Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический факультет
Кафедра физики металлов (ФМ)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, профессор
_____ О.Н. Чайковская
Подпись
«15» июня 2016

Зав. каф. физики металлов
канд физ. -мат. наук, доцент
_____ И. А. Дитенберг
Подпись
«15» июня 2016 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ NITI ПОСЛЕ ИОННО – ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ТА

по основной образовательной программе подготовки бакалавров
направление подготовки
03.03.02 – Физика

Шмидт Екатерина Юрьевна

Руководители ВКР
д-р. физ.-мат. наук, доцент
_____Т. М. Полетика
Подпись
«15» июня 2016 г.
д-р. физ.-мат. наук, профессор
_____ Л. Л. Мейснер
Подпись
«15» июня 2016 г.

Автор работы
студентка группы № 0521А
_____ Е. Ю. Шмидт
Подпись

Томск – 2016

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа «ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ NiTi ПОСЛЕ ИОННО – ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ Ta» состоит из 44 страниц печатного текста, 21 рисунка и 32 источников использованной литературы.

Ключевые слова: никелид титана, ионная имплантация, ионно-модифицированный слой, распределение элементов.

Объектом исследования являются рекристаллизованный сплав $Ti_{50.5}Ni_{49.5}$ в B2-состоянии с температурным интервалом мартенситных превращений: M_s = 283 K, M_f = 261 K, A_s = 299 K, A_f = 322 K.

Целью данной работы явилось изучение на микро- и наноуровнях структуры поверхностных слоев NiTi после модификации пучками ионов тантала.

В процессе работы использованы следующие методы: ионная имплантация, как метод создания поверхности с улучшенными функциональными свойствами, Оже-электронная спектроскопия для исследования распределения элементов по глубине материала, просвечивающая электронная микроскопия совместно с энерго-дисперсионным анализом для анализа структуры и состава поверхностных слоев материала.

Исследование структуры имплантированных Ta слоев NiTi показало, что, независимо от режима ионно-пучковой обработки, формируется обособленный модифицированный слой, в котором можно выделить как минимум два основных подслоя: 1) поверхностный оксидный слой; 2) аморфный ионно-модифицированный слой.

Наружный оксидный слой имплантированных образцов представляет собой нанокомпозитную керамику, содержащую преимущественно оксиды TiO_2. Ионно-модифицированный аморфный слой характеризуется неоднородностью распределения атомов основных компонентов Ti и Ni и содержит пограничный с оксидом подслой, в котором локализован имплантируемый Ta. Изучена зависимость характера распределения

имплантируемых ионов, компонентов сплава и примесей по глубине ионно-модифицированного слоя от дозы облучения. Показано, что перераспределение атомов компонентов сплава приводит к значительной потере Ni (в 2.5 раза) в наружном поверхностном слое.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1 Обзорная часть 7
1.1 Кристаллографические и термодинамические характеристики NiTi 7
1.2 Термоупругие мартенситные превращения. Сверхэластичность и эффект памяти формы 7
1.3 Ионная имплантация как метод модификации поверхности NiTi 12
1.4 Взаимодействие имплантируемых ионов с веществом 13
1.5 Структура поверхностных слоёв NiTi после ионной имплантации 16
1.6 Применение никелида титана 19
2 Материал, методы поверхностной обработки и исследований 21
2.1 Материал исследования и методы поверхностной обработки 21
2.2 Послойный анализ градиентной структуры поверхностных слоёв материала методом просвечивающей электронной микроскопии 21
2.3 Исследования распределения элементов по глубине материала методом Оже-электронной спектроскопии 25
2.4 Энерго-дисперсионный анализ (рентгеновский микроанализ) 26
3 Результаты и их обсуждение 28
3.1 Концентрационные профили распределения элементов в поверхностном слое NiTi после ионной имплантации Ta 28
3.2 Послойное исследование структуры поверхностных и приповерхностных слоёв NiTi методом просвечивающей электронной микроскопии 30
3.2.1 Атомно-кристаллическая структура поверхностного оксидного слоя 31
3.2.2 Структура аморфного ионно-модифицированного слоя 34
3.2.3 Формирование ионно-модифицированного слоя на поверхности частиц Ti_2Ni 37
3.2.4 Структура приповерхностного слоя 38
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 41
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 42

ВВЕДЕНИЕ

Никелид титана, обладающий эффектом памяти формы и сверхэластичностью, является материалом, широко используемым в медицине. Актуальной остается задача создания на поверхности NiTi протективных слоев, которые обладают улучшенными эксплуатационными свойствами и минимизируют высвобождение токсичного для организма Ni. Одним из способов модификации поверхности NiTi является ионная имплантация, позволяющая создавать ионно-легированные слои с высокой биосовместимомью, коррозионной и усталостной стойкостью, другими важными свойствами. Наибольшее внимание уделяется изучению поверхностных слоев NiTi с точки зрения их функциональных свойств. В то же время ограничено число работ, в которых рассмотрены вопросы механизмов формирования сложной градиентной структуры ионно-модифицированных слоев. Основной трудностью, возникающей перед исследователями, безусловно, является многофакторность и взаимозависимость явлений, одновременно происходящих в поверхности материала в процессе воздействия ионами.

Целью данной работы явилось изучение на микро- и наноуровнях структуры поверхностных слоев NiTi после модификации пучками ионов тантала. Тантал является тугоплавким элементом с низким коэффициентом диффузии и малой растворимостью в титане и его сплавах, отличается хорошей биосовместимостью и высокой рентгеноконтрастностью. Создание покрытий с танталом позволяет решить проблему визуализации изделий из никелида титана и повысить комплекс физико-механических свойств сплава.

В ходе выполнения работы решались следующие конкретные задачи:

1. Ознакомление с литературой по вопросу: никелид титана и его свойства, ионная имплантация как метод модификации поверхности NiTi.

2. Освоение метода приготовления тонких фольг (метода ионного травления) для просвечивающей электронной микроскопии для исследований

структуры поверхностных слоев образца в геометрии поперечного сечения (cross-section).

3. Исследование элементного и фазового составов в поверхностных и приповерхностных слоях образцов после ионной имплантации с помощью Оже – электронной спектроскопии и электронно-дисперсионного анализа.

4. Исследование методами просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры по глубине модифицированного слоя в образцах сплава на основе никелида титана после воздействия потоком ионов Ta.

5. Выявление роли дозы облучения ионными пучками Ta в формировании структуры и состава модифицированных слоев NiTi.

1 Обзорная часть

1.1 Кристаллографические и термодинамические характеристики NiTi

Никелид титана является интерметаллическим соединением, обладающим объёмно-центрированной кубической решёткой (ОЦК) со структурой, упорядоченной по типу CsCl (B2) (Pm3m, a = 3.02 Å) [1 – 5]. Известно, что B2-структура имеет высокую степень дальнего порядка (η = 0,8 – 0,9) и сохраняется при нагреве вплоть до температуры плавления [5].

Согласно диаграмме состояний (рисунок 1), сплав имеет довольно узкую область гомогенности: от 2 до 5 %. Отклонение от области гомогенности приводит к образованию фаз Ti_2Ni, либо $TiNi_3$ [1 – 3]. Так, при температуре T = 1380 °C в сплаве формируется обогащённая по никелю фаза $TiNi_3$ с гексагональной структурой (P6/mmc, a = 5.093 Å, c = 8.267 Å). Вблизи эквиатомного состава за счёт кристаллизации из расплава при температуре T = 1310 °C формируется фаза TiNi с ОЦК структурой. Область гомогенности B2 структуры максимальна при температуре T = 1090 °C (концентрация никеля изменяется от 49 ат. % до 57 ат. %) и сужается с понижением температуры. Соединение Ti_2Ni, имеющее ГЦК структуру (Fd3m, a = 11.3279 Å), образуется по перитектической реакции при температуре T = 1000 °C. Фаза Ti_2Ni хорошо растворяет газовые примеси внедрения, такие как: азот, кислород, углерод, металлические элементы, присутствующие в сплавах по типу «замещения», например, медь, кобальт, кремний и др.

1.2 Термоупругие мартенситные превращения. Сверхэластичность и эффект памяти формы

Интерес к сплавам на основе NiTi возник после обнаружения в нём эффектов памяти формы вблизи эквиатомного состава. Сплавы на основе NiTi испытывают термоупругие мартенситные превращения в интервале температур от M_s до M_f (температуры начала и конца прямого МП) и от A_s до A_f (температуры начала и конца обратного МП) [2 – 7]. В соответствии с диаграммой фазового равновесия (рисунок 1) бинарного сплава TiNi в области

концентраций от 49 до 51 % содержания Ni решётка фазы B2 при закалке от высоких температур претерпевает МП типа B2→B19', где B19' – моноклинно-искажённый орторомбический мартенсит.

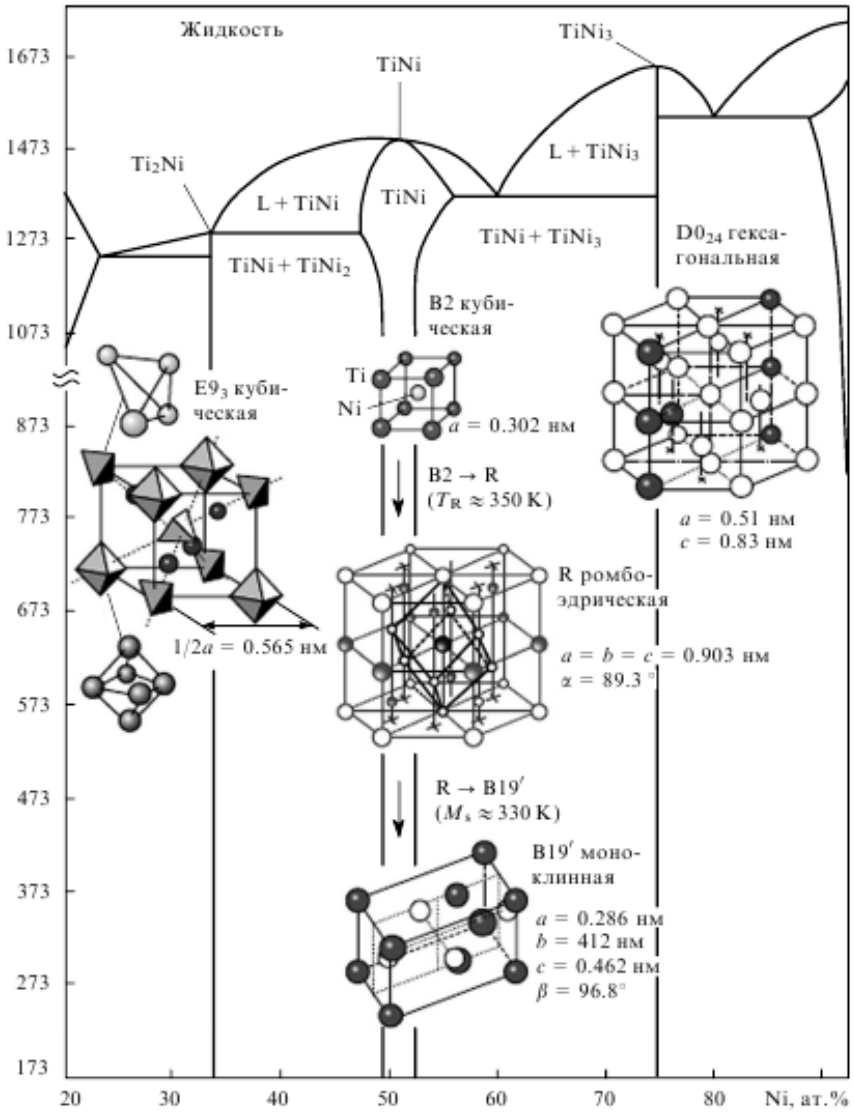
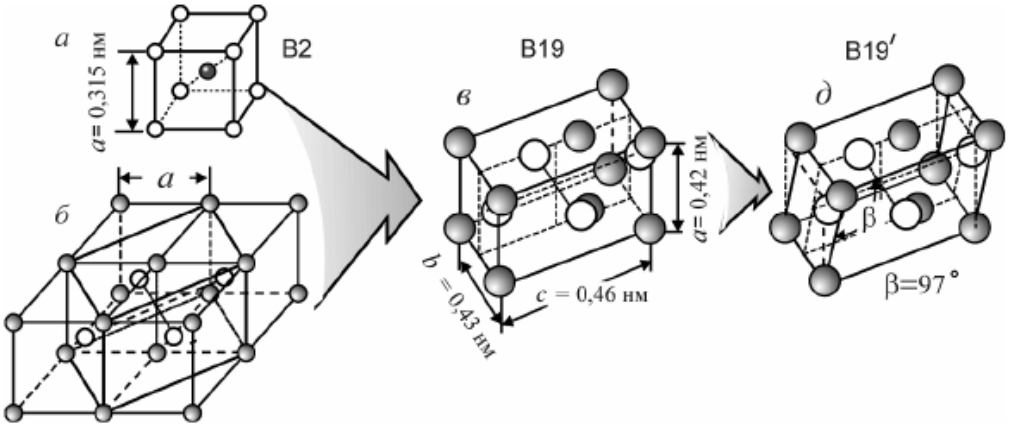


Рисунок 1 – Диаграмма состояний бинарной системы Ni-Ti

Мартенситные превращения (МП) представляют собой полиморфные, бездиффузионные фазовые превращения I рода (близко ко II роду), которые характеризуются кооперативным, то есть согласованным смещением атомов при перестройке из одной кристаллической решётки в другую, причём смещения являются малыми по сравнению с параметрами решётки, также при превращении сохраняется соседство атомов, таким образом, атомы исходной фазы движутся не по отдельности, а как единый комплекс.

При рассмотрении последовательности МП следует обратить внимание на то, что в зависимости от состава сплава превращение протекает по-разному. Рассмотрим последовательность превращений в сплавах, обогащённых титаном: B2→B2 + B19’→B19’, при обратном превращении последовательность осуществляется в обратном порядке. На рисунке 2 схематически показано, каким образом комбинация бейновской однородной деформации и перетасовочной (типа {110} <1-10> [10] или {110} <001>) деформации обеспечивает перестройку решёток при B2→B19→B19′ превращениях. Качественно перетасовочные атомные смещения можно описать комбинацией сдвигов (00-1)[011] B2 и (011)[100] B2 по каждой второй плоскости (011)B2‖(010)B19′ и (011)B2‖(011)B19′ [2 – 5, 7, 8].

В сплавах стехиометрического состава осуществляется следующая последовательность: B2→B2+B19′→R+B19′→B19′, т.е. мартенситное превращение начинается с образование моноклинной фазы B19′, а затем продолжается внутри двухфазной области путём формирования ромбоэдрической фазы R при T_R (T_R температура начала образования R-фазы).



а) элементарная ячейка структуры B2; б) 4 ячейки структуры B2, с выделенной тетрагональной ячейкой; в) элементарная ячейка B19; д) элементарная ячейка B19′

Рисунок 2 – Схема Бейна. Этапы превращения B2→B19′ в никелиде титана

В сплавах, обогащённых никелем от 49,8 до 50,5 ат. % превращение протекает по следующей схеме: B2→R→R + B19′→B19′, а при обратном превращении последовательность другая: B19′→B19′ + B2→B2.

Таким образом, в никелиде титана формируются две мартенситные фазы R и B19', последовательность которых зависит от состава сплава. Фаза B19′-мартенситная фаза NiTi имеет моноклинную (моноклинно-искажённую орторомбическую) элементарную ячейку, с параметрами: a = 0.289 нм, b= 0.412 нм, c = 0.462 нм, β = 97˚ [5].

Образование ромбоэдрической R-фазы рассматривают как удлинение исходной решётки B2 вдоль пространственной диагонали $<111>_{B2}$, сжатие в перпендикулярной плоскости $\{111\}_{B2}$ и соответствующую перетасовку атомов внутри ячейки [2, 3] (рисунок 3).

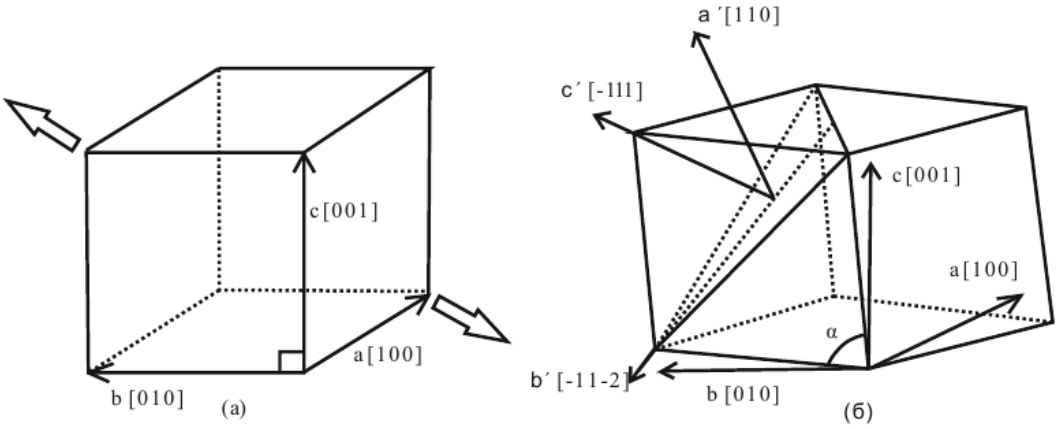


Рисунок 3 – Схема образования R-фазы. Стрелками указаны направления деформации элементарной ячейки

Также следует отметить, что переход B2↔R характеризуется очень малой величиной гистерезиса (≈ 2 ˚C), что позволяет считать данный переход почти безгистерезисным.

Термоупругие мартенситные превращения сопровождаются рядом интересных явлений, таких как сверхэластичность и эффект памяти формы (ЭПФ) [2 – 7]. Эффектом памяти формы называется восстановление первоначальной формы у предварительно продеформированного образца.

Эффект памяти формы присущ многим материалам, подвергающимся мартенситным превращениям, и проявляется по-разному для разных материалов. В результате обычной деформации не проявляется эффект памяти формы, в отличие от деформации при охлаждении, т.е. при охлаждении сплава под интенсивной нагрузкой сопровождается его деформацией в интервале прямого мартенситного превращения (от M_s до M_f), а нагрев приводит к возврату к исходному состоянию в интервале температур обратного мартенситного превращения (от A_s до A_f).

Восстановление исходной формы в сплавах на основе никелида титана происходит не только при нагреве, как это бывает при эффектах памяти формы, но и в тех случаях, когда после воздействия внешнего напряжения при температуре выше начала мартенситного превращения (M_S) возникшая мартенситная фаза переходит в исходную высокотемпературную фазу при снятии нагрузки [2 – 7] (рисунок 4).



Рисунок 4 – Диаграмма, иллюстрирующая эффект сверхупругости в никелиде титана при его деформации

Если к кристаллу, который находится в B2 состоянии при температуре деформирования $T_д$, прикладывать внешнее механическое напряжение, то после достижения напряжения мартенситного сдвига M_s начнется реакция аустенит→мартенсит, которая приведёт к образованию мартенсита напряжения $M_д$, т.е. кристалл испытывает деформацию по каналу мартенситной неупругости. Если снять нагрузку, то при $T_д > A_s$ возникший мартенсит станет термодинамически неустойчивым и превратится в аустенит с возвратом

приобретенной деформации (рисунок 4). Поскольку без нагрузки существование мартенситной фазы при данной температуре термодинамически невыгодно, при снятии нагружения превращение идёт в обратной последовательности и накопленная деформация возвращается. При этом значительная деформация является обратимой, а на кривой зависимости напряжение – деформация наблюдается гистерезис. Это явление, характерное для многих материалов с эффектом памяти формы, называют сверхэластичностью. Величина обратимой макродеформации в зависимости от конкретных условий может достигать 30 %.

Если $A_s < T_д < A_f$, то сверхупругий возврат деформации будет неполным. Завершение возврата возможно при последующем нагреве в интервале температур от $T_д$ до A_f, т.е. материал продемонстрирует неполный эффект памяти формы.

В случае $T_д < A_s$, наведённый деформационный мартенсит является стабильным и разгрузка не сопровождается сверхупругостью. При этом возврат деформации осуществляется либо нагревом материала (реализация эффекта памяти формы), либо нагружением в противоположную сторону.

