrence of titanium carbonitrides. TEM and XRD techniques revealed that reactive synthesis of the coating is followed by transformation of the external amorphous layer of deposited titanium into heterogeneous crystalline titanium oxides. Crystallization of the oxide phase causes an increase in the volume of the external layer and intergranular cracking of the surface. AFM method showed an island microrelief of the external titanium layer formed during synthesis.

Введение. Сплавы на основе TiNi широко используются во многих областях медицины из-за свойств сверхэластичности, эффекта памяти формы и биосовместимости [1]. Среди, используемых сплавов, можно выделить пористый TiNi, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), благодаря его высокой коррозионной стойкости, которую придают ему градиентные, нанокристаллические слои оксикарбонитридов, возникающие в процессе синтеза [2]. Однако исследование структурно-фазового состава и коррозионной стойкости пористых материалов затруднено из-за их сложного рельефа. Поэтому методом СВС было сделано модельное покрытие на плоской подложке TiNi.

Для качественной защиты изготавливаемых продуктов от коррозионного и термического влияния синтезируют интерметаллидные покрытия, на которые заранее были нанесены плазменным напылением многослойные реакционные компоненты [3].

Цель исследования – исследовать градиентное покрытие на плоской подложке никелида титана, полученное реакционным синтезом напыленного ламината Ti-Ni-Ti в воздушной среде.

Экспериментальная часть. Для исследования интерметаллического покрытия на плоскую подложку TiNi в магнетроне последовательно напылили трехслойный ламинат Ti–Ni–Ti, который затем нагрели на воздухе.

В качестве подложки был использован сплав на основе TiNi марки ТН-10. Образцы размерами 10×10 мм вырезали из слитков, предварительно прокатанных в полосы. Поверхность образцов была отшлифована и протравлена ионным пучком аргоновой плазмы в вакууме 5–10 Па. Титановые и никелевые мишени использовали при магнетронном напылении аморфных слоев Ti–Ni–Ti толщиной 0.5–1.0 мкм в аргоне (рис. 1, а). Образец с нанесенным ламинатом поместили в трубчатую печь для нагрева при температуре 950 °С в течении 60 с, чтобы получить реакционный синтез покрытия.

Для последующих исследований на просвечивающем микроскопе JEOL JEM-2100F на приборе Quanta 3D 200i вырезали ламель толщиной 60–80 нм для контроля структуры и толщины нанесенных слоев. Предварительно поверхность образца защитили слоем Pt (рис. 1, а). Еще одну ламель вырезали из поверхностной части образца с помощью прибора ионной резки и полировки EM-09100IS Ion Slicer, чтобы исследовать синтезированное покрытие. Вырезанную ламель изучили в режиме STEM на микроскопе JEOL JEM-2100F в «Наноцентре» ТПУ. В геометрии скользящего пучка под углом падения 3° на дифрактометре XRD-6000 в излучении CuKα исследовали структурно–фазовый состав поверхности. Для расшифровки рентгенограммы использовали программу полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Цитотоксичность синтезированного покрытия оценивали количественным показателем жизнеспособности клеточных культур с помощью МТТ-теста.

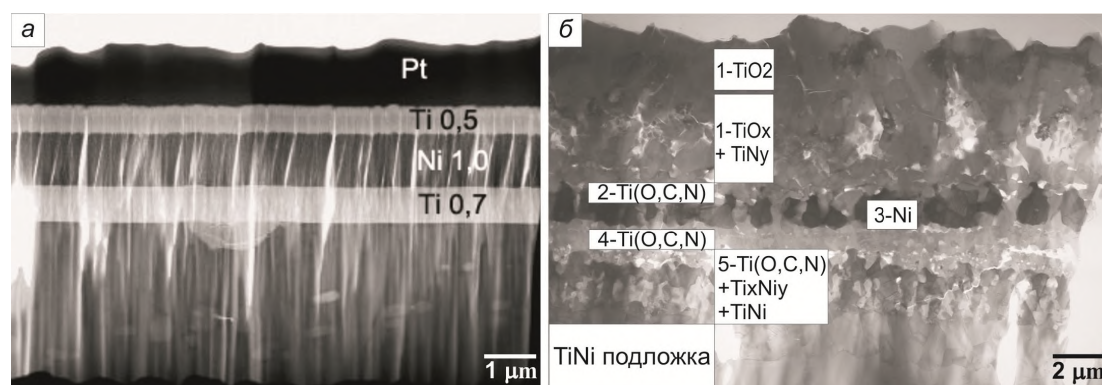


Рис. 1. ПЭМ-изображение напыленного в аргоне ламината Ti–Ni–Ti на подложку TiNi (а) и покрытие, образовавшееся в результате синтеза (б)

