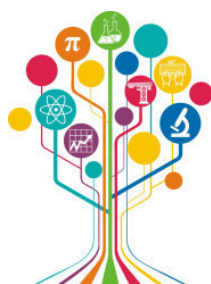


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 1. Физика

Сборник научных трудов

XVIII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

27–30 апреля 2021 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 1. Physics

Abstracts

XVIII International Conference of students, graduate students
and young scientists

April 27–30, 2021



Национальный
исследовательский
**Томский
государственный
университет**



Томск 2021

УДК 538.9

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕЛКИХ
И КРУПНЫХ СВС-TiNi ГРАНУЛ**А.С. Гарин, Е.С. Марченко, Г.А. Байгонакова

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: stik-020@mail.ru

**STRUCTURAL-PHASE FEATURES OF THE SURFACE LAYER OF SMALL
AND LARGE SHS-TiNi GRANULES**A.S. Garin, E.S. Marchenko, G.A. Bajgonakova

Scientific adviser: docent, PhD. E.S. Marchenko

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

E-mail: stik-020@mail.ru

Abstract. *This work presents a study of the composition and structure of SHS-TiNi surface layers obtained under different initial conditions. It was established by the GIXRD method that the effect of reaction gases in small porous SHS-TiNi samples is minimal; therefore, the volume fraction of the surface oxycarbonitride $Ti_4Ni_2O(C, N)$ layer is much lower. In the large-porous samples of SHS-TiNi, the amorphous-nanocrystalline oxycarbonitride phase $Ti_4Ni_2O(C, N)$ is the main phase of the surface layers of large granules with a degree of crystallinity up to 70 %. It was found in large-porous SHS-TiNi samples that the $Ti_4Ni_2O(C, N)$ phase is the main phase of the surface layers of large granules. The presence of glass and cermet phases was found in small porous samples: $NiSi_2$, $NaAlSiO(SO_4)$, SiO_2 , $MgSi_2$, $CaCO_3$.*

Введение. Пористые сплавы никелида титана за счёт хорошей биосовместимости успешно решают задачи в медицине в области замещения поврежденных или утраченных костных тканей. Пористый никелид титана, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-TiNi), кроме реологического подобия с биологическими тканями обладает высокой биохимической стойкостью, которая позволяет ему длительное время функционировать в живом организме.

Ранее обнаружено, что поверхность пористого никелида титана в процессе реакционного синтеза покрывается сплошным наноструктурным слоем интерметаллических оксикарбонитридов и конденсированными газовыми примесями [1, 2]. Плотный слой интерметаллических оксикарбонитридов обладает высокой коррозионной стойкостью и делает возможной интеграцию пористого сплава с биологическими тканями, и благодаря малой толщине не снижает реологических свойств сплава. Изучение состава и структуры поверхностных слоев СВС-TiNi, полученных при разных начальных условиях, является актуальной задачей, так как результаты этих исследований используют при оценке биосовместимости имплантатов, выполненных из данных сплавов. Сравнительный анализ является основным доказательством количественных и качественных изменений фазового состава при укрупнении пористого каркаса.

Материалы и методы. Крупнопористый и мелкопористый пористый никелид титана с изотропной структурой готовили методом СВС в режиме послойного горения при температурах нагрева от (450 – 480) °С из порошков титана марки ПТОМ-2 и никеля марки ПНК ОТ-4. Структурно-фазовый состав поверхности сплавов исследовали методом рентгеновского фазового анализа в геометрии скользящего падения луча (GIXRD) под малыми углами на дифрактометрах Bruker AXS D8 Discover и Shimadzu XRD-6000 с использованием баз данных PDF-4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Метод GIXRD относится к самым надежным и широко распространенным методам исследования атомной структуры сверхтонких пленок и поверхностных эпитаксиальных слоев. Однако трудность доступа к поверхности пор осложняет исследование поверхности пористого каркаса СВС-TiNi стандартными методиками GIXRD и делает дифрактограммы мало информативными. Для облегчения доступа рентгеновского луча к поверхности пористые образцы дезинтегрированы на гранулы (рис. 1). Крупные гранулы получали дезинтеграцией СВС-TiNi с крупными порами, мелкие гранулы – дезинтеграцией СВС-TiNi с мелкими порами.

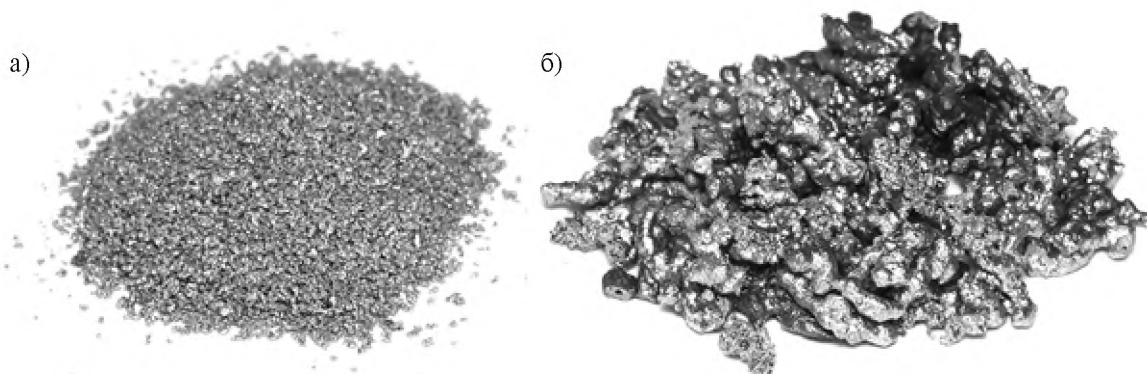


Рис. 1. Дезинтегрированные гранулы мелкопористого (а) и крупнопористого (б) никелида титана

Результаты и обсуждение. Получены дифрактограммы с крупных и мелких гранул СВС-TiNi по стандартной методике GIXRD под углами 0,3 и 1,0 град к поверхности (рис. 2). Установлено, что структурно-фазовый состав поверхности крупных и мелких гранул отличается. Характерной структурной особенностью поверхностных слоев крупных гранул на глубине около 30 и 100 нм является присутствие рентгеноаморфной и кристаллических фаз $Ti_4Ni_2O(C, N)$ и TiO .