В целом, при эффектах памяти формы полная деформация состоит из упругой деформации, пластической деформации и деформации превращения. Вклад пластической деформации представляет величина остаточной деформации (необратимой при восстановлении формы). В NiTi основной вклад в необратимую деформацию связан с тем, что при деформации в мартенситном, либо в двухфазном состоянии возникают пиковые напряжения, локализованные в малых объёмах, релаксация которых осуществляется пластическим сдвигом в исходной B2 структуре.

1.3 Ионная имплантация как метод модификации поверхности NiTi

Проблемой, сдерживающих широкое применение сплавов NiTi в медицине, является необходимость модифицирования поверхностного слоя материала при сохранении в его объёме уникальных механических свойств [9 –

12]. Создание на поверхности NiTi специальных защитных слоев позволяет улучшить эксплуатационные свойства и минимизация или предотвращение высвобождения токсичного для организма никеля. Одним из признанных методов является ионная имплантация [13 – 17]. Ионная имплантация – это процесс, в котором легирующий элемент может быть внедрён в приповерхностную область твёрдого тела – мишени, помещённой в вакуумную камеру, посредством пучка высокоскоростных ионов. При этом происходит легирование тонких поверхностных слоёв на глубины от 0.01 мкм до 1 мкм. Преимуществом ионной имплантации является возможность легировать металлы практически любым элементом.

Основные параметры процесса: доза ионов (флюенс) Φ (ион/см^2) – число ионов, прошедших через единицу поверхности образца за все время облучения; плотность ионного тока j (мкА/см^2); длительность облучения t (с).

Ионная имплантация NiTi имеет несколько неоспоримых достоинств и решает целый ряд практических задач:

– модифицирование поверхностных слоёв минимально возможной контролируемой толщины при сохранении эффекта памяти формы и сверхэластичности в материале-основе;

– низкая температура подложки в процессе имплантации;

– формирование аморфных и нанокристаллических слоёв с повышенными механическими и адгезионными свойствами;

– улучшение коррозионной стойкости и биосовместимости;

– высокопроизводительная финишная обработка ответственных изделий и компонентов медицинского назначения сложной формы;

– уменьшение степени высвобождения токсичного для организма Ni

1.4 Взаимодействие имплантируемых ионов с веществом.

Ионная имплантация (ИИ) представляет собой внедрение в материал частиц, обладающих высокой кинетической энергией. Различают 2 типа имплантации – с импульсным воздействием, и с непрерывным. При

непрерывном воздействии ионы с высокой кинетической энергией постоянно проникают в материал, а при импульсном воздействии ионы внедряются с определённой частотой следования импульсов.

Всякое воздействие на материал сопровождается рядом процессов, таких как распыление, ионное перемешивание, сегрегация, радиационная диффузия, влияющих на распределение внедрённых элементов по глубине материала, аморфизация [13 – 17]. Полное число атомов примеси N, которое может быть имплантировано в твердотельную мишень через единицу поверхности, ограничивается распылением [13, 16].

Рассмотрим основные процессы (рисунок 5), которые имеют место при ионной модификации. На рисунке 6 приставлена схема процессов, происходящих в поверхностных слоях.

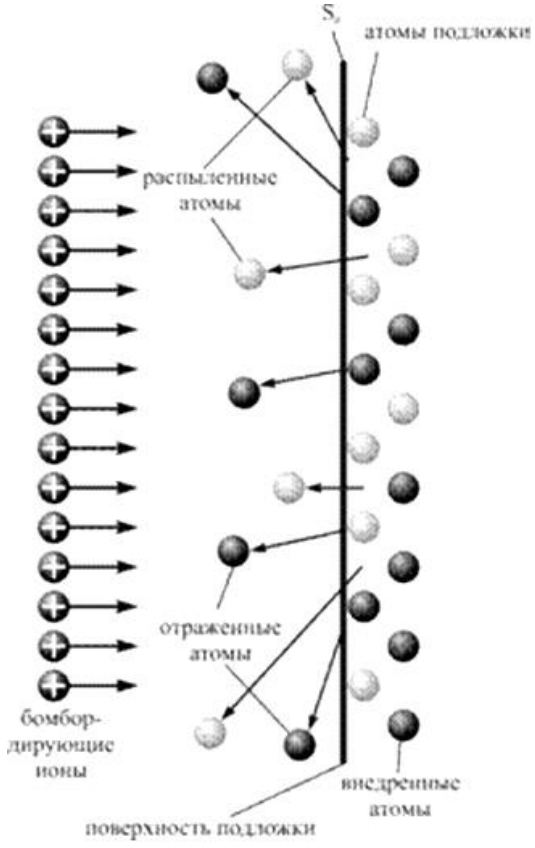


Рисунок 5 – Основные процессы, происходящие при бомбардировке ионами твёрдого тела

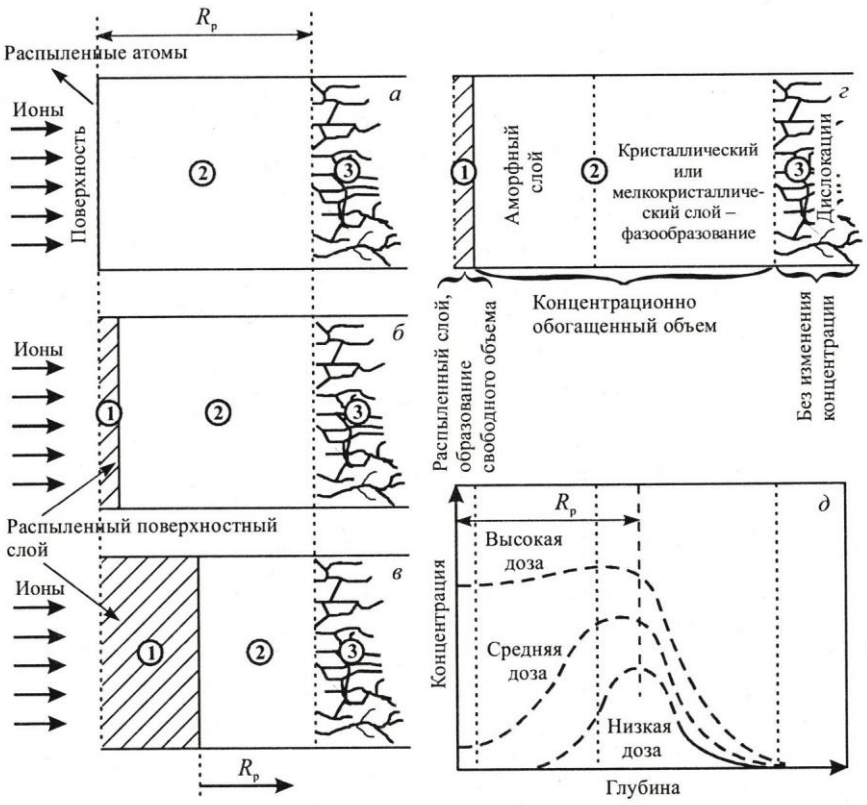


Рисунок 6 – Основная схема процессов, происходящих при ионной имплантации материала: изображены процессы рассеяния на облучаемой поверхности, образование каскада ионных столкновений и окончательное расположение внедрённого атома

Основные процессы, происходящие при облучении материалов ионами, следующие:

1. Физическое распыление материалов;
2. Внедрение и захват бомбардирующих ионов;
3. Отражение ионов от поверхности;
4. Десорбция газов и других загрязнений с поверхности;
5. Неупругие соударения со связанными электронами и с ядрами атомов мишени;
6. Образование первичных радиационных дефектов и каскада смещённых атомов.

Важной характеристикой имплантируемого иона является пробег – Rp, а также распределение имплантированных атомов по Rp, т. е. по глубине. Rpт –

величина траектории движения иона в твёрдом теле до полной его остановки, но наиболее большой практический интерес представляет не сама величина пробега, а проекция на направление первоначального движения – R_p (рисунок 6). Для NiTi величина R_p изменяется в пределах 50 – 200 нм [9].

Один имплантированный ион может привести к нарушению позиций нескольких тысяч атомов, что способствует образованию областей со значительным количеством радиационных дефектов. Такие области вытянуты вдоль направления движения ионов и обусловлены вторичными взаимодействиями атомов, уже выбитых из решётки. Подобный эффект является каскадным выбиванием и назван каскадом атомных смещений (КАС) [9, 13].

1.5 Структура поверхностных слоёв NiTi после ионной имплантации

В литературе можно найти много работ по исследованию влияния ионной модификации на эксплуатационные свойства поверхности NiTi (биосовместимость, коррозионная стойкость, износостойкость и др.), например, [7, 9, 17 – 21], а также на реализацию эффекта памяти формы в объеме материала [3, 7, 9, 20 – 22]. При этом наибольшее внимание уделено изучению поверхностных слоёв NiTi с целью решения технологических задач. Число работ, в которых рассмотрены вопросы формирования микроструктуры ионно-модифицированных слоёв, значительно меньше.

Установлено, что при воздействии высокоинтенсивными пучками ионов в поверхностном слое образуется сложная структура и изменяется фазовый состав сплава [9, 10, 15 – 17]. При этом важной характеристикой имплантированного слоя является градиент распределения внедренных элементов в ионно-модифицированном слое [9, 10, 17]. Информативным методом анализа элементного и химического состава поверхностных слоев по глубине является Оже-электронная спектроскопия (ОЭС). Экспериментально определяемый профиль распределения имплантируемого элемента иллюстрирует схема, приведённая на рисунке 7. Обычно максимум

имплантируемого вещества c_{max} наблюдается на расстоянии l_c от поверхности материала, при этом форма профиля распределения элемента близка к гауссовой (рисунок 7). Далее по глубине происходит спад концентрации имплантируемого вещества. В некоторых случаях максимум профиля концентрации легирующего элемента может располагаться вблизи поверхности, тогда концентрация внедрённых атомов равно концентрации распылённых атомов.

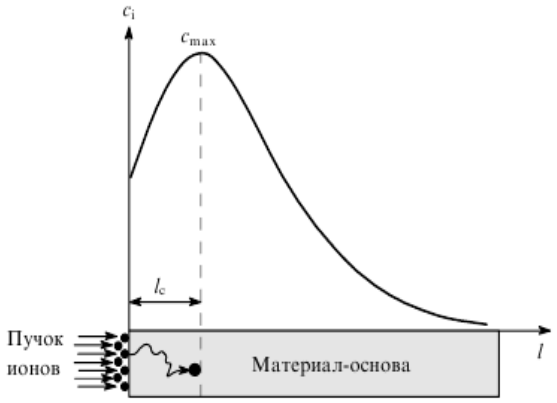


Рисунок 7 – Схема ионной имплантации и профиль концентрации имплантированных элементов в материале, полученный методом Оже-электронной спектроскопии [9]

Такая ситуация наиболее характерна для имплантации ионов тяжёлых металлов, которые отличаются низкой диффузионной подвижностью. Получению высоких концентраций внедрённого элемента и больших глубин проникновения способствует увеличение энергии пучка имплантируемых ионов, дозы облучения, плотности. При увеличении времени и дозы облучения наблюдается существенное уширение концентрационного профиля имплантируемого элемента [9, 17]. Также возможно смещение максимума c_{max} по глубине образца. Согласно данным многих работ, максимальная толщина имплантированных слоёв не превышает 500 – 800 нм.

Изучение микроструктуры поверхностных слоёв после ионной имплантации проводят с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В последнее время для исследований используют образцы

в геометрии cross-section, что позволяет выявлять закономерности изменения структуры по глубине поверхностных слоёв. Так, из результатов работ [17 – 22] следует, что при воздействии высокоинтенсивными ионными пучками на поверхности NiTi на глубину до 1 мкм формируется сложная градиентная структура, происходит изменение фазового состава сплава с образованием неравновесных твёрдых растворов и дополнительных фаз на основе Ni, Ti и легирующих элементов, а также аморфных и аморфно-кристаллических состояний.

Выделим характерные особенности структуры имплантированных слоёв NiTi.

1. При всех режимах облучения наблюдается формирование оксидной фазы, что является неизбежным процессом, связанным с большим сродством титана к кислороду [9, 10]. На глубинах оксидного слоя (до 30 нм) обнаружено полное отсутствие Ni.

2. Под оксидным слоем наблюдается ионно-модифицированный слой, который находится обычно в аморфном, либо аморфно-нанокристаллическом состоянии [9, 14]. Одной из причин возникновения аморфного состояния является повышенная концентрация радиационных дефектов, которая вызвана воздействием на материал ионов с высокой энергией, безусловно, чем выше концентрация дефектов (точечных дефектов, дислокационных структур), является движущей силой аморфизации [37]. Никелид титана является легко аморфизируемым интерметаллидом, согласно работе [33], для аморфизации достаточно 2 – 3 перекрытия каскадов атомных смещений (КАС), также стоит отметить, что образованию и стабилизации аморфного состояния способствует наличие ковалентной составляющей сил связи [14].

Толщина данного слоя, его состав и структурно-фазовое состояние определяются режимом обработки: дозой облучения и, соответственно, концентрацией радиационных дефектов и температурой на поверхности.

3. После высокодозного облучения ($10^{16} \div 10^{18}$ см$^{-2}$) под ионно-модифицированным слоем формируется переходный слой. Поскольку ионная

имплантация не сопровождается увеличением объёма материала, содержащего имплантируемые ионы, в приповерхностном слое имеют место сжимающие напряжения (эффект дилатации). Более высокий уровень внутренних напряжений сопровождается локализацией в данном слое различных дефектов, образующихся в ходе имплантации (точечных дефектов, дислокационных петель, дислокаций и их субструктур и др.), а также возможным выделением дисперсных фаз [15, 17].

Таким образом, из анализа литературных данных следует, что воздействие на поверхность сплавов на основе NiTi ионными пучками приводит к существенному изменению структурно-фазового состояния ионно-модифицированных и приповерхностных слоев материала.

1.6 Применение никелида титана

Основной отраслью применения никелида титана безусловно является медицина. Это обусловлено взаимодействием между материалом и биологической средой, при это как биологические ткани воздействуют на материал, так и сам материал подвергается влиянию биологических тканей. При подборе материалов для изготовления протезов, стендов, штифтов, фиксаторов и других инструментов с точки зрения их биосовместимости важно, как влияет материал на ткани (воспалительные процессы, раздражение и т.д.), так и возможная нежелательная обратная реакция организма на конструкцию из материала (коррозия, окисление). Также такие материалы должны деформироваться в соответствии с закономерностями поведения тканей организма, реагировать на изменение формы и обладать стабильными механическими характеристиками, не разрушаться вследствие многократного воздействия. Таким образом, высокий уровень биомеханической совместимости предполагает максимальную идентичность свойств материала со свойствами живых тканей, с которыми они взаимодействуют. Общепризнано, что таким материалом является никелид титана (нитинол).

Тем не менее, существует одно препятствие, которое сдерживает столь безоговорочное совершенство данного материала. Выход ионов никеля из сплавов на основе TiNi является самым большим препятствием к применению материала в современной хирургии и малоинвазивной медицине.

В этом случае на помощь приходят различные методы создания протективных слоёв, преграждающих выходу никеля в организм. Ионная имплантация, сильноточные электронно-пучковые воздействия.

2 Материал, методы поверхностной обработки и исследований

2.1 Материал исследования и методы поверхностной обработки

Материал для исследования – полностью рекристаллизованный сплав $Ti_{50.5}Ni_{49.5}$ в B2-состоянии, температуры прямых и обратных мартенситных превращений составили M_s = 283 K, M_f = 261 K, A_s = 299 K, A_f = 322 K.
Перед облучением образцы проходили следующую подготовку:

1. Химическое травление HNO_3 + HF в соотношении 3 : 1 соответственно;
2. Механическая шлифовка на шлифовальном станке SAPHIR (ATM GMBH) до зеркального блеска с двух сторон;
3. Электролитическая полировка CH_3COOH + $HClO_4$ в соотношении 3 : 1 соответственно.

На рисунке 8 представлена микроструктура исследуемого сплава в исходном состоянии, полученная методом ПЭМ. Средний размер зерна составлял 20 мкм. Внутри зерен и на их границах наблюдались выделения Ti_2Ni средним размером 1 мкм. Объемная доля частиц составляла примерно 5 об. %.

Ионная модификация поверхности осуществлялась на ионном имплантере «Диана-3» с применением импульсных однокомпонентных пучков ионов Ta с флюенсом $D = 3 \times 10^{17}$ см$^{-2}$ (режим 1) и $D = 6 \times 10^{17}$ см$^{-2}$ (режим 2). Частота следования импульсов ν = 50 Гц и среднее значение ускоряющего напряжения составляло U = 80 кВ, температура на поверхности образцов в процессе обработки не превышала 473 К.

2.2 Послойный анализ градиентной структуры поверхностных слоёв материала методом просвечивающей электронной микроскопии

Работа на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) включает в себя три основные стадии:

1. Подготовка образцов;
2. Исследование на ПЭМ;
3. Расшифровка результатов.

Рассмотрим эти стадии более подробно. Одной из основных задач, стоящих перед исследователем является качественная подготовка образцов для просвечивающего электронного микроскопа (рисунок 8).

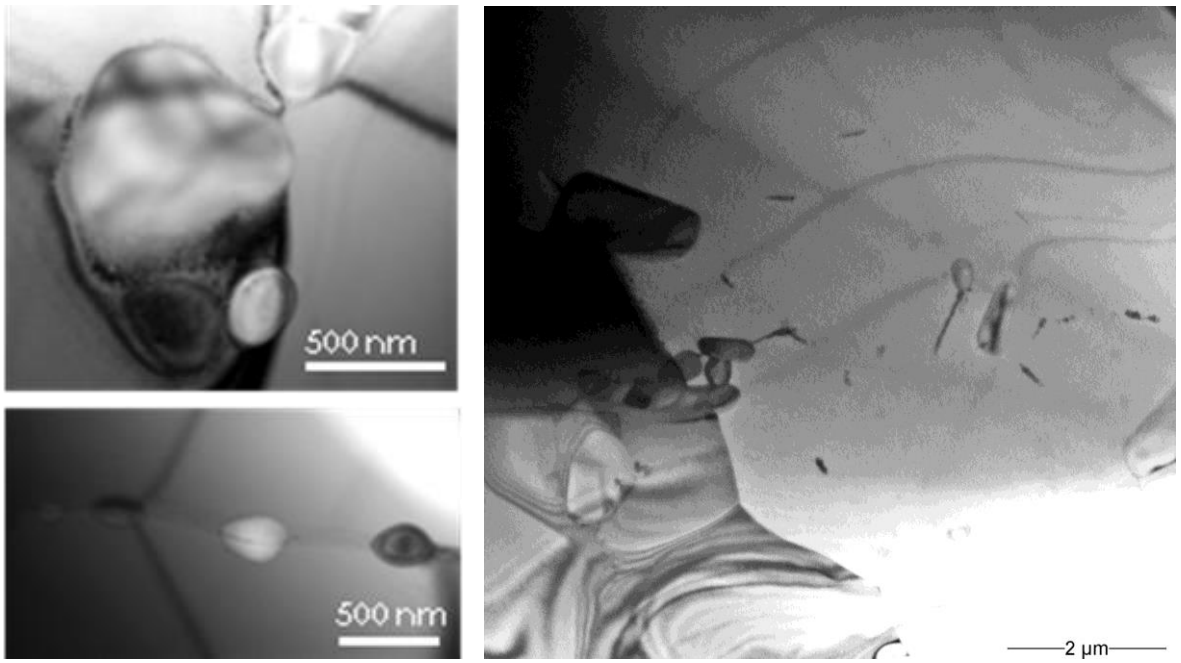


Рисунок 8 – Микроструктура сплава NiTi в исходном состоянии

Тонкие фольги для просвечивающей электронной микроскопии готовились следующим образом: из образцов с облучённой поверхностью вырезали параллелепипеды с размерами 3 × 1 × 0,5 мм^3 так, чтобы на каждом из параллелепипедов присутствовала облучённая поверхность (рисунок 8). Затем, полученные параллелепипеды подвергались механической шлифовке, в ходе которой толщина образца становилась примерно 100 мкм. После нанесения на облучённую поверхность эпоксидной смолы для предотвращения распыления, образцы помещались в установку EM09100IS (JEOL, Япония) для ионного утонения, таким образом, образцы утонялись в поперечном сечении (cross-section). В качестве пучка, который обрабатывает поверхность используют инертные газы, обычно аргон. Угол падения ионов составляет не больше 6˚, энергия падающего пучка от 4 – 6 кэВ, причём напряжения в процессе утонения уменьшают.