Результаты. Градиентное покрытие на TiNi подложке создавали в два шага. На первом шаге были нанесены три аморфных слоя ламината Ti–Ni–Ti толщиной 0,5–1,0–0,7 мкм, соответственно (рис. 1, а). Выбор толщин обусловлен тем, чтобы синтезированные кристаллические фазы были видны в толстых слоях.

Во втором шаге, чтобы получить градиентное кристаллическое покрытие реакционной диффузией напыленных слоев, образец нагрели до 950 °С (рис. 1, б). Из-за наличия примесей внедрения в воздухе на межфазных границах нанесенных слоев Ti (1), Ni (3), Ti (5) образовались нанокристаллические, барьерные, оксикарбонитридные слои (2 и 4).

Значительный рост внешнего титанового слоя 1 обуславливается большей интенсивностью взаимодействия Ti и примесей внедрения, из-за чего на внешней поверхности 1 образовались

оксинитридные слои титана. При этом заметного роста титанового слоя 5 не произошло из-за затрудненной диффузии азота, кислорода и углерода внутрь образца.

В отличие от титановых слоев 1 и 5 никелевый слой 3 уменьшился в толщине с 1.0 до 0.7 мкм из-за его кристаллизации в процессе нагрева. После синтеза никелевый слой состоит из кристаллов размером 0.4 мкм, которые имеют блочную структуру, и в пространстве между ними находятся мелкие кристаллы оксикарбидов титана размером 0.2 мкм.

По результатам РСА установлено, что поверхностный окисел титана на глубине до 300 нм состоит из TiO_2 в различных модификациях. В большей степени оксидный слой состоит из диоксида титана в модификации рутила, объемная доля которого достигает 60 %. Данные результаты подтверждаются работами других авторов. Из-за небольших размеров кристаллитов, а также наложения и перекрытия рефлексов TiO_2 образовались широкие дифракционные отражения. Эти результаты коррелируют с рассчитанными размерами ОКР, которые лежат в интервале 50–70 нм для всех найденных фаз.

Другими авторами показано, что оксикарбонитридные слои обладают высокой биосовместимостью [4]. Для оценки биосовместимости образцов на их поверхности, одна из которых содержала покрытие, а другая нет, осадили клетки тромбоцитов, чтобы подсчитать их плотность на этапе пролиферации. Было установлено, что большее количество клеток находилось на оксидированной поверхности, в то время как на контрольной поверхности пролиферация не наступила.

Заключение. В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Методом РСА показано, что поверхностный слой на глубине до 300 нм является полностью кристаллическим и состоит из группы TiO_2 в различных модификациях. Размеры ОКР оксидов составляют 50–70 нм.
2. На границах Ni и Ti образовался нанокристаллическая, оксикарбонитридная прослойка Ti, препятствующая взаимной диффузии Ti и Ni.
3. Из-за наличия слоя Ti (O,C,N), который предотвращает диффузию Ni к поверхности, пролиферация клеток на образце с покрытием оказалась лучше, чем без него.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект N 19-72-10105).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoneyama T. Shape Memory Alloys for Biomedical Applications / Yoneyama T., Miyazaki S. – Woodhead Publishing Limited, 2009. – P. 327.
2. Braz Fernandez F.M. Shape Memory Alloys. Processing, Characterization and Applications. – Portugal: Intech, 2013. – 278 p.
3. Salloum M. Simulation of reactive nanolaminates using reduced models: I. Basic formulation / Salloum M., Knio O.M. – Combustion and Flame. – 2010. – № 2. – P. 288–295.
4. Электрокинетические свойства, растворение in vitro, потенциальная биосовместимость оксидных и оксинитридных пленок титана для сердечно-сосудистых стентов / И.А. Хлусов [и др.] // Бюллетень Сибирской медицины. – 2015. – Т. 14. – № 2. – С. 55–66.