Рентгеноаморфную структуру характеризует аморфное гало в области начальных углов $2\Theta < 38^\circ$ и аморфное кольцо на микродифракционной картине [3]. Под влиянием примесей O, N, C, Si, Al в зоне структурирования слой перитектического расплава вокруг зерен TiNi покрывается тонкой аморфной пленкой. Затем под тепловым воздействием реакционных газов пленка кристаллизуется, сохраняя остаточную аморфную фазу, и становится аморфно-нанокристаллической. Степень кристалличности поверхностных слоев уменьшается от поверхности в глубину. Интерметаллическая нанокристаллическая оксикарбонитридная фаза $Ti_4Ni_2O(C, N)$ является основной фазой поверхностных слоев крупных гранул. Кроме того, на дифрактограммах выявлены дифракционные отражения от двух интерметаллидов матрицы TiNi B2 и R. Их присутствие объясняется тем, что при дезинтеграции сплава появляются сколы пористого каркаса свободные от поверхностного оксикарбонитридного слоя.

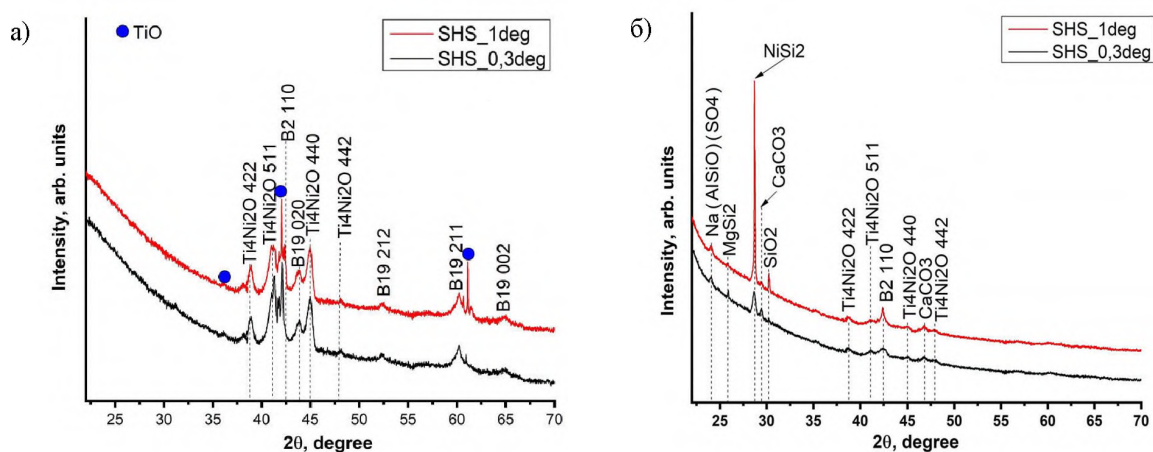


Рис. 2. GIXRD-спектр измельченных гранул, полученных из крупнопористого (а) и мелкопористого (б) CBC-TiNi, при угле скольжения 0,3 град (черная кривая) и 1 град (красная кривая)

Поверхностные слои мелких гранул отличаются низкой степенью кристалличности, малым содержанием нанокристаллической интерметаллической фазы $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$ и практически отсутствием фаз матрицы TiNi. Отличительной структурно-фазовой особенностью поверхности мелких гранул является наличие стекло- и металлокерамических фаз различного состава: NiSi_2 , $\text{NaAlSiO}(\text{SO}_4)$, SiO_2 , MgSi_2 , CaCO_3 (рис. 2). Уширенные малоинтенсивные дифракционные максимумы отражений фазы $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$ на разной глубине поверхности свидетельствуют о малом размере кристаллитов в нанокристаллическом состоянии.

Заключение. Методом GIXRD установлено, что в мелкопористых образцах CBC-TiNi влияние реакционных газов минимально, поэтому объемная доля поверхностного оксикарбонитридного слоя $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$ значительно ниже. В крупнопористых образцах CBC-TiNi аморфно-нанокристаллическая оксикарбонитридная фаза $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$ является основной фазой поверхностных слоев крупных гранул со степенью кристалличности до 70 %.

Результаты были получены в рамках выполнения госзадания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kokorev O.V., Khodorenko V.N., Baigonakova G.A., Marchenko E.S. Metal-glass-ceramic phases on the surface of porous TiNi-based SHS-material for carriers of cells // Russ. Phys. J. – 2019. – V. 61., №6. – P. 1734–1741.
2. Gunther V., Yasenchuk Yu., Chekalkin T., Marchenko E., Gunther S., Baigonakova G., Hodorenko V., Kang J. H., Weis S., Obrosof A. Formation of pores and amorphous-nanocrystalline phases in porous TiNi alloys made by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) // Advanced Powder Technology. – 2019. – V. 30., №4. – P. 673–680.
3. Casavola M. Topologically controlled growth of magnetic-metal-functionalized semiconductor oxide nanorods // Nano Lett. – 2007. – V. 7., №5. – P. 1386–1395.