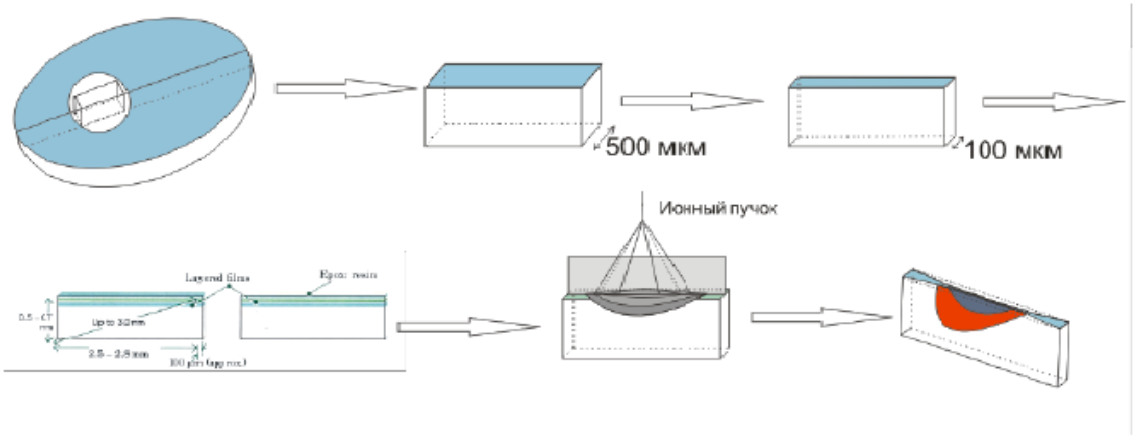


Рисунок 9 – Поэтапная схема приготовления фольги для ПЭМ, синим цветом обозначена облучённая поверхность, красным – участки, толщиной около 100 нм

Ввиду того, что в данной работе стоит задача исследования структуры поверхностных и приповерхностных слоёв TiNi после модификации ионами Ta важно было получить такие образцы для дальнейшего исследования, которые предоставляют возможность исследовать микроструктуру в поверхностных и приповерхностных слоях после ионной обработки [24].

Исследования образцов осуществлялось на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 (JEOL) в ЦКП «Нанотех» Института физики прочности и Материаловедения СО РАН при значении ускоряющего напряжения 200 кВ. На разных участках образца были проведены съёмки микро- и нано- дифракций, которые обеспечили необходимые данные о внутренней структуре материала. При съёмке микродифракции диафрагма выделяет на образце область диаметром 200 нм, нанодифракция представляет собой сходящийся пучок, выделяемый на поверхности область диаметром от 30 нм. Различные режимы дифракций позволяют выделить необходимую область на образце не задевая лишнего, тем самым обеспечивая объективные экспериментальные данные.

В просвечивающем электронном микроскопе источником электронов является нагретая вольфрамовая нить, создающая пучок электронов с плотностью тока до 5×10^4 А/м^2. Пучок высокоэнергетичных электронов

фокусируется с помощью системы электромагнитных линз – конденсорных линз, или проще катушек, за счёт регулировке тока, индуцированного в линзах. Предметный столик позволяет наклонять образец в одной или двух плоскостях.

Просвечивающий электронный микроскоп состоит из электронной пушки, которая обеспечивает пучок электронов и системы электромагнитных линз. Под электромагнитными линзами подразумеваются электростатические и магнитные поля, создаваемые катушками и обладающие осевой симметрией. Осью симметрии поля является оптическая ось линзы. ПЭМ обычно работает в двух режимах – тёмное и светлое поле. Если диафрагма помещена в задней фокальной плоскости объектива, а апертура пучка меньше брэгговского угла, изображение наделяется массовым или дифракционным контрастом. В этом случае, интенсивность изображения отражает изменение количества электронов, достигших разных точек поверхности образца, это соответствует изображению в светлом поле. Если наклон первичного пучка равен углу Брэгга, а апертура диафрагмы меньше брэгговского угла, то первичный пучок не проходит через диафрагму, и в результате создаётся изображение в тёмном поле [23].

Для расшифровки микродифракций, полученных на ПЭМ, используется специальная программа, написанная в Mathcad. С её помощью проводили расшифровку микродифракций (РМД) без использования стандартных проекций кристаллографических плоскостей. При этом для расшифровки использовали данные о структуре всех фаз, характерных для системы Ti-Ni, и параметры решёток фаз B2 и B19'. Разработанная программа для расшифровки микродифракций позволяет не только определять индексы кристаллографических плоскостей любых типов структур, но и рассчитывать значения параметров решёток конкретных фаз с заданной точностью. Вид главного окна программы представлен на рисунке 10.

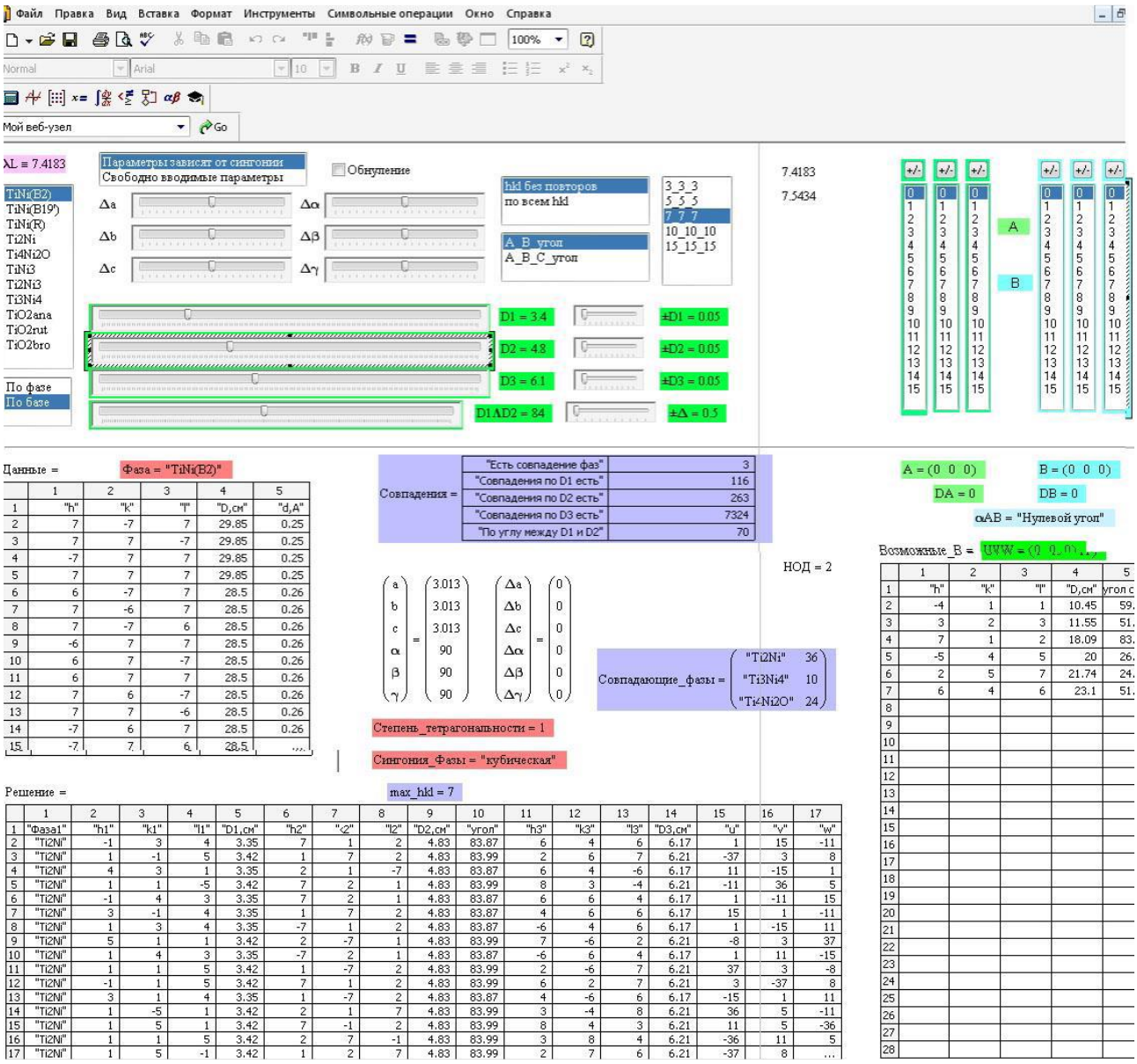


Рисунок 10 – Вид программы для расшифровки микродифракций

2.3 Исследования распределения элементов по глубине материала методом Оже-электронной спектроскопии

Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) является одной из самых распространённых методов определения концентрации атомов элементов, входящих в состав многокомпонентных материалов по интенсивности Оже-пиков. Главным преимуществом ОЭС является очень малая глубина анализа, что делает этот метод подходящим для исследования поверхностных слоёв [28].

Для получения распределения по поверхности снимается интенсивность оже-пика данного элемента как функция положения электронного пучка,

который сканирует поверхность. Состав образца как функция глубины может быть определён, если сочетать ЭОС с ионным травлением. Интенсивность определённого пика снимается как функция времени распыления, после чего по интенсивностям пиков вычисляют состав, а время распыления пересчитывается в глубину. Толщина анализируемого слоя поверхности твёрдого тела определяется глубиной выхода Оже-электронов, которая зависит от их энергии и для разных металлов составляет 0.5 – 2.0 нм [29].

Определение элементного состава поверхностных слоёв никелида титана после модификации ионами тантала, а также распределение химических элементов по глубине от поверхности образца проводили методом ЭОС на установке «Шхуна 2» в ЦКП НИИ ЯФ (г. Томск). Погрешность данного метода составляет 1 – 5 %, а чувствительность при определении различных элементов изменяется в диапазоне от 0.01 до 1 ат. %.

2.4 Энерго-дисперсионный анализ (рентгеновский микроанализ)

Просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 оснащён приставкой рентгеновского микроанализа INCA Energy, позволяющей осуществить количественный и качественный анализ материала на основе характеристического рентгеновского излучения, излучаемого образцом в камере ПЭМ. При воздействии на материал электронным пучком возбуждается рентгеновский спектр, по длине волны характеристического рентгеновского излучения можно идентифицировать не только химический элемент, но и его распределение по образцу [24]. В качестве детектора характеристического рентгеновского излучения используется дрейфовый кремниевый детектор, источником электронов высокой энергии является электронная пушка просвечивающего электронного микроскопа. Электроны, испускаемые катодом, ускоряются электронной пушкой и сводятся в пучок, который дополнительно фокусируется конденсорными линзами и проецируется на образец.

Непосредственная съёмка и обработка результатов осуществляются на компьютере и с помощью специального программного обеспечения Aztec, вывод информации о концентрации элементов выводится на монитор.

Ошибка измерений может составить ± 2 %, если концентрация выше нескольких процентов. Данный вид анализа позволяет количественно анализировать элементы, начиная с бора (Z = 5) при условии, что образец не имеет поверхностных загрязнений.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Концентрационные профили распределения элементов в поверхностном слое NiTi после ионной имплантации Ta

На рисунке 11 представлены концентрационные профили распределения элементов в поверхностных слоях образцов после имплантации Ta: с режимом обработки 1 ($D = 3 \times 10^{17}$ см$^{-2}$) (а); с режимом обработки 2 ($D = 6 \times 10^{17}$ см$^{-2}$) (б), полученные методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Анализ концентрационных профилей показал, что распределение, как имплантируемых ионов, так и компонентов сплава и примесей по глубине неоднородно и зависит от дозы облучения. На поверхности сплавов с Ti всегда присутствует наружный оксидный слой [9, 10, 17 – 20]. Для сплава NiTi данный слой содержит кислород, адсорбированный на поверхности из остаточной атмосферы вакуумной камеры ионного имплантера, а также титан. Как следует из рисунка 11, толщина оксидного слоя зависит от режима имплантации и увеличивается от 10 нм до 30 нм для режима 1 и режима 2 соответственно. Кривая распределения концентрации кислорода при режиме 1 имеет максимум 50 ат. % непосредственно на поверхности и быстро спадает до значения 5 ат. % на глубине около 20 нм, а далее до 3 ат. % на глубине 100 нм. При режиме 2 кислород имеет максимум концентрации около 45 ат. % в широком оксидном слое и спадает до 5 ат. % на глубине около 70 нм от поверхности. Далее также следует плавное уменьшение концентрации O до примерно 2 – 3 ат. % на глубине 100 нм. Следует отметить, что концентрационный профиль Ni в результате обеднения данным элементом поверхности смещен на глубину оксидного слоя независимо от режима имплантации. Далее концентрация Ni резко увеличивается до значений, близких к 50 ат. % на глубине около 20 нм для режима 1 и на глубине около 60 нм для режима 2. Отметим, что максимум имплантируемого элемента Ta локализован внутри ионно-модифицированного слоя на глубине 20 – 30 нм и 50 – 60 нм от поверхности для режимов

имплантации 1 и 2 соответственно. При этом концентрация легирующего элемента не превышает 10 ат. % для обоих режимов.

Известно, что содержание в Ni является важным параметром, характеризующим состояние поверхностных слоев NiTi [9, 10, 17, 18]. Полученные в настоящей работе данные свидетельствует о значительной потере Ni в наружных оксидных слоях, что согласуется с результатами других исследователей. К факторам, определяющим данный эффект, относят:

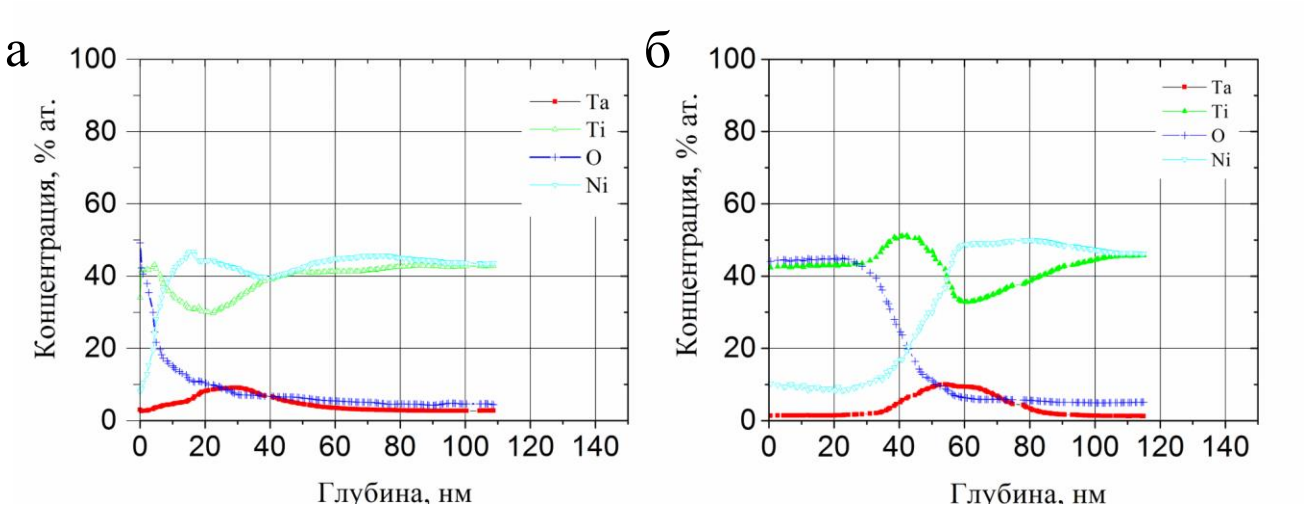
а) процесс предпочтительного распыления атомов Ni, для которых скорость распыления в 4 раза выше, чем для Ti [18];

б) более сильные связи Ti-O по сравнению с Ni-O [9, 10, 17, 18].

В пользу последнего свидетельствует характерная «петля», образуемая профилями распределения Ni и Ti в ионно-модифицированном слое материала (рисунок 11). Благодаря диффузии Ni от поверхности его атомы аккумулируются в областях с меньшим содержанием кислорода, при этом максимум локализации Ni находится около границы оксид – ионно-модифицированный слой.

Максимум имплантируемого элемента Ta расположен на глубине 20 – 30 нм и 50 – 60 нм для режимов 1 и 2 соответственно и составляет 10 ат. % для обоих режимов имплантации. Следует отметить, что имплантируемый Ta локализован около границы оксидного слоя и его содержание в оксидном слое минимально, несмотря на большое сродство с атомами кислорода. Небольшое перекрытие профилей распределения Ta и O наблюдается при увеличении дозы облучения. Данный эффект можно связать с низкой подвижностью атомов Ta по сравнению с более мобильными атомами Ti.

Толщина ионно-модифицированного слоя материала, которая заканчивается после выравнивания содержания Ni и Ti, составляет соответственно 80 нм и 100 нм (рисунок 11).



а) доза D = 3 × 10^{17} $см^{-2}$; б) доза D = 6 × 10^{17} $см^{-2}$

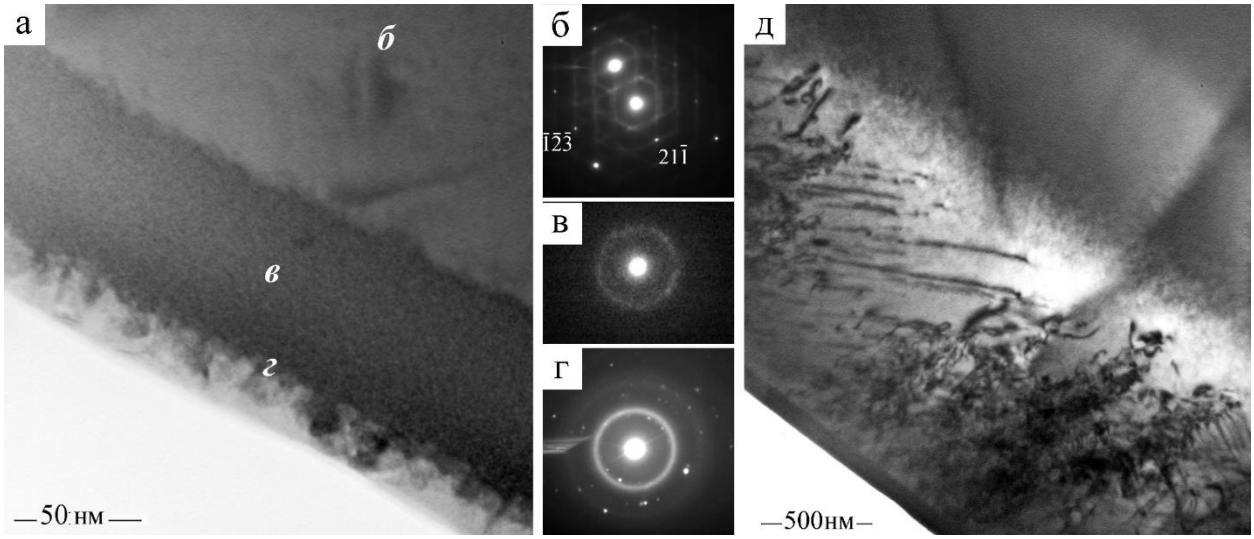
Рисунок 11 – Концентрационные профили распределения элементов по глубине образцов после ионно-плазменного легирования, полученные методом Оже-электронной спектроскопии

С увеличением дозы облучения наблюдается рост толщины оксидного слоя, смещение максимумов локализации как имплантируемого Ta, так и компонентов сплава Ni и Ti в сторону больших глубин. Помимо смещения происходит уширение концентрационного профиля Ta. Полученные результаты согласуется с данными о линейной зависимости глубины максимального содержания имплантируемого элемента в поверхностных слоях Ti и сплавов на его основе, а также толщины формирующегося оксидного слоя от дозы облучения [14, 17]. Толщина ионно-легированного слоя также зависит от дозы облучения, но зависимость описывается логарифмической функцией [17].

3.2 Послойное исследование структуры поверхностных и приповерхностных слоёв NiTi методом просвечивающей электронной микроскопии

Исследование структуры поверхностных слоев NiTi методом ПЭМ показало, что после ионно-пучковой обработки Ta формируется хорошо обособленный модифицированный слой, в котором можно выделить два

основных подслоя: 1) наружный оксидный слой; 2) аморфный ионно-модифицированный слой. Между ионно-модифицированным аморфным слоем и основным материалом, как правило, присутствует слой материала с повышенной дефектностью (рисунок 12).



а) светлопольное изображение структуры поверхностных слоёв;

б) микродифракция приповерхностного слоя (на рисунке – область б);

в) нанодифракция аморфного ионно – модифицированного слоя (область в);

г) микродифракция оксидного и частично аморфного слоя (область г);

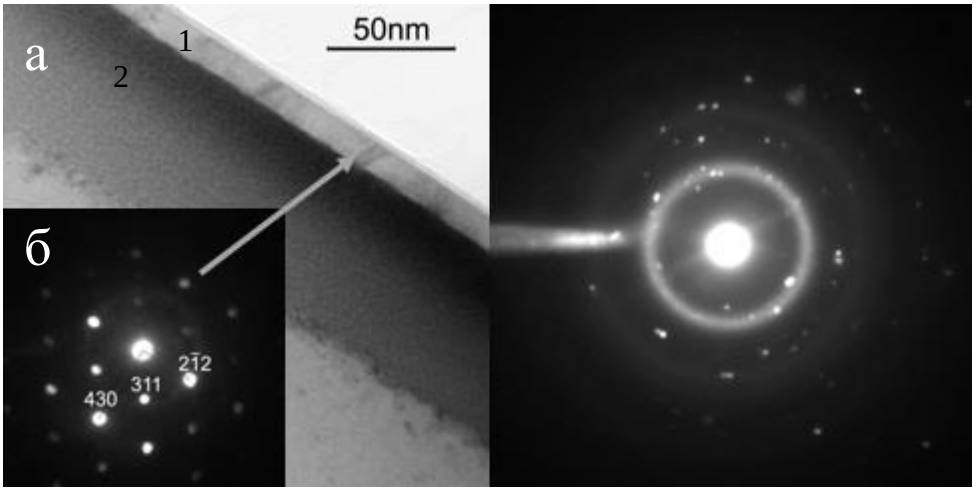
д) приповерхностный дефектный слой

Рисунок 12 – Поверхностные слои TiNi после модификации ионами Ta

3.2.1 Атомно-кристаллическая структура поверхностного оксидного слоя

На рисунке 13 а представлено светлопольное изображение поверхностных слоев образца NiTi, обработанного по режиму 1. Микродифракционная картина на рисунке 13 б получена с дифракционной площади до 200 нм, захватывающей одновременно оксидный и аморфный слой. Микродифракция демонстрируют диффузное гало, свойственное аморфному слою, а также содержат серию колец из отдельных рефлексов, относящихся к оксидному слою, что свидетельствует о выделении нанокристаллитов окислов размером до 10 нм. Дифракционный анализ показал, что присутствуют оксиды TiO_2 стехиометрического или близкого к нему состава. Установлено, что TiO_2

встречается в фазовых модификациях брукида и рутила. Последнее подтверждается картиной нанодифракции на рисунке 13 а (диаметр зонда около 20 нм), которая демонстрирует сечения обратной решетки оксида TiO_2 в модификации брукид.

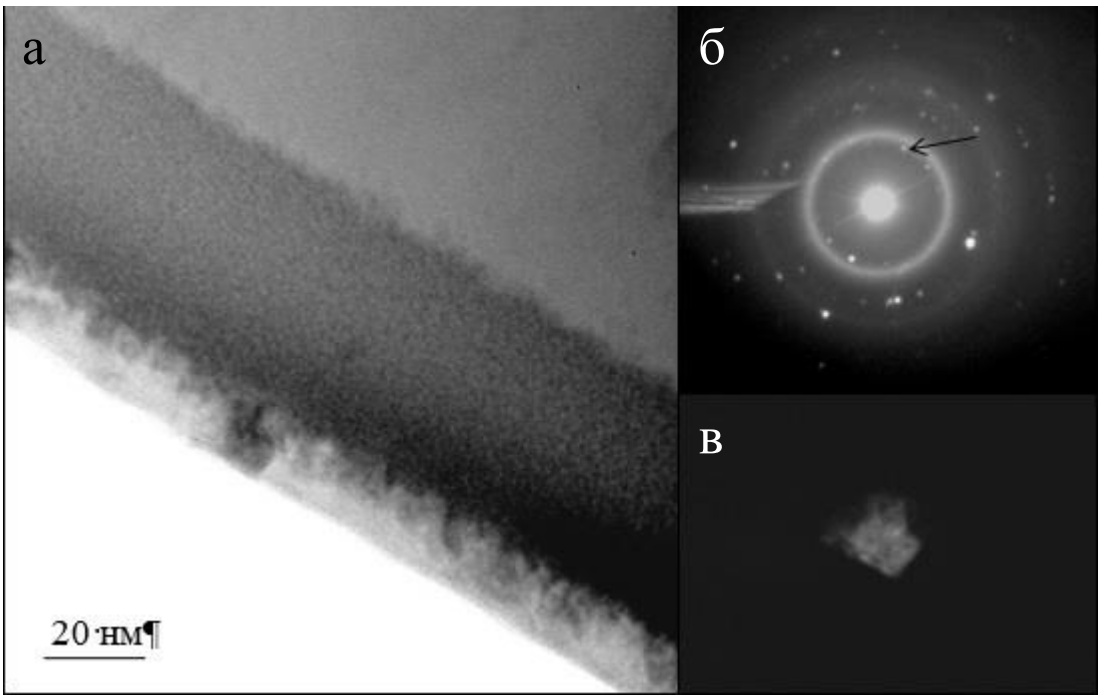


а) 1 – оксидный слой; 2 – аморфный слой; приведена картина микродифракции с дифракционной площади до 200 нм;

б) нанодифракция с частицы TiO_2 в оксидном слое, указанной стрелкой

Рисунок 13 – Светлопольные изображения поверхностных слоёв TiNi после имплантации Ta с дозой $D = 3\times10^{17}$ см$^{-2}$

Для образцов, обработанных по режиму 2 с большей дозой облучения, структура оксидного слоя является более сложной (рисунок 14). Видно, что наблюдаются два слоя: светлый наружный слой и более темный, прилегающий к нижней границе оксида. Наблюдаемый контраст позволяет полагать, что тёмный кристаллический подслой содержит оксиды тантала – элемента с большим значением Z = 73. Действительно, авторы работ [26 – 29] по результатам исследований оксидных слоев после ионной имплантации NiTi методом фотоэлектронной спектроскопии делают вывод о возможном присутствии в наружном слое частиц оксидов Ta_2O_5. Однако надежных экспериментальных данных ПЭМ, подтверждающих наличие оксидов тантала в имплантированных слоях NiTi, до сих пор не представлено.

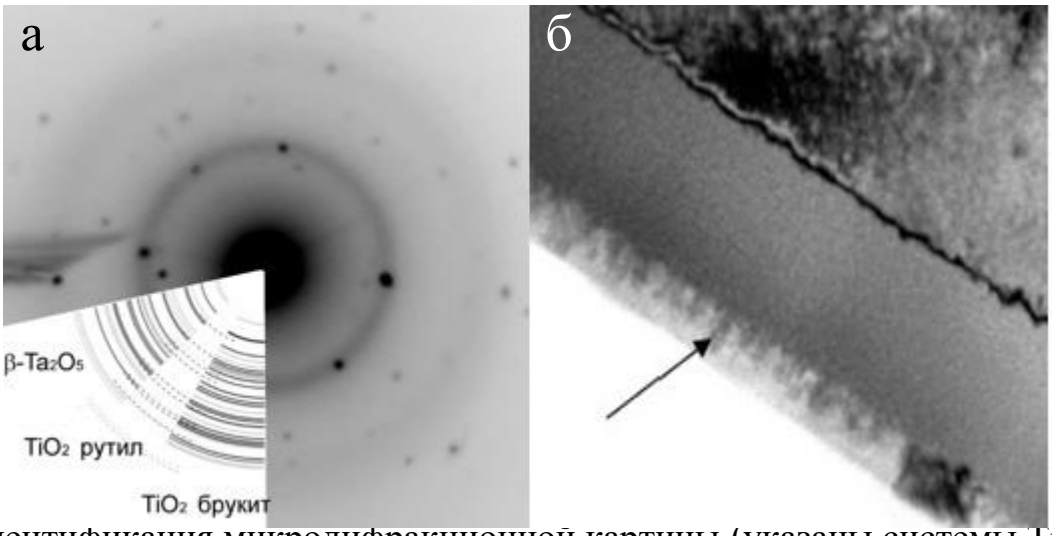


а) светлопольное изображение структуры, стрелкой отмечена наночастица диоксида титана; б) микродифракция снята с области, захватывающей оксидный слой; в) тёмнопольное изображение наночастицы TiO_2, отмеченного в рефлексе стрелкой

Рисунок 14 – Светлопольные изображения поверхностных слоёв TiNi после имплантации Ta с дозой $D = 6 \times 10^{17}$ см$^{-2}$

Анализ микродифрактограмм на настоящем этапе исследований также не позволил надежно разделить оксиды TiO_2 и Ta_2O_5. Это связано с тем, что межплоскостные расстояния данных фаз очень близки (рисунок 15).

Тем не менее, данные ОЭС, представленные на рисунке 11 б, демонстрируют небольшое перекрытие концентрационных профилей Ta и O вблизи границы оксидного слоя, что позволяет предполагать наличие в прилегающем к ней слое частиц Ta_2O_5. Увеличение дозы облучения сопровождается ростом температуры и количества радиационных дефектов, что способствует увеличению диффузионной подвижности более тяжелых атомов [9, 13, 15 – 17].



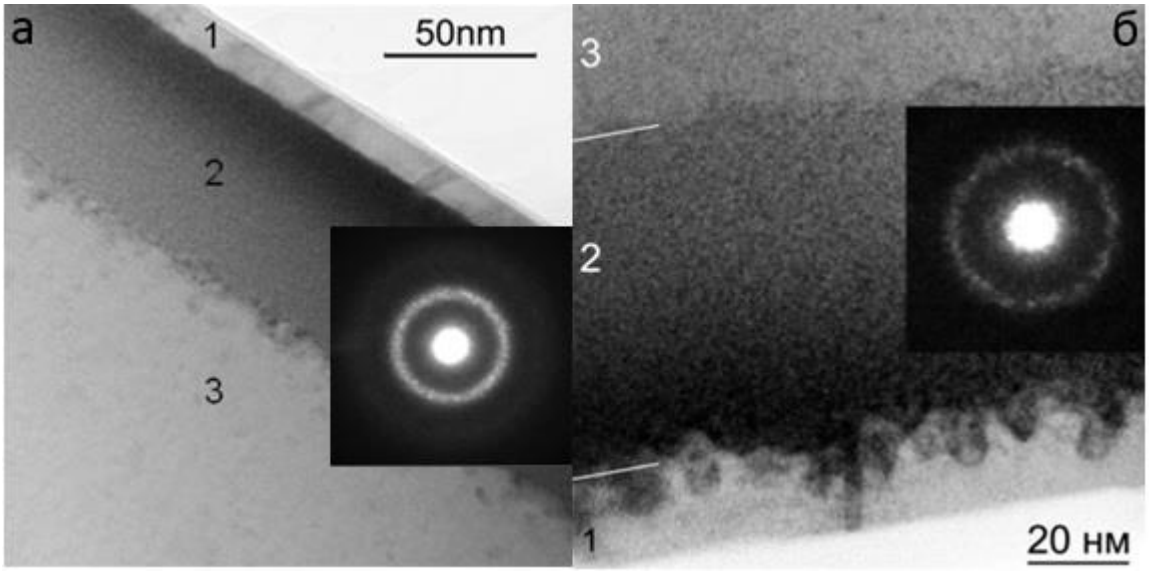
а) идентификация микродифракционной картины (указаны системы TiO_2 и Ta_2O_5); б) соответствующее светлопольное изображение оксидного слоя ($D = 6 \times 10^{17}$ см$^{-2}$), стрелкой указан подслой, содержащий оксиды Та

Рисунок 15 – Светлопольные изображения поверхностных слоёв TiNi после имплантации Та с дозой $D = 6 \times 10^{17}$ см$^{-2}$

3.2.2 Структура аморфного ионно-модифицированного слоя

Под поверхностным оксидным слоем расположен аморфный ионно-модифицированный слой (рисунок 16). Аморфную структуру слоя независимо от режима облучения характеризует диффузное гало, соответствующее {110} B2, что свидетельствует о существовании ближнего позиционного порядка атомов B2 в аморфном состоянии. Аморфизация поверхностных слоев при высокодозной ионной имплантации является характерным явлением для NiTi [9, 14, 19, 20, 22]. Несмотря на то, что вопрос о возможных механизмах аморфизации при высокодозном облучении остается дискуссионным, наиболее вероятной причиной считается накопление радиационных точечных дефектов после прохождения каскадов атомных смещений (КАС) до концентрации выше критической, которая делает более выгодным аморфное состояние [9, 14, 30, 31]. При этом особенностью аморфизации в NiTi является сохранение ближнего позиционного порядка, близкого к ближнему порядку B2, о чём свидетельствует сохранение на картинах микродифракции отражения {110}.

Согласно [31], максимальная амплитуда атомных смещений в NiTi при высокодозном воздействии частиц не превышает 7 % от параметров исходной решетки (искажения из-за различия атомных размеров Ni и Ti составляет около 10 %). Это позволяет говорить об аморфизации дисторсионного типа с искажениями исходного кристалла в масштабах элементарной ячейки NiTi.



а) D = 3 × 10^{17} $см^{-2}$, (диаметр зонда до 40 нм);

б) D = 6 × 10^{17} $см^{-2}$, (диаметр зонда до 25 нм)

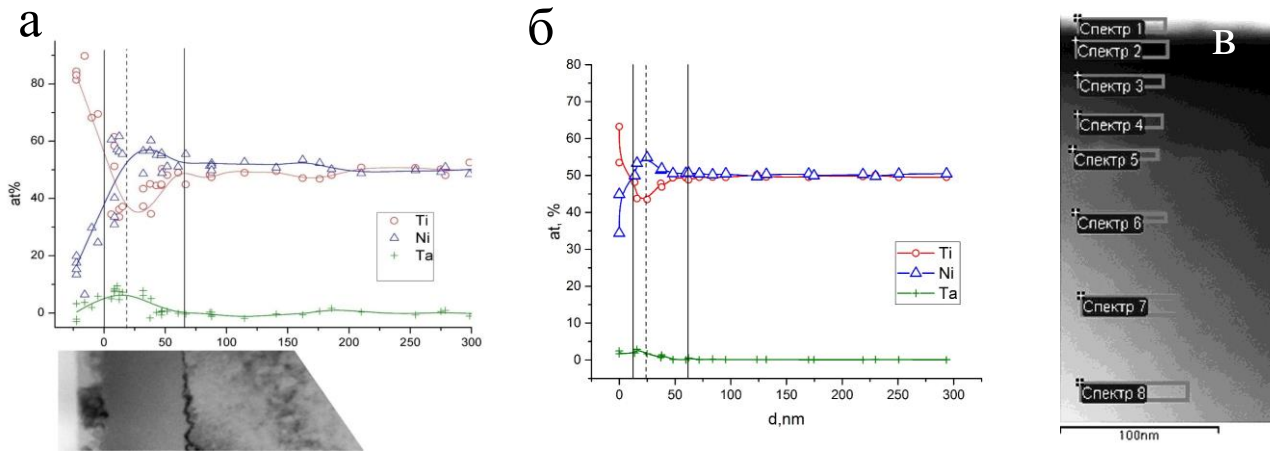
Рисунок 16 – Светлопольные изображение поверхностных слоёв и нанодифракций с аморфного слоя после ионной имплантации для двух режимов

Аморфный слой имеет толщину 80 нм и 100 нм для условий имплантации по режиму 1 и 2 соответственно. Следует отметить, что, независимо от дозы облучения наблюдается неоднородность сорбционного контраста внутри аморфного слоя, которая позволяет разделить его по глубине на две зоны: ближе к поверхности находится более темный слой толщиной 30 ÷ 50 нм, глубже – более светлый слой. Оказалось, что толщина данного слоя не зависит от режима обработки. Согласно сорбционному контрасту для аморфного материала [36], в темном слое может быть локализован более тяжелый элемент, в нашем случае – Ta.

Более детальное исследование аморфного слоя на различной его глубине с помощью картин нанодифракции (диаметр зонда до 20 – 40 нм) показало следующее. В режиме нанодифракции диффузное гало, распадается на множество слабых и «размытых» рефлексов (рисунок 16).

Это указывает на формирование аморфной структур, отличающихся неоднородностью состояния с перепадами плотности и элементного состава. В большей степени это характерно для ближайшего к поверхности темного слоя, обогащённого танталом.

Полученные данные о неоднородном распределении тантала внутри аморфного ионно-модифицированного подтверждается результатами количественного энергодисперсионого анализа (ЭДС) изменения концентрации атомов Ta, Ti и Ni по глубине. Рисунок 17 демонстрирует хорошее согласие качественных и количественных данных ЭДС с результатами ОЭС и ПЭМ.



а) образцы, обработанные по режиму 2; б) и режиму 1; в) приведен пример распределения по глубине областей набора рентгеновского спектра

Рисунок 17 – Зависимость относительного содержание Ti, Ni, Ta по глубине результаты энерго-дисперсионного анализа (ЭДС), совмещённые со светлопольным изображением, демонстрирующие слой локализации атомов Ta в поверхностных слоях образцов

3.2.3 Формирование ионно-модифицированного слоя на поверхности частиц Ti_2Ni

На рисунке 18 приведены частицы фазы Ti_2Ni, наличие которой подтверждает микродифракционный анализ. Эти образовались в результате отклонения от эквиатомного состава вследствие температурного влияния. Формирование таких частиц является отличительной особенностью сплавов на основе TiNi, частицы Ti_2Ni имеют ГЦК структуру типа Fe_4W_2C (Fd3m) с параметром решётки а = 1.1278 нм [5].

Стоит отметить, что наличие частиц Ti_2Ni не влияет на формирование ионно-модифицированного слоя, а может только изменить морфологию поверхности, что подтверждает светлопольное изображение и соответствующие микродифракции. Других частиц, которые могут образовываться в сплаве, например, TiC, Ni_3Ti обнаружено не было.

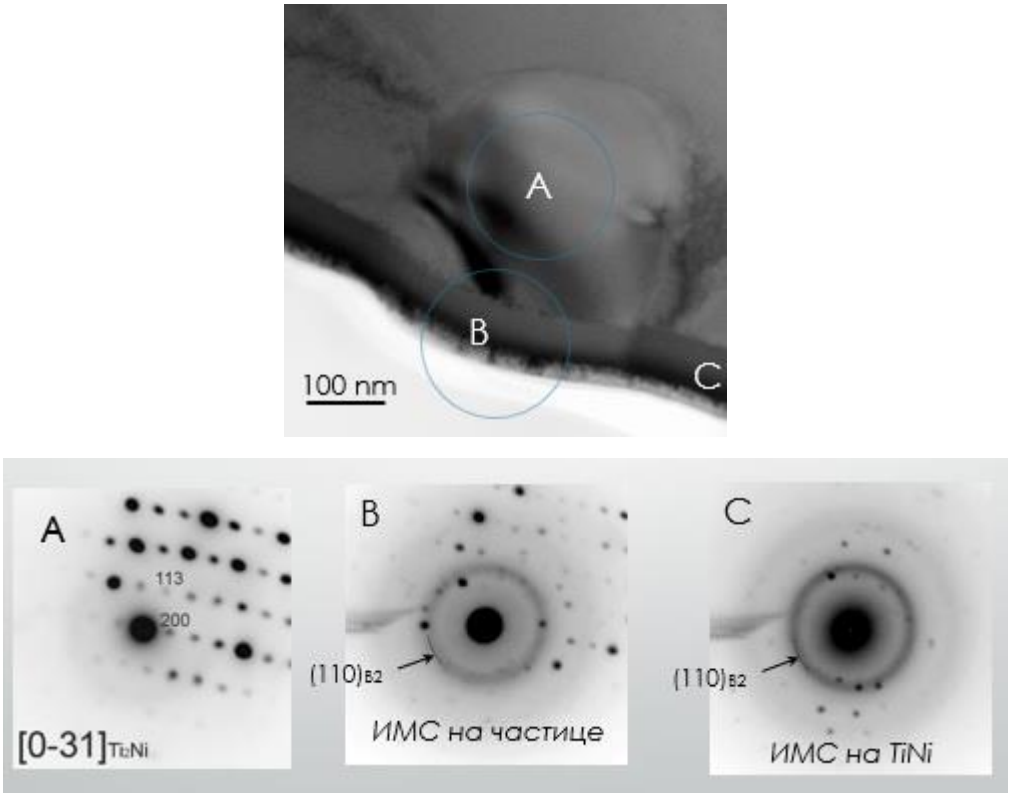


Рисунок 18 – Светлопольные изображения слоёв с областями, с который сняты соответствующие микродифракции

3.2.4 Структура приповерхностного слоя

На рисунке 19 изображена структура приповерхностоного слоя после ионного-плазменного легирования.

Существенный объем дилатации при формировании ионно-модифицированного слоя, как правило, приводит к появлению упругих сжимающих напряжений в приповерхностном слое [9]. Эффект дилатации приводит к деформационному отклику материала и проявляется в повышенной плотности дефектов на расстояниях много больших глубины пробега имплантированных частиц связан с влиянием высокодозного ионного облучения на распространение деформаций вглубь материала на глубины, превышающие на порядки проекционный пробег имплантированных ионов (от 50 до 200 нм). Так, на глубине нескольких микрон независимо от режима обработки наблюдается генерация дислокаций, дислокационных петель, дислокационной структуры и формирование сетчатой структуры. Ближний к облучаемой поверхности слой глубиной 1.5 ÷ 2 мкм отличается низкой плотностью прямолинейных дислокаций и дислокационных петель, что может быть результатом процессов возврата, связанными нагревом поверхностных слоев во время ионно-пучковой обработки.

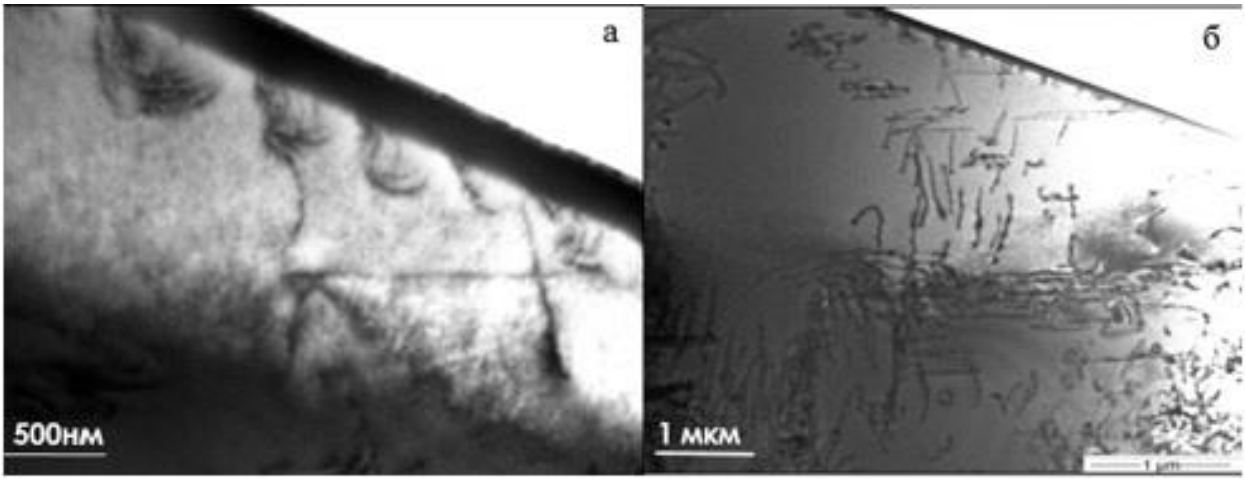
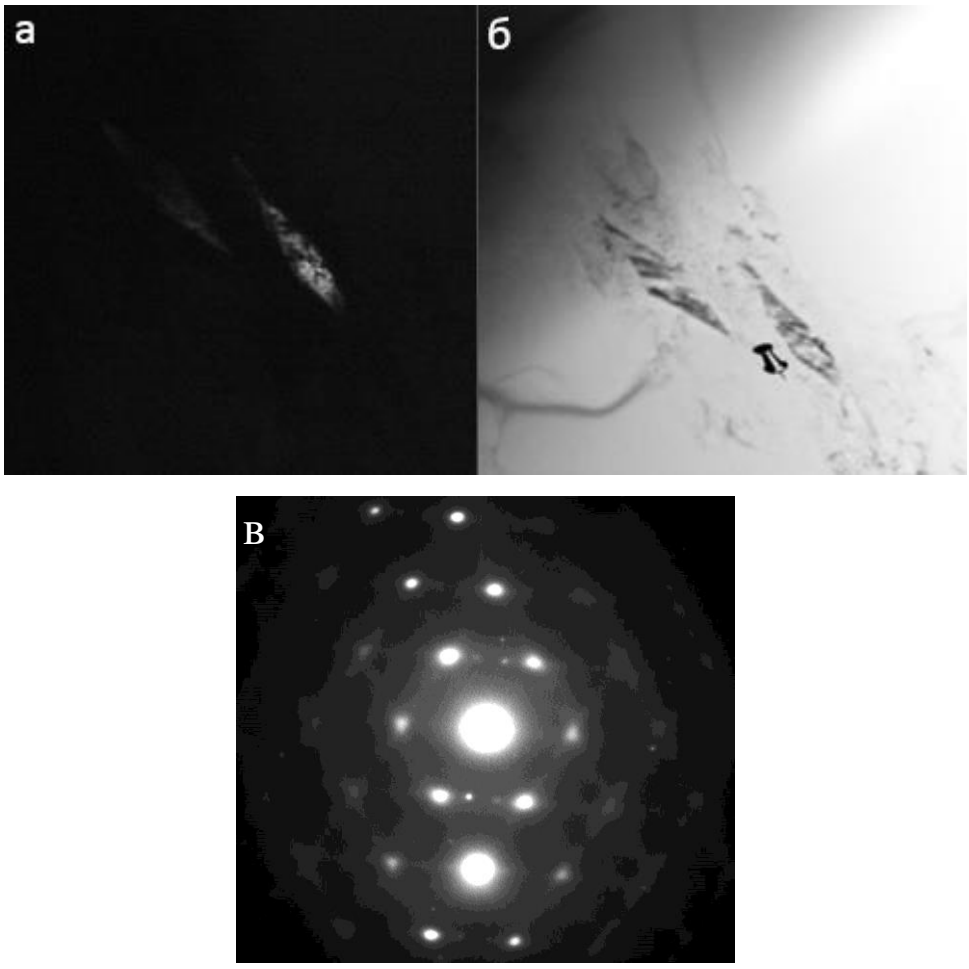


Рисунок 19 – Светлопольные изображения приповерхностных слоёв после имплантации

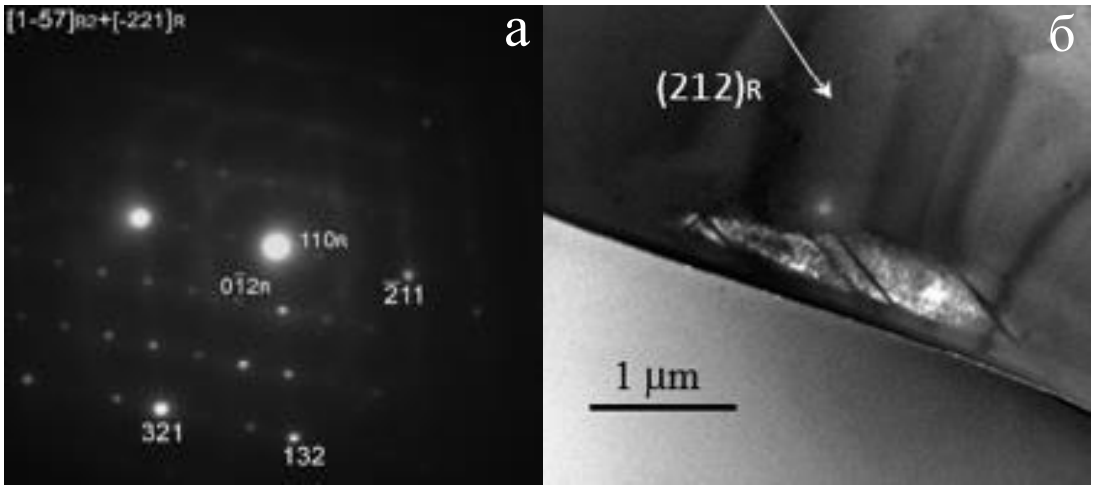
Другой особенностью данного подслоя является наличие фазы со структурой R-мартенсита, что однозначно выявляется из картины микродифракции на рисунке. На рисунке 20 изображён первый тип, который находился в сплаве до модификации. Такой тип пластин локализован на расстоянии 5 – 10 мкм от поверхности. На светлопольных изображениях структуры R-пластин при различных углах наклона гониометра (рисунок 19) хорошо видно, что причиной недопревращения R-фазы является блокировка ее пластин высокой дислокационной плотностью. Локализация скоплений дислокаций вызвано высокими внутренними напряжениями, возникающими около границ мартенситных пластин в приповерхностном слое в процессе имплантации.



а) тёмнопольное изображение R-фазы; б) светлопольное изображение R-фазы; в) микродифракция R-фазы

Рисунок 20 – Пластины R-мартенсита

Второй тип R-фазы, предположительно, формируется после ионной модификации. Данный тип находится на расстоянии около 0,3 мкм от поверхности, и расположен вдоль поверхности образца (рисунок 21). Появление R-фазы связывают со сдвигом температурного интервала превращений и подавлением образования фазы B19′ в тонких приповерхностных слоях при имплантации [9, 10, 20].



а) микродифракция (совмещённая матрица+R-фаза; б) светлопольное изображение R-фазы

Рисунок 21 – Пластины R-мартенсита

Таким образом, результаты исследования структуры поверхностного слоя NiTi, имплантированного Ta показали, что независимо от режима облучения, наблюдается неоднородное распределение элементов по глубине поверхностного слоя, что сопровождается формированием ряда подслоев с различной структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Показано, что на поверхности имплантированого материала формируется оксидный слой, содержащий преимущественно оксиды титана TiO_2. С повышением дозы облучения толщина оксидного слоя увеличивается и происходит изменения его структуры с образованием подслоя, обогащенного Ta.

2 Установлено, что неоднородное распределение элементов по глубине поверхностного слоя TiNi после ионной имплантации Ta, независимо от режима, сопровождается формированием ряда подслоёв с различной структурой. Можно выделить два основных слоя – оксидный слой (нанокомпозитная керамика) и аморфный ионно-модифицированный слой.

3 В аморфном слое локализован имплантируемый элемент – Ta. Максимальная концентрация Ta и глубина его проникновения зависит от режима имплантации (с повышением дозы максимум имплантируемого элемента смещается вглубь образца).

4 Данные энерго-дисперсионного анализа и Оже-электронной спектроскопии свидетельствуют о значительной потере Ni в оксидном слое, что является важнейшим фактором при использовании TiNi в медицине в качестве имплантатов.

5 Эффект дальнодействия (дилатации), наблюдаемый на глубине 2 – 5 мкм проявляется в генерации дислокаций, дислокационных петель, дислокационных скоплений.

6 В приповерхностном слое были обнаружены 2 типа пластин R-мартенсита. Первый тип пластин находится на глубине 5 – 10 мкм от поверхности и находился в материале до ионной имплантации. Второй тип располагается вдоль поверхности, на расстоянии около 0,3 мкм. Предположительно, данный тип пластин образовался после ионной имплантации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнилов И. И. Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти» / И. И. Корнилов, О. К. Белоусов, Е. В. Качур. – М. : Наука., 1977. – 180 с.
2. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука [и др.]. – М. : Металлургия, 1930. – 224 с.
3. Otsuka K. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // Progress in material science. – 2005. – № 50. – P. 511–678.
4. Хачин В.Н. Никелид титана: структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев – М.: Наука, 1992. – 160 с.
5. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2006. – 435 с.
6. Лихачёв В. А. Эффект памяти формы // СОЖ Физика металлов. – 1997. – №3. – С. 107–112.
7. Miyazaki S. Shape memory alloys for biomedical applications / S. Miyazaki, T. Yoneyama. – Woodhead Publishing in materials. – 2009. – 327 c.
8. Деформация Бейна при термоупругих мартенситных превращениях в интерметаллидах на основе никелида титана / А.А. Клопотов [и др.] // Изв. РАН. Сер. физическая. – 2008. – Т. 72. – № 8. – С. 1098–1101.
9. Эффект памяти формы и сверхэластичность сплавов никелида титана, имплантированных высокими дозами ионов / А.Д. Погребняк [и др.] // Успехи химии. – 2013. – № 82. – С. 1135–1159.
10. Shabalovskaya S. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications / S. Shabalovskaya, J. Anderegg, J. Van Humbeeck // Acta Biomaterialia. – 2008. – V. 4. – P. 447–467.
11. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review / H. Elahinia Mohammad [et al.] // Progress in material science. – 2012. – V. 57. – P. 911–946.
12. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys / A. Biesiekierski [et al.] // Elsevier. – 2012. – V. 8. – P. 1661–1669.

13. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы / Ф.Ф. Комаров. – М. : Металлургия, 1990. – 216 с.

14. Коротаев А.Д. Аморфизация металлов методами ионной имплантации и ионного перемешивания / А.Д. Коротаев, А.Н. Тюменцев // Изв. Вузов. Физика. – 1994. – №8. – С. 3–30.

15. Schmidt B. Nanostructures by ion beams // Radiation Effects & Defects in Solids. – 2007. – V. 162. – № 3–4. – P. 171–184.

16. Chung-Soo K. Review: Developments in micro/nanoscale fabrication by focused ion beams / K. Chung-Soo, A. Sung-Hoon, J. Dong-Young // Vacuum. – 2012. – V. 86. – P. 1014–1035.

17. Курзина И.А. Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц: синтез, структура, свойства / И.А. Курзина, Э.В. Козлов, Ю.П. Шаркеев. – Томск: Изд-во НТЛ, 2013. – 260 с.

18. Tan L. Surface characterization of NiTi modified by plasma source ion implantation / L. Tan, W. C. Crone // Acta Materialia. – 2002. – V. 50. – P. 4449–4460.

19. Levintant-Zayonts N. Surface characterization and wear behavior of ion implanted NiTi shape memory alloy / N. Levintant-Zayonts, S. Kucharski // Vacuum. – 2009. – V. 83. – P. 220–223.

20. Kucharski S. Mechanical response of nitrogen ion implanted NiTi shape memory alloy / S. Kurchanski, N. Levintant-Zayonts, J. Luckner // Materials and Design. – 2014. – V. 56. – P. 671–679.

21. Effect of ion modification on regularities of inelastic behavior of composite materials of TiNi coated Mo and Ta / L.L. Meisner [et al.] // Perspekt. Mater. –2011. – V.13. – P. 572.

22. Inhomogeneous structure of near-surface layers in the ion-implanted NiTi alloy / T. Czeppe [et al.] // Vacuum. – 2009. – V. 83. – P. 214–219.

23. Бушнев Л.С. Основы электронной микроскопии / Л.С. Бушнев, Ю.Р. Колобов, М.М. Мышляев. – Томск: Изд-во Том. ун-та. 1989. – 218 с.

24. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М : Техносфера, 2006. – 384 с.

25. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия / А.В. Пирогов [и др.]. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 72 с.

26. Surface modification of NiTi alloy with tantalum to improve its biocompatibility and radiopacity / Y. Cheng [et al.] // Materiar Science. – 2006 – № 41. –P. 4961–4964.

27. Zhao T. Effective inhibition of nickel release by tantalum-implanted TiNi alloy and its cyto-compatibility evaluation in vitro / T. Zhao, R. Yang, Ch. Zhong // Material Science. – 2011. – P. 2529–2535.

28. Effect of Ta2O5/TiO2 thin film on mechanical properties, corrosion and cell behavior of the NiTi alloy implanted with tantalum / Y. Li [et al]. // Materials Science and Engineering. – 2010. – № 30. – P. 1227–1235.

29. Surface modification of TiNi alloy through tantalum immersion ion implantation / Cheng Y. [et al]. //Surface and Coatings Technology. – 2004. – V. 176. – № 2. – P. 261–265.

30. Пархоменко В. Д. Влияние химического состава на аморфизацию быстрыми нейтронами сплавов на основе никелида титана / В. Д. Пархоменко, С. Ф. Дубинин, С. Г. Теплоухов // Физика твёрдого тела. – 2008. – № 10. – С. 1737–1740.

31. Пархоменко В.Д. Радиационная модификация никелида титана быстрыми нейтронами / В.Д. Пархоменко, С.Ф. Дубинин // Физика металлов и материаловедение. – 2012. – № 7. – С. 673–701.

32. Spense J.C.H. High-resolution Electron Microscopy / J. H. C. Spense. – New York: Oxford, 2013. – 403 p.

Уважаемый пользователь!
Обращаем ваше внимание, что система Антиплагиат отвечает на вопрос, является ли тот или иной фрагмент текста заимствованным или нет. Ответ на вопрос, является ли заимствованный фрагмент именно плагиатом, а не законной цитатой, система оставляет на ваше усмотрение. Также важно отметить, что система находит источник заимствования, но не определяет, является ли он первоисточником.

Информация о документе:

Имя исходного файла: Диплом Шмидт окончательный.doc
Имя компании: Томский гос. Университет
Тип документа: Книга
Имя документа: Диплом Шмидт окончательный.doc
Дата проверки: 16.06.2016 18:30
Модули поиска: Научные статьи Elibrary, Диссертации и авторефераты РГБ, Интернет (Антиплагиат), Университетская библиотека онлайн, Модуль поиска ЭБС "Лань", Кольцо вузов, Томский гос. Университет

Текстовые статистики:
Индекс читаемости: сложный
Неизвестные слова: в пределах нормы
Макс. длина слова: в пределах нормы
Большие слова: в пределах нормы

Источник	Ссылка на источник	Коллекция/ модуль поиска	Доля в отчёте	Доля в тексте
[1] ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИ...	http://elibrary.ru/item.asp?id=24081519	Научные статьи Elibrary	2.96%	2.96%
[2] Перспективы развития...	http://elibrary.ru/item.asp?id=24126418	Научные статьи Elibrary	0.72%	2.93%
[3] Арышева, Галина Влад...	http://dlib.rsl.ru/rsl01005000000/rsl01005074000/rsl01005074...	Диссертации и авторефераты РГБ	1.99%	1.99%
[4] Курзина, Ирина Алекс...	http://dlib.rsl.ru/rsl01005000000/rsl01005090000/rsl01005090...	Диссертации и авторефераты РГБ	1.12%	1.44%
[5] Божко, Ирина Алексан...	http://dlib.rsl.ru/rsl01004000000/rsl01004078000/rsl01004078...	Диссертации и авторефераты РГБ	0.82%	1.19%
[6] Дементьева, Марина Г...	http://dlib.rsl.ru/rsl01004000000/rsl01004800000/rsl01004800...	Диссертации и авторефераты РГБ	0.5%	1.16%
[7] Нейман, Алексей Алек...	http://dlib.rsl.ru/rsl01004000000/rsl01004751000/rsl01004751...	Диссертации и авторефераты РГБ	0.47%	1.13%
[8] Структурно-фазовые с...	http://knowledge.allbest.ru/chemistry/2c0a65635b3bc68b5d43b8...	Интернет (Антиплагиат)	0.13%	0.95%
[9] Структурно-фазовые с...	http://bibliofond.ru/view.aspx?id=581349#1	Интернет (Антиплагиат)	0%	0.95%
[10] Загрузить (5/5)	http://www.msiu.ru/upload/iblock/dca/%D0%94%D0%B8%D1%81%D1%8...	Интернет (Антиплагиат)	0.1%	0.88%
[11] КОМПРЕССИОННОЕ УСТРО...	http://cyberleninka.ru/article/n/kompressionnoe-ustroystvo-l...	Интернет (Антиплагиат)	0.83%	0.83%
[12] Компрессионное устро...	http://elibrary.ru/item.asp?id=9319951	Научные статьи Elibrary	0%	0.79%
[13] Мейснер, Станислав Н...	http://dlib.rsl.ru/rsl01005000000/rsl01005574000/rsl01005574...	Диссертации и авторефераты РГБ	0.13%	0.79%
[14] Жапова, Доржима Юрье...	http://dlib.rsl.ru/rsl01006000000/rsl01006753000/rsl01006753...	Диссертации и авторефераты РГБ	0.17%	0.79%
[15] Кафтаранова, Мария И...	http://dlib.rsl.ru/rsl01006000000/rsl01006746000/rsl01006746...	Диссертации и авторефераты РГБ	0.45%	0.71%
[16] Беляев, Сергей Павло...	http://dlib.rsl.ru/rsl01005000000/rsl01005089000/rsl01005089...	Диссертации и авторефераты РГБ	0%	0.69%
[17] О ПРИРОДЕ АНОМАЛЬНО ...	http://elibrary.ru/item.asp?id=11601941	Научные статьи Elibrary	0%	0.69%
[18] 259074	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=259074	Университетская библиотека онлайн	0.04%	0.6%
[19] Влияние ионно-плазме...	http://fizmathim.com/vliyanie-ionno-plazmennyh-vozdeystviy-i...	Интернет (Антиплагиат)	0%	0.6%
[20] Муслов, Сергей Алекс...	http://dlib.rsl.ru/rsl01004000000/rsl01004260000/rsl01004260...	Диссертации и авторефераты РГБ	0.41%	0.56%
[21] Моногенов, Александр...	http://dlib.rsl.ru/rsl01005000000/rsl01005500000/rsl01005500...	Диссертации и авторефераты РГБ	0.02%	0.54%
[22] 51766	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=51766	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0.19%	0.52%
[23] Московский инженерно...	http://lib3.podelise.ru/docs/767/index-35052.html	Интернет (Антиплагиат)	0%	0.49%
		Интернет		

[24]	Источник 24	http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9703_107.pdf	(Антиплагиат)	0.48%	0.48%
[25]	МЕДИЦИНСКИЙ НИТИНОЛ:...	http://elibrary.ru/item.asp?id=10246777	Научные статьи Elibrary	0.23%	0.47%
[26]	МЕДИЦИНСКИЙ НИТИНОЛ:...	http://www.rae.ru/use/?article_id=7778383&op=show_article&se...	Интернет (Антиплагиат)	0%	0.47%
[27]	Нгуен Ван Тхуан дисс...	http://dlib.rsl.ru/rsl01003000000/rsl01003343000/rsl01003343...	Диссертации и авторефераты РГБ	0.22%	0.46%
[28]	Физические процессы ...	http://rushkolnik.ru/docs/114/index-2847548.html	Интернет (Антиплагиат)	0.32%	0.45%
[29]	Кристаллогеометричес...	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=83447	Университетская библиотека онлайн	0.1%	0.44%
[30]	60711	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=60711	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0.44%
[31]	МИКРОСТРУКТУРА И СВО...	http://elibrary.ru/item.asp?id=9603598	Научные статьи Elibrary	0%	0.38%
[32]	275738	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=275738	Университетская библиотека онлайн	0%	0.37%
[33]	Ламзин, Дмитрий Алек...	http://dlib.rsl.ru/rsl01004000000/rsl01004160000/rsl01004160...	Диссертации и авторефераты РГБ	0.16%	0.34%
[34]	Perekhvalskyna_DIPLO...		Кольцо вузов	0.23%	0.34%
[35]	Новые разработки в м...	http://www.gpntb.ru/vystavki-v-gpntb-rossii/113-meropriyatiy...	Интернет (Антиплагиат)	0.05%	0.33%
[36]	Структура и свойства...	http://www.dissers.ru/1fizika/struktura-svoystva-monolitnogo...	Интернет (Антиплагиат)	0%	0.31%
[37]	Малеткина, Татьяна Ю...	http://dlib.rsl.ru/rsl01000000000/rsl01000217000/rsl01000217...	Диссертации и авторефераты РГБ	0%	0.31%
[38]	Публикации | Институ...	http://www.imp.uran.ru/ru/publication/?avt_pub=&id_avt=13151...	Интернет (Антиплагиат)	0.3%	0.3%
[39]	Коршунов, Андрей Вла...	http://dlib.rsl.ru/rsl01005000000/rsl01005095000/rsl01005095...	Диссертации и авторефераты РГБ	0.06%	0.28%
[40]	Панченко, Елена Юрье...	http://dlib.rsl.ru/rsl01007000000/rsl01007928000/rsl01007928...	Диссертации и авторефераты РГБ	0%	0.28%
[41]	241069	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=241069	Университетская библиотека онлайн	0.27%	0.27%
[42]	МАГНЕТИЗМ ИНТЕРМЕТАЛ...	http://elibrary.ru/item.asp?id=11622523	Научные статьи Elibrary	0%	0.27%
[43]	231267	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=231267	Университетская библиотека онлайн	0%	0.25%
[44]	Известия Томского по...	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=99238	Университетская библиотека онлайн	0%	0.25%
[45]	ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВА...	http://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-modifitsirovaniya-...	Интернет (Антиплагиат)	0%	0.25%
[46]	МИКРОМЕХАНИЧЕСКАЯ МО...	http://elibrary.ru/item.asp?id=14773897	Научные статьи Elibrary	0.24%	0.24%
[47]	Фазовые и структурны...	http://elibrary.ru/item.asp?id=23182610	Научные статьи Elibrary	0.23%	0.23%
[48]	Министерство образов...		Томский гос. Университет	0.23%	0.23%
[49]	Применение сканирующ...	http://elibrary.ru/item.asp?id=14313482	Научные статьи Elibrary	0.22%	0.22%
[50]	Оптические свойства ...	http://knowledge.allbest.ru/physics/2c0a65625b2ac68a4c53b885...	Интернет (Антиплагиат)	0%	0.22%
[51]	72681	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=72681	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0.22%
[52]	68306	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=68306	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0.22%
[53]	Список трудов.	http://www.tsuab.ru/STRUCTURE/DEPARTMENT/2_OOF/oof-fizika/DO...	Интернет (Антиплагиат)	0%	0.2%
[54]	Модель кристаллическ...	http://elibrary.ru/item.asp?id=9590255	Научные статьи Elibrary	0%	0.19%
[55]	Мартенситные превращ...	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=76794	Университетская библиотека онлайн	0%	0.19%
[56]	275603	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=275603	Университетская библиотека онлайн	0%	0.19%
[57]	Мейснер, Людмила Лео...	http://dlib.rsl.ru/rsl01002000000/rsl01002852000/rsl01002852...	Диссертации и авторефераты РГБ	0%	0.19%
[58]	Клопотов, Анатолий А...	http://dlib.rsl.ru/rsl01002000000/rsl01002336000/rsl01002336...	Диссертации и авторефераты РГБ	0%	0.19%
[59]	Мартенситные превращ...	http://elibrary.ru/item.asp?id=15268693	Научные статьи Elibrary	0%	0.19%
[60]	59623	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=59623	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0.19%
[61]	59707	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=59707	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0.19%

[62] Surface characteriza...	http://elibrary.ru/item.asp?id=15527007	Научные статьи Elibrary	0.04%	0.18%
[63] РАДИАЦИОННАЯ МОДИФИК...	http://elibrary.ru/item.asp?id=17794154	Научные статьи Elibrary	0.17%	0.17%
[64] Семендеева, Ольга Ва...	http://dlib.rsl.ru/rsl01007000000/rsl01007520000/rsl01007520...	Диссертации и авторефераты РГБ	0.16%	0.16%
[65] Анализ особенностей ...	http://elibrary.ru/item.asp?id=16519890	Научные статьи Elibrary	0%	0.16%
[66] Шаркеев, Юрий Петров...	http://dlib.rsl.ru/rsl01000000000/rsl01000292000/rsl01000292...	Диссертации и авторефераты РГБ	0%	0.14%
[67] 2676	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=2676	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0.14%
[68] 116105	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=116105	Университетская библиотека онлайн	0.05%	0.13%
[69] Методика создания и ...		Томский гос. Университет	0%	0.12%
[70] 44317	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=44317	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0.12%	0.12%
[71] Энтальпии образовани...	http://elibrary.ru/item.asp?id=9294314	Научные статьи Elibrary	0%	0.1%
[72] 59529	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=59529	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0.1%	0.1%
[73] Автореферат	http://www.nsmds.ru/files/aftoref/bozhko.pdf	Интернет (Антиплагиат)	0.09%	0.09%
[74] Диффузионные процесс...	http://knowledge.allbest.ru/physics/2c0a65635b2ad68b4c53b884...	Интернет (Антиплагиат)	0%	0.09%

Оригинальные блоки: 84.9%

Заимствованные блоки: 15.1%

Заимствование из "белых" источников: 0%

Итоговая оценка оригинальности: **84.9%**

Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
[48]

Физический факультет
Кафедра физики металлов (ФМ)
ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, профессор
_____ О.Н. Чайковская
Подпись
« » 2016
Зав. каф. физики металлов
канд. физ. -мат. наук, доцент
И. А. Дитенберг
Подпись
« » 2016 г.
ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ NITI ПОСЛЕ ИОННО – ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ TA
по основной образовательной программе подготовки бакалавровнаправление подготовки
03.03.02 – Физика
Шмидт Екатерина Юрьевна
Руководители ВКР
д-р. физ.-мат. наук, доцент
Т. М. Полетика
Подпись
« » 2016 г.
д-р. физ.-мат. наук, профессор
Л. Л. Мейснер
Подпись
« » 2016 г.
Автор работы
студентка группы № 0521А
Е. Ю. Шмидт
Подпись
Томск – 2016
РЕФЕРАТ
Выпускная квалификационная работа «ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ NITI ПОСЛЕ ИОННО – ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ TA» состоит из 44 страниц печатного текста, 21 рисунка и 32 источников использованной литературы.
Ключевые слова: никелид титана, ионная имплантация, ионно-модифицированный слой, распределение элементов.
Объектом исследования являются рекристаллизованный сплав Ti50.5Ni49.5 в B2-состоянии с температурным интервалом мартенситных превращений: Ms = 283 K, Mf = 261 K, As = 299 K, Af = 322 K.

Целью данной работы явилось изучение на микро- и наноуровнях структуры поверхностных слоев NiTi после модификации пучками ионов [1]

тантала.
В процессе работы использованы следующие методы: ионная имплантация, как метод создания поверхности с улучшенными функциональными свойствами, Оже-электронная спектроскопия для исследования распределения элементов по глубине материала, просвечивающая электронная микроскопия совместно с энерго-дисперсионным анализом для анализа структуры и состава поверхностных слоев материала.
Исследование структуры имплантированных Ta слоев NiTi показало, что, независимо от режима

ионно-пучковой обработки, формируется обособленный модифицированный слой, в котором можно выделить как минимум два основных подслоя: 1) поверхностный оксидный слой; 2) аморфный ионно-модифицированный слой.
[1]

Наружный оксидный слой имплантированных образцов представляет собой нанокомпозитную керамику, содержащую преимущественно оксиды TiO2. Ионно-модифицированный аморфный слой характеризуется неоднородностью распределения атомов основных компонентов Ti и Ni и содержит пограничный с оксидом подслой, в котором локализован имплантируемый Ta. Изучена зависимость характера распределения имплантируемых ионов, компонентов сплава и примесей по глубине ионно-модифицированного слоя от дозы облучения. Показано, что перераспределение атомов компонентов сплава приводит к значительной потере Ni (в 2.5 раза) в наружном поверхностном слое.
ОГЛАВЛЕНИЕ
1 Обзорная часть 7
1.1 Кристаллографические и термодинамические характеристики NiTi 7
1.2 Термоупругие мартенситные превращения. Сверхэластичность и эффект памяти формы 7
1.3 Ионная имплантация как метод модификации поверхности NiTi 12
1.4 Взаимодействие имплантируемых ионов с веществом 13
1.5 Структура поверхностных слоёв NiTi после ионной имплантации 16
1.6 Применение никелида титана 19
2 Материал, методы поверхностной обработки и исследований 21
2.1 Материал исследования и методы поверхностной обработки 21
2.2 Послойный анализ градиентной структуры поверхностных слоёв материала методом просвечивающей электронной микроскопии 21
2.3 Исследования распределения элементов по глубине материала методом Оже-электронной спектроскопии 25
2.4 Энерго-дисперсионный анализ (рентгеновский микроанализ) 26
3 Результаты и их обсуждение 28
3.1 Концентрационные профили распределения элементов в поверхностном

слое NiTi после ионной имплантации Ta 28
3.2 Послойное исследование структуры поверхностных и [2]

приповерхностных слоёв NiTi методом просвечивающей электронной микроскопии 30

3.2.1 Атомно-кристаллическая структура поверхностногооксидного слоя 31
3.2.2 Структура

аморфного ионно-модифицированного слоя 34

3.2.3 Формирование ионно-модифицированного слоя [1]

на поверхности частиц Ti2Ni 36
3.2.4 Структура приповерхностного слоя 37
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 41
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 42

ВВЕДЕНИЕ

Никелид титана, обладающий эффектом памяти формы и сверхэластичностью, является материалом, широко используемым в медицине. Актуальной остается задача создания на поверхности NiTi протективных слоев, которые обладают улучшенными эксплуатационными свойствами и минимизируют высвобождение токсичного для организма Ni. Одним из способов модификации поверхности NiTi является ионная имплантация, позволяющая создавать ионно-легированные слои с высокой биосовместимомью, коррозионной и усталостной стойкостью, другими важными свойствами. Наибольшее внимание уделяется изучению поверхностных слоев NiTi с точки зрения их функциональных свойств. В то же время ограничено число работ, в которых рассмотрены вопросы механизмов формирования сложной градиентной структуры ионно-модифицированных слоев. Основной трудностью, возникающей перед исследователями, безусловно, является многофакторность и взаимозависимость явлений, одновременно происходящих в поверхности материала в процессе воздействия ионами.

Целью данной работы явилось изучение на микро- и наноуровнях структуры поверхностных слоев NiTi после модификации пучками ионов [1]

тантала. Тантал является тугоплавким элементом с низким коэффициентом диффузии и малой растворимостью в титане и его сплавах, отличается хорошей биосовместимостью и высокой рентгеноконтрастностью. Создание покрытий с танталом позволяет решить проблему визуализации изделий из никелида титана и повысить комплекс физико-механических свойств сплава.

В ходе выполнения работы решались следующие конкретные задачи:

1. Ознакомление с литературой по вопросу: никелид титана и его свойства, ионная имплантация как метод модификации поверхности NiTi.
2. Освоение метода приготовления тонких фольг (метода ионного травления) для просвечивающей электронной микроскопии для исследований структуры поверхностных слоев образца в геометрии поперечного сечения (cross-section).
3. Исследование элементного и фазового составов в поверхностных и приповерхностных слоях образцов после ионной имплантации с помощью Оже – электронной спектроскопии и электронно-дисперсионного анализа.
4. Исследование методами просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры по глубине модифицированного слоя в образцах сплава на основе никелида титана после воздействия потоком ионов Та.
5. Выявление роли дозы облучения ионными пучками Та в формировании структуры и состава модифицированных слоев NiTi.

1 Обзорная часть

1.1 Кристаллографические и термодинамические характеристики NiTi

Никелид титана является интерметаллическим соединением, обладающим объёмно-центрированной кубической решёткой (ОЦК) со структурой, упорядоченной по типу CsCl (B2) (Рм3м, а = 3.02 Å) [1 – 5]. Известно, что B2-структура имеет высокую степень дальнего порядка ((= 0,8 – 0,9) и сохраняется при нагреве вплоть до температуры плавления [5].

Согласно диаграмме состояний (рисунок 1), сплав имеет довольно узкую область гомогенности: от 2 до 5 %. Отклонение от области гомогенности приводит к образованию фаз Ti2Ni, либо TiNi3 [1 – 3]. Так, при температуре Т = 1380 °С в сплаве формируется обогащённая по никелю фаза TiNi3 с гексагональной структурой (Р6/mmc, а = 5.093 Å, с = 8.267 Å). Вблизи эквиатомного состава за счёт кристаллизации из расплава при температуре Т = 1310 °С формируется фаза TiNi с ОЦК структурой. Область гомогенности B2 структуры максимальна при температуре Т = 1090 °С (концентрация никеля изменяется от 49 ат. % до 57 ат. %) и сужается с понижением температуры. Соединение Ti2Ni, имеющее ГЦК структуру (Fd3м, а = 11.3279 Å), образуется по перитектической реакции при температуре Т = 1000 °С. Фаза

Ti2Ni хорошо растворяет газовые примеси внедрения, [14]

такие как: азот, кислород, углерод,

металлические элементы, присутствующие в сплавах по типу «замещения», например, [15]

медь, кобальт, кремний и др.

1.2 Термоупругие мартенситные превращения. Сверхэластичность и эффект памяти формы

Интерес к сплавам на основе NiTi возник после обнаружения в нём эффектов памяти формы вблизи эквиатомного состава. Сплавы на основе NiTi испытывают термоупругие мартенситные превращения в интервале температур от Ms до Mf (температуры начала и конца прямого МП) и от As до Af (температуры начала и конца обратного МП) [2 – 7]. В соответствии с диаграммой фазового равновесия (рисунок 1) бинарного сплава TiNi в области концентраций от 49 до 51 % содержания Ni решётка фазы B2 при закалке от высоких температур претерпевает МП типа 2 B19', где B19' – моноклинно-искажённый орторомбический мартенсит.

Рисунок 1 – Диаграмма состояний бинарной системы Ni-Ti

Мартенситные превращения (МП) представляют собой полиморфные, бездиффузионные фазовые превращения I рода (близко ко II роду), которые характеризуются кооперативным, то есть согласованным смещением атомов при перестройке из одной кристаллической решётки в другую, причём смещения являются малыми по сравнению с параметрами решётки, также при превращении сохраняется соседство атомов, таким образом, атомы исходной фазы движутся не по отдельности, а как единый комплекс.

При рассмотрении последовательности МП

следует обратить внимание на то, что в зависимости от [72]

состава сплава превращение протекает по-разному.

Рассмотрим последовательность превращений в сплавах, обогащённых титаном: B2 B2 + B19’ B19’, при обратном превращении последовательность осуществляется в обратном порядке. На рисунке 2 схематически показано, каким образом комбинация бейновской однородной деформации и перетасовочной (типа {110} <1-10> [10] или {110} <001>) деформации обеспечивает перестройку решёток при 2 B19 B19´ превращениях. Качественно

перетасовочные атомные смещения можно описать комбинацией сдвигов (00-1)[011] B2 и (011)[100] 2 по каждой второй плоскости[27]

(011)B2‖(010)B19´ и (011)B2‖(011)B19´ [2 – 5, 7, 8].

В сплавах стехиометрического состава осуществляется следующая последовательность: B2 B2+B19(R+19(19(, т.е. мартенситное превращение начинается с образование моноклинной фазы B19(, а

затем продолжается внутри двухфазной области путём формирования ромбоэдрической фазы R при [33]

TR (TR температура начала образования R-фазы).

а) элементарная ячейка структуры B2; б) 4 ячейки структуры B2, с выделенной тетрагональной ячейкой; в) элементарная ячейка B19; д)

элементарная ячейка B19(
Рисунок 2 – Схема Бейна. Этапы превращения B2 B19(в никелиде титана
В сплавах, обогащённых никелем от 49,8 до 50,5 ат. % превращение протекает по следующей схеме: 2 R R + 19(19(, а при обратном превращении последовательность другая: 19(19(+ 2 2.

Таким образом, в [33]никелиде титана формируются две мартенситные фазы R и B19', последовательность которых зависит от состава [22]

сплава. Фаза B19(-мартенситная фаза NiTi

имеет моноклинную (моноклинно- искажённую орторомбическую) элементарную ячейку, с [6]параметрами: a = 0.289 [13]нм, b = 0.412 нм, c = 0.462 нм, β = 97° [5].
[14]

Образование ромбоэдрической R-фазы рассматривают как удлинение исходной решётки B2 вдоль пространственной диагонали <111>2, сжатие в перпендикулярной плоскости {111}2 и соответствующую перетасовку атомов внутри ячейки [2, 3] (рисунок 3).
Рисунок 3 – Схема образования R-фазы. Стрелками указаны направления деформации элементарной ячейки
Также следует отметить, что переход 2↔R характеризуется очень малой величиной гистерезиса (≈ 2 °C), что позволяет считать данный переход почти безгистерезисным.
Термоупругие мартенситные превращения сопровождаются рядом интересных явлений, таких как сверхэластичность и эффект памяти формы (ЭПФ) [2 – 7]. Эффектом памяти формы называется восстановление первоначальной формы у предварительно продеформированного образца.
Эффект памяти формы присущ многим материалам, подвергающимся мартенситным превращениям, и проявляется по-разному для разных материалов. В результате обычной деформации не проявляется эффект памяти формы, в отличие от деформации при охлаждении, т.е. при охлаждении сплава под интенсивной нагрузкой сопровождается его деформацией в интервале прямого мартенситного превращения (от Ms до Mf), а нагрев приводит к возврату к исходному состоянию в интервале температур обратного мартенситного превращения (от As до Af).

Восстановление исходной формы в сплавах на основе никелида титана происходит не только при нагреве, как это бывает при эффектах памяти формы, но и в тех случаях, когда после воздействия внешнего напряжения при температуре выше начала мартенситного превращения (MS) возникшая мартенситная фаза переходит в исходную высокотемпературную фазу при снятии нагрузки [2 – 7] ([11] рисунок 4).
Рисунок 4 – Диаграмма, иллюстрирующая эффект сверхупругости в никелиде титана при его деформации
Если к кристаллу, который находится в B2 состоянии при температуре деформирования Тд, [24]

прикладывать внешнее механическое напряжение, то после достижения напряжения мартенситного сдвига Ms начнется реакция аустенит мартенсит, которая приведёт к образованию мартенсита напряжения Мд, т.е. кристалл испытывает деформацию по каналу мартенситной неупругости. Если снять нагрузку, то при Тд > As возникший мартенсит станет термодинамически неустойчивым и превратится в аустенит с возвратом приобретенной деформации (рисунок 4).

Поскольку без нагрузки существование мартенситной фазы при данной температуре термодинамически невыгодно, при снятии [20]

нагружения превращение идёт в обратной последовательности и накопленная деформация возвращается. При этом значительная деформация

является обратимой, а на кривой зависимости напряжение – деформация наблюдается гистерезис. Это явление, характерное для многих материалов с [11]

эффектом памяти формы, называют сверхэластичностью. Величина обратимой макродеформации в зависимости от конкретных условий может достигать 30 %.
Если As < Тд < Af , то сверхупругий возврат деформации будет неполным. Завершение возврата возможно

при последующем нагреве в интервале температур от Тд до [24]

Af, т.е. материал продемонстрирует неполный эффект памяти формы.
В случае Тд < As, наведённый деформационный мартенсит является стабильным и разгрузка не сопровождается сверхупругостью. При этом возврат деформации осуществляется либо нагревом материала (реализация

эффекта памяти формы), либо нагружением в противоположную сторону.
В [24]

целом, при эффектах памяти формы полная деформация состоит из упругой деформации, пластической деформации и деформации превращения. Вклад пластической деформации представляет величина остаточной деформации (необратимой при восстановлении формы). В NiTi основной вклад в необратимую деформацию связан с

тем, что при деформации в [15]мартенситном, [21]либо в двухфазном состоянии возникают пиковые напряжения, локализованные в малых объёмах, релаксация которых осуществляется пластическим сдвигом в [15]

исходной B2 структуре.
1.3 Ионная имплантация как метод модификации поверхности NiTi
Проблемой, сдерживающих широкое применение сплавов NiTi в медицине, является необходимость модифицирования поверхностного слоя материала при сохранении в его объёме уникальных механических свойств [9 – 12]. Создание на поверхности NiTi специальных защитных слоев позволяет улучшить эксплуатационные свойства и минимизация или предотвращение высвобождения токсичного для организма никеля.
Одним из признанных методов является

ионная имплантация [13 – 17]. [68]Ионная имплантация – это процесс, в котором [5]легирующий [8]элемент может быть [5]внедрён в приповерхностную область твёрдого тела – мишени, помещённой в вакуумную камеру, посредством пучка высокоскоростных ионов. [34]

При этом происходит легирование тонких поверхностных слоёв на глубины от 0.01 мкм до 1 мкм. Преимуществом ионной имплантации является возможность легировать металлы практически любым элементом.
Основные параметры процесса:

доза ионов (флюенс) Ф (ион/см2) – число ионов, прошедших через единицу поверхности образца за все время облучения; плотность ионного тока j (мкА/см2); длительность облучения t (с).
[28]

Ионная имплантация NiTi имеет несколько неоспоримых достоинств и решает целый ряд практических задач:
– модифицирование поверхностных слоёв минимально возможной контролируемой толщины при сохранении эффекта памяти формы и сверхэластичности в материале-основе;
– низкая температура подложки в процессе имплантации;
– формирование аморфных и нанокристаллических слоёв с повышенными механическими и адгезионными свойствами;
– улучшение коррозионной стойкости и биосовместимости;
– высокопроизводительная финишная обработка ответственных изделий и компонентов медицинского назначения сложной формы;
– уменьшение степени высвобождения токсичного для организма Ni
1.4 Взаимодействие имплантируемых ионов с веществом.
Ионная имплантация (ИИ) представляет собой внедрение в материал частиц, обладающих высокой кинетической энергией. Различают 2 типа имплантации – с импульсным воздействием, и с непрерывным. При непрерывном воздействии ионы с высокой кинетической энергией постоянно проникают в материал, а при импульсном воздействии ионы внедряются с определённой частотой следования импульсов.
Всякое воздействие на материал сопровождается рядом процессов, таких как распыление, ионное перемешивание, сегрегация, радиационная диффузия, влияющих на распределение внедрённых элементов по глубине материала, аморфизация [13 – 17].

Полное число атомов примеси N, которое может быть имплантировано в твердотельную мишень через единицу поверхности, ограничивается распылением [13, 16].
[41]

Рассмотрим основные процессы (рисунок 5), которые имеют место при ионной модификации. На рисунке 6 приставлена схема процессов, происходящих в поверхностных слоях.
Рисунок 5 – Основные процессы, происходящие при бомбардировке ионами твёрдого тела
Рисунок 6 – Основная схема процессов, происходящих при ионной имплантации материала: изображены процессы рассеяния на облучаемой поверхности, образование каскада ионных столкновений и окончательное расположение внедрённого

атома

Основные процессы, происходящие при облучении материалов **[8]** ионами, следующие:
Физическое распыление материалов;
Внедрение и захват бомбардирующих ионов;
Отражение ионов от поверхности;
Десорбция газов и других загрязнений с поверхности;
Неупругие соударения со связанными электронами и с ядрами атомов мишени;
Образование первичных радиационных дефектов и каскада **[5]**

смещённых атомов.
Важной характеристикой имплантируемого иона является пробег – Rp, а также распределение имплантированных атомов по Rp, т. е. по глубине. Rpт – величина

траектории движения иона в твёрдом теле до полной

его остановки, но наиболее большой

практический интерес представляет не сама величина пробега, а проекция на направление первоначального движения – **[4]**

Rp (рисунок 6). Для NiTi величина Rp изменяется в пределах 50 – 200 нм [9].
Один имплантированный ион может привести к нарушению позиций нескольких тысяч атомов, что способствует образованию областей со значительным количеством радиационных дефектов. Такие области вытянуты вдоль направления движения ионов и обусловлены вторичными взаимодействиями атомов, уже выбитых из решётки. Подобный эффект является каскадным выбиванием и назван каскадом атомных смещений (КАС) [9, 13].
1.5 Структура поверхностных слоёв NiTi после ионной имплантации
В литературе можно найти много работ по исследованию влияния ионной модификации на эксплуатационные свойства поверхности NiTi (биосовместимость, коррозионная стойкость, износостойкость и др.), например, [7, 9, 17 – 21], а также на реализацию эффекта памяти формы в объеме материала [3, 7, 9, 20 – 22]. При этом наибольшее внимание уделено изучению поверхностных слоёв NiTi с целью решения технологических задач. Число работ, в которых рассмотрены вопросы формирования микроструктуры ионно-модифицированных слоёв, значительно меньше.
Установлено, что при воздействии высокоинтенсивными пучками ионов в поверхностном слое образуется сложная структура и изменяется фазовый состав сплава [9, 10, 15 – 17]. При этом важной характеристикой имплантированного слоя является градиент распределения внедренных элементов в ионно-модифицированном слое [9, 10, 17]. Информативным методом анализа элементного и химического состава поверхностных слоев по глубине является Оже-электронная спектроскопия (ОЭС). Экспериментально определяемый профиль распределения имплантируемого элемента иллюстрирует схема, приведённая на рисунке 7. Обычно максимум имплантируемого вещества смах наблюдается на расстоянии lc от поверхности материала, при этом форма профиля распределения элемента близка к гауссовой (рисунок 7). Далее по глубине происходит спад концентрации имплантируемого вещества. В некоторых случаях максимум профиля концентрации легирующего элемента может располагаться вблизи поверхности, тогда концентрация внедрённых атомов равно концентрации распылённых атомов.
Рисунок 7 – Схема ионной имплантации и профиль концентрации имплантированных элементов в материале, полученный методом Оже-электронной спектроскопии [9]
Такая ситуация наиболее характерна для имплантации ионов тяжёлых металлов, которые отличаются низкой диффузионной подвижностью. Получению высоких концентраций внедрённого элемента и больших глубин проникновения способствует увеличение энергии пучка имплантируемых ионов, дозы облучения, плотности.

При увеличении времени и дозы облучения наблюдается существенное уширение концентрационного профиля **[4]**

имплантируемого элемента [9, 17]. Также возможно смещение максимума смах по глубине образца. Согласно данным многих работ, максимальная толщина имплантированных слоёв не превышает 500 – 800 нм.
Изучение микроструктуры поверхностных слоёв после ионной имплантации проводят с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В последнее время для исследований используют образцы в геометрии cross-section, что позволяет выявлять закономерности изменения структуры по глубине поверхностных слоёв. Так, из результатов работ [17 – 22] следует, что при воздействии высокоинтенсивными ионными пучками на поверхности NiTi на глубину до 1 мкм

формируется сложная градиентная структура, происходит изменение фазового состава сплава с **[2]**

образованием неравновесных твёрдых растворов и дополнительных фаз на основе Ni, Ti и легирующих элементов, а также аморфных и аморфно-кристаллических состояний.
Выделим характерные особенности структуры имплантированных слоёв NiTi.
1. При всех режимах облучения наблюдается формирование оксидной фазы, что

является неизбежным процессом, связанным с большим сродством титана к кислороду [9, 10]. [4]

На глубинах оксидного слоя (до 30 нм) обнаружено полное отсутствие Ni.
2. Под оксидным слоем наблюдается ионно-модифицированный слой, который находится обычно в аморфном, либо аморфно-нанокристаллическом состоянии [9, 14]. Одной из причин возникновения аморфного состояния является повышенная концентрация радиационных дефектов, которая вызвана воздействием на материал ионов с высокой энергией, безусловно, чем выше концентрация дефектов (точечных дефектов, дислокационных структур), является движущей силой аморфизации [37]. Никелид титана является легко аморфизируемым интерметаллидом, согласно работе [33], для аморфизации достаточно 2 – 3 перекрытия каскадов атомных смещений (КАС), также стоит отметить, что образованию и стабилизации аморфного состояния способствует наличие ковалентной составляющей сил связи [14]. Толщина данного слоя, его состав и структурно-фазовое состояние определяются режимом обработки: дозой облучения и, соответственно, концентрацией радиационных дефектов и температурой на поверхности.
3. После высокодозного облучения (1016 ÷ 1018 см-2) под ионно-модифицированным слоем формируется переходный слой. Поскольку ионная имплантация не сопровождается увеличением объёма материала, содержащего имплантируемые ионы, в приповерхностном слое имеют место сжимающие напряжения (эффект дилатации). Более высокий уровень внутренних напряжений сопровождается локализацией в данном слое различных дефектов, образующихся в ходе имплантации (точечных дефектов, дислокационных петель, дислокаций и их субструктур и др.), а также возможным выделением дисперсных фаз [15, 17].

Таким образом, из анализа литературных данных следует, что [29]

воздействие на поверхность сплавов на основе NiTi ионными пучками приводит к существенному изменению структурно-фазового состояния ионно-модифицированных и приповерхностных слоев материала.
1.6 Применение никелида титана
Основной отраслью применения никелида титана безусловно является медицина. Это обусловлено взаимодействием между материалом и биологической средой, при это как биологические ткани воздействуют на материал, так и

сам материал подвергается влиянию биологических тканей. При подборе [25]

материалов для изготовления протезов, стендов, штифтов, фиксаторов и других инструментов с точки зрения их биосовместимости важно, как влияет материал на ткани (воспалительные процессы, раздражение и т.д.), так и возможная нежелательная обратная реакция организма на конструкцию из материала (коррозия, окисление). Также

такие материалы должны деформироваться в соответствии с закономерностями поведения тканей организма, реагировать на изменение формы и [20]

обладать стабильными механическими характеристиками, не разрушаться вследствие многократного воздействия. Таким образом, высокий уровень биомеханической совместимости предполагает максимальную идентичность свойств материала со свойствами живых тканей, с которыми они взаимодействуют. Общепризнано, что таким материалом является никелид титана (нитинол).

Тем не менее, существует одно препятствие, которое сдерживает [25]

столь безоговорочное совершенство данного материала. Выход ионов никеля из сплавов на основе TiNi является самым большим препятствием к применению материала в современной хирургии и малоинвазивной медицине.
В этом случае на пом��щь приходят различные методы создания протективных слоёв, преграждающих выходу никеля в организм. Ионная имплантация, сильноточные электронно-пучковые воздействия.
Материал, методы поверхностной обработки и исследований
2.1 Материал исследования и методы поверхностной обработки
Материал для исследования – полностью рекристаллизованный сплав Ti50.5Ni49.5 в B2-состоянии, температуры прямых и обратных мартенситных превращений составили Ms = 283 K, Mf = 261 K, As = 299 K, Af = 322 K.
Перед облучением образцы проходили следующую подготовку:
Химическое травление HNO3 + HF в соотношении 3 : 1 соответственно;
Механическая шлифовка

на шлифовальном станке SAPHIR (ATM GMH) до зеркального блеска с [47]

двух сторон;
Электролитическая полировка CH3COOH + HClO4 в соотношении 3 : 1 соответственно.
На рисунке 8 представлена микроструктура исследуемого сплава в исходном состоянии, полученная методом ПЭМ. Средний размер зерна составлял 20 мкм. Внутри зерен и на их границах наблюдались выделения Ti2Ni средним размером 1 мкм. Объемная доля частиц составляла примерно 5 об. %.
Ионная модификация поверхности осуществлялась

на ионном имплантере «Диана-3» с применением импульсных однокомпонентных пучков ионов Та с флюенсом = 3 × 1017 см-2 ([2]

режим 1) и = 6 × 1017 см-2 (режим 2). Частота следования импульсов ν = 50 Гц и среднее значение ускоряющего напряжения составляло U = 80 кВ, температура на поверхности образцов в процессе обработки не превышала 473 K.
2.2 Послойный анализ градиентной структуры поверхностных слоёв материала методом просвечивающей электронной микроскопии
Работа на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) включает в себя три основные стадии:
Подготовка образцов;
Исследование на ПЭМ;
Расшифровка результатов.
Рассмотрим эти стадии более подробно. Одной из основных задач, стоящих перед исследователем является качественная подготовка образцов для просвечивающего электронного микроскопа (рисунок 8).
Рисунок 8 – Микроструктура сплава NiTi в исходном состоянии
Тонкие фольги для просвечивающей электронной микроскопии готовились следующим образом: из образцов с облучённой поверхностью вырезали параллелепипеды с размерами 3 × 1 × 0,5 мм3 так, чтобы на каждом из параллелепипедов присутствовала облучённая поверхность (рисунок 8). Затем, полученные параллелепипеды подвергались механической шлифовке, в ходе которой толщина образца становилась примерно 100 мкм. После нанесения на облучённую поверхность эпоксидной смолы для предотвращения распыления, образцы помещались в установку EM09100IS (JEOL, Япония) для ионного утонения, таким образом, образцы утонялись в поперечном сечении (cross-section). В качестве пучка, который обрабатывает поверхность используют инертные газы, обычно аргон. Угол падения ионов составляет не больше 6°, энергия падающего пучка от 4 – 6 кэВ, причём напряжения в процессе утонения уменьшают.
Рисунок 9 – Поэтапная схема приготовления фольги для ПЭМ, синим цветом обозначена облучённая поверхность, красным – участки, толщиной около 100 нм
Ввиду того, что в данной работе стоит задача исследования структуры поверхностных и приповерхностных слоёв TiNi после модификации

ионами Та важно было получить такие образцы для дальнейшего исследования, которые предоставляют возможность исследовать микроструктуру в поверхностных и приповерхностных слоях после ионной обработки [24].
Исследования образцов осуществлялось на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 (JEOL) в ЦКП «Нанотех» Института физики прочности и Материаловедения СО РАН при значении ускоряющего напряжения 200 кВ. На разных участках образца были проведены съёмки микро- и нано- дифракций, которые обеспечили необходимые данные о внутренней структуре материала. При съёмке микродифракции диафрагма выделяет на образце область диаметром 200 нм, нанодифракция представляет собой сходящийся пучок, выделяемый на поверхности область диаметром от 30 нм. Различные режимы дифракций позволяют выделить необходимую область на образце не задевая лишнего, тем самым обеспечивая объективные экспериментальные данные.
В просвечивающем электронном микроскопе источником электронов является нагретая вольфрамовая нить, создающая пучок электронов с плотностью тока до 5 × 104 А/м2. Пучок высокоэнергетичных электронов фокусируется с помощью системы электромагнитных линз – конденсорных линз, или проще катушек, за счёт регулировке тока, индуцированного в линзах. Предметный столик позволяет наклонять образец в одной или двух плоскостях.

Просвечивающий электронный микроскоп состоит из электронной пушки, [70]

которая обеспечивает пучок электронов и системы электромагнитных линз. Под электромагнитными линзами подразумеваются электростатические и магнитные поля, создаваемые катушками и обладающие осевой симметрией. Осью симметрии поля является оптическая ось линзы. ПЭМ обычно работает в двух режимах – тёмное и светлое поле. Если диафрагма помещена в задней фокальной плоскости объектива, а апертура пучка меньше брэгговского угла, изображение наделяется массовым или дифракционным контрастом. В этом случае, интенсивность изображения отражает изменение количества электронов, достигших разных точек поверхности образца, это соответствует изображению в светлом поле. Если наклон первичного пучка равен углу Брэгга, а апертура диафрагмы меньше брэгговского угла, то первичный пучок не проходит через диафрагму, и в результате создаётся изображение в тёмном поле [23].
Для расшифровки микродифракций, полученных на ПЭМ, используется специальная программа, написанная в Mathcad. С её помощью проводили расшифровку микродифракций (РМД) без использования стандартных проекций кристаллографических плоскостей. При этом для расшифровки

использовали данные о структуре всех фаз, характерных для системы Ti-Ni, и [47]

параметры решёток фаз B2 и B19'. Разработанная программа для расшифровки микродифракций позволяет не только определять индексы кристаллографических плоскостей любых типов структур, но и рассчитывать значения параметров решёток конкретных фаз с заданной точностью. Вид главного окна программы представлен на рисунке 10.
Рисунок 10 – Вид программы для расшифровки микродифракций
2.3 Исследования распределения элементов по глубине материала методом Оже-электронной спектроскопии
Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) является одной из самых распространённых методов определения концентрации атомов элементов, входящих в состав многокомпонентных материалов по интенсивности Оже-пиков. Главным преимуществом ОЭС

является очень малая глубина анализа, что делает [13]

этот метод подходящим для исследования поверхностных слоёв [28].
Для получения распределения

по поверхности снимается интенсивность оже-пика данного элемента как функция положения электронного пучка, который сканирует поверхность. Состав образца как функция глубины может быть определён, если сочетать ЭОС с ионным травлением. [3] Интенсивность определённого пика снимается [18]как функция времени распыления, после чего по интенсивностям пиков вычисляют состав, а время распыления пересчитывается в [3]глубину. [18]Толщина анализируемого слоя поверхности твёрдого тела определяется глубиной выхода Оже-электронов, которая зависит от их энергии и для разных металлов составляет 0.5 – 2.0 нм [29].
[7]

Определение элементного состава поверхностных слоёв никелида титана после модификации ионами тантала, а

также распределение химических элементов по глубине от поверхности образца проводили методом [7]

ЭОС на установке «Шхуна 2» в ЦКП НИИ ЯФ (г. Томск). Погрешность данного метода составляет 1 – 5 %, а чувствительность при определении различных элементов изменяется в диапазоне от 0.01 до 1 ат. %.
2.4 Энерго-дисперсионный анализ (рентгеновский микроанализ)
Просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 оснащён приставкой рентгеновского микроанализа INCA Energy, позволяющей осуществить количественный и качественный анализ материала на основе характеристического рентгеновского излучения, излучаемого образцом в камере ПЭМ. При воздействии на материал электронным пучком возбуждается рентгеновский спектр, по длине волны характеристического рентгеновского излучения можно идентифицировать не только химический элемент, но и его распределение по образцу [24]. В качестве детектора характеристического рентгеновского излучения используется дрейфовый кремниевый детектор, источником электронов высокой энергии является электронная пушка просвечивающего электронного микроскопа. Электроны, испускаемые катодом, ускоряются электронной пушкой и сводятся в пучок, который дополнительно фокусируется конденсорными линзами и проецируется на образец.
Непосредственная съёмка и обработка результатов осуществляются на компьютере и с помощью специального программного обеспечения Aztec, вывод информации о концентрации элементов выводится на монитор.
Ошибка измерений может составить ± 2 %, если концентрация выше нескольких процентов. Данный вид анализа позволяет количественно анализировать элементы, начиная с бора (Z = 5) при условии, что образец не имеет поверхностных загрязнений.
Результаты и их обсуждение
3.1 Концентрационные профили распределения элементов в поверхностном слое NiTi после ионной имплантации Та
На рисунке 11

представлены концентрационные профили распределения элементов в поверхностных слоях образцов [3]

после имплантации Та: с режимом обработки 1 (= 3 × 1017 см-2) (а); с режимом обработки 2 (= 6 × 1017 см-2) (б), полученные методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Анализ концентрационных профилей показал, что распределение, как имплантируемых ионов, так и компонентов сплава и примесей по глубине неоднородно и зависит от дозы облучения. На поверхности сплавов с Ti всегда присутствует наружный оксидный слой [9, 10, 17 – 20]. Для сплава NiTi данный слой содержит кислород, адсорбированный на поверхности из остаточной атмосферы вакуумной камеры ионного имплантера, а также титан. Как следует из рисунка 11, толщина оксидного слоя зависит от режима имплантации и увеличивается от 10 нм до 30 нм для режима 1 и режима 2 соответственно. Кривая распределения концентрации кислорода при режиме 1 имеет максимум 50 ат. % непосредственно на поверхности и быстро спадает до значения 5 ат. % на глубине около 20 нм, а далее до 3 ат. % на глубине 100 нм. При режиме 2 кислород имеет максимум концентрации около 45 ат. % в широком оксидном слое и спадает до 5 ат. % на глубине около 70 нм от поверхности. Далее также следует плавное уменьшение концентрации О до примерно 2 – 3 ат. % на глубине 100 нм. Следует отметить, что концентрационный профиль Ni в результате обеднения данным элементом поверхности смещен на

глубину оксидного слоя независимо от режима имплантации. Далее концентрация Ni резко увеличивается до значений, близких к 50 ат. % на глубине около 20 нм для режима 1 и на глубине около 60 нм для режима 2. Отметим, что максимум имплантируемого элемента Та локализован внутри ионно-модифицированного слоя на глубине 20 – 30 нм и 50 – 60 нм от поверхности для режимов имплантации 1 и 2 соответственно. При этом концентрация легирующего элемента не превышает 10 ат. % для обоих режимов.

Известно, что содержание в Ni является важным параметром, характеризующим состояние поверхностных слоев NiTi [9, 10, 17, 18]. Полученные в настоящей работе данные свидетельствует о значительной потере Ni в наружных оксидных слоях, что согласуется с результатами других исследователей. К факторам, определяющим данный эффект, относят:

а) процесс предпочтительного распыления атомов Ni, для которых скорость распыления в 4 раза выше, чем для Ti [18];

б) более сильные связи Ti-O по сравнению с Ni-O [9, 10, 17, 18].

В пользу последнего свидетельствует характерная «петля», образуемая профилями распределения Ni и Ti в ионно-модифицированном слое материала (рисунок 11). Благодаря диффузии Ni от поверхности его атомы аккумулируются в областях с меньшим содержанием кислорода, при этом максимум локализации Ni находится около границы оксид – ионно-модифицированный слой.

Максимум имплантируемого элемента Та расположен на глубине 20 – 30 нм и 50 – 60 нм для режимов 1 и 2 соответственно и составляет 10 ат. % для обоих режимов имплантации. Следует отметить, что имплантируемый Та локализован около границы оксидного слоя и его содержание в оксидном слое минимально, несмотря на большое сродство с атомами кислорода. Небольшое перекрытие профилей распределения Та и О наблюдается при увеличении дозы облучения. Данный эффект можно связать с низкой подвижностью атомов Та по сравнению с более мобильными атомами Ti.

Толщина ионно-модифицированного слоя материала, которая заканчивается после выравнивания содержания Ni и Ti, составляет соответственно 80 нм и 100 нм (рисунок 11).

а) доза = 3 × 1017 см-2; б) доза = 6 × 1017 см-2

Рисунок 11 – Концентрационные профили распределения элементов по глубине образцов после ионно-плазменного легирования, полученные методом Оже-электронной спектроскопии

С увеличением дозы облучения наблюдается рост толщины оксидного слоя, смещение максимумов локализации как имплантируемого Та, так и компонентов сплава Ni и Ti в сторону больших глубин. Помимо смещения происходит уширение концентрационного профиля Та. Полученные результаты согласуется с данными о линейной зависимости глубины максимального содержания имплантируемого элемента в поверхностных слоях Ti и сплавов на его основе, а также толщины формирующегося оксидного слоя от дозы облучения [14, 17]. Толщина

ионно-легированного слоя также зависит от дозы облучения, но зависимость описывается логарифмической функцией [17].

3.2 [4]

Послойное исследование структуры поверхностных и приповерхностных слоёв NiTi методом просвечивающей электронной микроскопии

Исследование структуры поверхностных слоев монокристаллов NiTi методом ПЭМ показало, что после ионно-пучковой обработки [1]Та формируется [2] хорошо обособленный модифицированный слой, в котором можно выделить два основных подслоя: 1) наружный оксидный слой; 2) аморфный ионно-модифицированный слой. Между ионно-модифицированным аморфным слоем и основным материалом, [1]

как правило, присутствует слой материала с повышенной дефектностью (рисунок 12).

а) светлопольное изображение структуры поверхностных слоёв;

б)

микродифракция приповерхностного слоя (на рисунке – область б);

в) нанодифракция аморфного ионно – модифицированного слоя (область в);

г) микродифракция оксидного и частично аморфного слоя (область г);

д) приповерхностный дефектный слой

[1]

Рисунок 12 – Поверхностные слои TiNi после модификации ионами Та

3.2.1 Атомно-кристаллическая структура поверхностного оксидного слоя

На рисунке 13 а представлено светлопольное изображение поверхностных слоев образца NiTi, обработанного по режиму 1. Микродифракционная картина на рисунке 13 б получена с дифракционной площади до 200 нм, захватывающей одновременно оксидный и аморфный слой. Микродифракция демонстрируют диффузное гало, свойственное аморфному слою, а также содержат серию колец из отдельных рефлексов, относящихся к оксидному слою, что свидетельствует о выделении нанокристаллитов окислов размером до 10 нм. Дифракционный анализ показал, что присутствуют оксиды TiO2 стехиометрического или близкого к нему состава. Установлено, что TiO2 встречается в фазовых модификациях брукида и рутила. Последнее подтверждается картиной нанодифракции на рисунке 13 а (диаметр зонда около 20 нм), которая демонстрирует сечения обратной решетки оксида TiO2 в модификации брукид.

а) 1 – оксидный слой; 2 – аморфный слой; приведена картина микродифракции с дифракционной площади до 200 нм;

б) нанодифракция с частицы TiO2 в оксидном слое, указанной стрелкой

Рисунок 13 – Светлопольные изображения поверхностных слоёв TiNi после имплантации Та с дозой = 3×1017 см-2

Для образцов, обработанных по режиму 2 с большей дозой облучения, структура оксидного слоя является более сложной (рисунок 14). Видно, что наблюдаются два слоя: светлый наружный слой и более темный, прилегающий к нижней границе оксида. Наблюдаемый контраст позволяет полагать, что тёмный кристаллический подслой содержит оксиды тантала – элемента с большим значением Z = 73. Действительно, авторы работ [26 – 29] по результатам исследований оксидных слоев после ионной имплантации NiTi методом фотоэлектронной спектроскопии делают вывод о возможном присутствии в наружном слое частиц оксидов Та2О5. Однако надежных экспериментальных данных ПЭМ, подтверждающих наличие оксидов тантала в имплантированных слоях NiTi, до сих пор не представлено.

а) светлопольное изображение структуры, стрелкой отмечена наночастица диоксида титана; б) микродифракция снята с области, захватывающей оксидный слой; в) тёмнопольное изображение наночастицы TiO2, отмеченного в рефлексе стрелкой

Рисунок 14 – Светлопольные изображения поверхностных слоёв TiNi после имплантации Та с дозой = 6 × 1017 см-2

Анализ микродифрактограмм на настоящем этапе исследований также не позволил надежно разделить оксиды TiO2 и Та2О5. Это связано с тем, что межплоскостные расстояния данных фаз очень близки (рисунок 15).

Тем не менее, данные ОЭС, представленные на рисунке 11 б, демонстрируют небольшое перекрытие концентрационных профилей Та и О вблизи границы оксидного слоя, что позволяет предполагать наличие в прилегающем к ней слое частиц Та2О5. Увеличение дозы облучения сопровождается ростом температуры и количества радиационных дефектов, что способствует увеличению диффузионной подвижности более тяжелых атомов [9, 13, 15 – 17].

а) соответствующее светлопольное изображение оксидного слоя

(= 6 × 1017 см-2); б) стрелкой указан подслой, содержащий оксиды Та

Рисунок 15 – Идентификация микродифракционной картины (указаны системы TiO2 и Та2О5)

3.2.2 Структура

аморфного ионно-модифицированного слоя

Под поверхностным оксидным слоем расположен аморфный ионно-модифицированный слой ([1]

рисунок 16). Аморфную структуру слоя независимо от режима облучения характеризует диффузное гало, соответствующее {110} B2, что

свидетельствует о существовании ближнего позиционного порядка атомов B2 в аморфном состоянии. Аморфизация поверхностных слоев при высокодозной ионной имплантации является характерным явлением для NiTi [9, 14, 19, 20, 22]. Несмотря на то, что вопрос о возможных механизмах аморфизации при высокодозном облучении остается дискуссионным, наиболее вероятной причиной считается накопление радиационных точечных дефектов после прохождения каскадов атомных смещений (КАС) до концентрации выше критической, которая делает более выгодным аморфное состояние [9, 14, 30, 31]. При этом особенностью аморфизации в NiTi является сохранение ближнего позиционного порядка, близкого к ближнему порядку 2, о чём свидетельствует сохранение на картинах микродифракции отражения {110}. Согласно [31], максимальная амплитуда атомных смещений в NiTi при высокодозном воздействии частиц не превышает 7 % от параметров исходной решетки (искажения из-за различия атомных размеров Ni и Ti составляет около 10 %). Это позволяет говорить об аморфизации дисторсионного типа с искажениями исходного кристалла в масштабах элементарной ячейки NiTi.

а) = 3 × 1017 см-2, (диаметр зонда до 40 нм);

б) = 6 × 1017 см-2, (диаметр зонда до 25 нм)

Рисунок 16 – Светлопольные изображение поверхностных слоёв и нанодифракций с аморфного слоя после ионной имплантации для двух режимов

Аморфный слой имеет толщину 80 нм и 100 нм для условий имплантации по режиму 1 и 2 соответственно.

Следует отметить, что, независимо от дозы облучения наблюдается [73]неоднородность сорбционного контраста внутри аморфного слоя, которая позволяет разделить его по глубине на две зоны: ближе к поверхности находится более темный слой толщиной 30 ÷ 50 нм, глубже – более светлый слой. [1]

Оказалось, что толщина данного слоя не зависит от режима обработки. Согласно сорбционному контрасту для аморфного материала [36], в темном слое может быть локализован более тяжелый элемент, в нашем случае – Ta.

Более детальное исследование аморфного слоя на различной его глубине с помощью картин нанодифракции (диаметр зонда до 20 – 40 нм) показало следующее. В режиме нанодифракции диффузное гало, распадается на множество слабых и «размытых» рефлексов (рисунок 16).

Это указывает на формирование аморфной структур, отличающихся неоднородностью состояния с перепадами плотности и элементного состава. В большей степени это характерно для ближайшего к поверхности темного слоя, обогащённого танталом.

Полученные данные о неоднородном распределении тантала внутри аморфного ионно-модифицированного подтверждается результатами количественного энергодисперсионого анализа (ЭДС) изменения концентрации атомов Ta, Ti и Ni по глубине. Рисунок 17 демонстрирует хорошее согласие качественных и количественных данных ЭДС с результатами ОЭС и ПЭМ.

а) образцы, обработанные по режиму 2; б) и режиму 1; в) приведен пример распределения по глубине областей набора рентгеновского спектра

Рисунок 17 – Зависимость относительного содержание Ti, Ni, Ta по глубине результаты энерго-дисперсионного анализа (ЭДС), совмещённые со светлопольным изображением, демонстрирующие слой локализации атомов Ta в поверхностных слоях образцов

3.2.3 Формирование ионно-модифицированного слоя на поверхности частиц Ti2Ni

На рисунке 18 приведены частицы фазы Ti2Ni, наличие которой подтверждает микродифракционный анализ. Эти образовались в результате отклонения от эквиатомного состава вследствие температурного влияния. Формирование таких частиц является отличительной особенностью сплавов на основе TiNi, частицы Ti2Ni имеют ГЦК структуру типа Fe4W2C (Fd3м) с параметром решётки a = 1.1278 нм [5].

Стоит отметить, что наличие частиц Ti2Ni не влияет на формирование ионно-модифицированного слоя, а может только изменить морфологию поверхности, что подтверждает светлопольное изображение и соответствующие микродифракции. Других частиц, которые могут образовываться в сплаве, например, TiC, Ni3Ti обнаружено не было.

Рисунок 18 – Светлопольные изображения слоёв с областями, с который сняты соответствующие микродифракции

3.2.4 Структура приповерхностного слоя

На рисунке 19 изображена структура приповерхностоного слоя после ионного-плазменного легирования.

Существенный объем дилатации при формировании ионно-модифицированного слоя, как правило, приводит к появлению упругих сжимающих напряжений в приповерхностном слое [9]. Эффект дилатации приводит к деформационному отклику материала и проявляется в повышенной плотности дефектов на расстояниях много больших глубины пробега имплантированных частиц связан с влиянием высокодозного ионного облучения на распространение деформаций вглубь материала на глубины, превышающие на порядки проекционный пробег имплантированных ионов (от 50 до 200 нм). Так, на глубине нескольких микрон независимо от режима обработки наблюдается генерация дислокаций, дислокационных петель, дислокационной структуры и формирование сетчатой структуры. Ближний к облучаемой поверхности слой глубиной 1.5 ÷ 2 мкм отличается низкой плотностью прямолинейных дислокаций и дислокационных петель, что может быть результатом процессов возврата, связанными нагревом поверхностных слоев во время ионно-пучковой обработки.

Рисунок 19 – Светлопольные изображения приповерхностных слоёв после имплантации

Другой особенностью данного подслоя является наличие фазы со структурой R-мартенсита, что однозначно выявляется из картины микродифракции на рисунке. На рисунке 20 изображён первый тип, который находился в сплаве до модификации. Такой тип пластин локализован на расстоянии 5 – 10 мкм от поверхности. На светлопольных изображениях структуры R-пластин при различных углах наклона гониометра (рисунок 19) хорошо видно, что причиной недопревращения R-фазы является блокировка ее пластин высокой дислокационной плотностью. Локализация скоплений дислокаций вызвано высокими внутренними напряжениями, возникающими около границ мартенситных пластин в приповерхностном слое в процессе имплантации.

а) светлопольное изображение; б) микродифракция;

в) темнопольное изображение в рефлексе R-фазы

Рисунок 20 – Пластины R-мартенсита

Второй тип R-фазы, предположительно, формируется после ионной модификации. Данный тип находится на расстоянии около 0,3 мкм от поверхности, и расположен вдоль поверхности образца (рисунок 21). Появление R-фазы связывают со сдвигом температурного интервала превращений и подавлением образования фазы B19(в тонких приповерхностных слоях при имплантации [9, 10, 20].

а) микродифракция (совмещённая матрица+R-фаза; б) светлопольное изображение R-фазы

Рисунок 21 – Пластины R-мартенсита

Таким образом,

результаты исследования структуры поверхностного слоя NiTi, имплантированного Ta [2]

показали, что независимо от режима облучения, наблюдается

неоднородное распределение элементов по глубине поверхностного слоя, что сопровождается формированием ряда подслоев с различной структурой.
[1]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что на поверхности имплантированого материала формируется оксидный слой, содержащий преимущественно оксиды титана TiO2. С повышением дозы облучения толщина оксидного слоя увеличивается и происходит изменения его структуры с образованием подслоя, обогащенного Ta.

Установлено, что

неоднородное распределение элементов по глубине поверхностного слоя [1] TiNi после ионной имплантации Ta, [2]

независимо от режима, сопровождается формированием ряда подслоёв с различной структурой. Можно выделить два основных слоя –

оксидный слой (нанокомпозитная керамика) и аморфный ионно-модифицированный слой.
В аморфном слое локализован имплантируемый элемент – Та. Максимальная концентрация Та и глубина его проникновения зависит от режима имплантации (с повышением дозы максимум имплантируемого элемента смещается вглубь образца).
Данные энерго-дисперсионного анализа и Оже-электронной спектроскопии свидетельствуют о значительной потере Ni в оксидном слое, что является важнейшим фактором при использовании TiNi в медицине в качестве имплантатов.
Эффект дальнодействия (дилатации), наблюдаемый на глубине 2 – 5

мкм проявляется в генерации дислокаций, дислокационных петель, дислокационных скоплений.
В [1]

приповерхностном слое были обнаружены 2 типа пластин R-мартенсита. Первый тип пластин находится на глубине 5 – 10 мкм от поверхности и находился в материале до ионной имплантации. Второй тип располагается вдоль поверхности, на расстоянии около 0,3 мкм. Предположительно, данный тип пластин образовался после ионной имплантации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Корнилов И. И. Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти» / И. И. Корнилов, О. К. Белоусов, Е. В. Качур. – М. : [3]Наука., 1977. – 180 с.

Сплавы с эффектом памяти [4]формы / К. Ооцука [и [10]

др.]. – М. : Металлургия, 1930. – 224 с.

Otsuka K. [4]Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys / K. [3]Otsuka, X. Ren // Progress in [4]

material science. – 2005. – № 50. – P. 511–678.

Хачин В.Н. [10]Никелид титана: структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев – М.: [3]Наука, 1992. – 160 с.

[10]Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2006. – 435 с.

[6]

Лихачёв В. А. Эффект памяти формы // СОЖ Физика металлов. – 1997. – №3. – С. 107–112.
Miyazaki S. Shape memory alloys for biomedical applications / S. Miyazaki, T. Yoneyama. – Woodhead Publishing in materials. – 2009. – 327 с.

Деформация Бейна при термоупругих мартенситных превращениях в интерметаллидах на основе никелида титана / А.А. Клопотов [и др.] // Изв. РАН. Сер. физическая[46]

. – 2008. – Т. 72. – № 8. – С. 1098–1101.
Эффект памяти формы и сверхэластичность сплавов никелида титана, имплантированных высокими дозами ионов / А.Д. Погребняк [и др.] // Успехи химии. – 2013. – № 82. – С. 1135–1159.

Shabalovskaya S. [39]Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications / S. Shabalovskaya, J. Anderegg, J. Van [3]Humbeeck // Acta [39]

iomaterialia. – 2008. – V. 4. – P. 447–467.
Manufacturing and processing of NiTi implants: A review / H. Elahinia Mohammad [et al.] // Progress in material science. – 2012. – V. 57. – P. 911–946.
A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys / A. iesiekierski [et al.] // Elsevier. – 2012. – V. 8. – P. 1661–1669.
Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы / Ф.Ф. Комаров. – М. : Металлургия, 1990. – 216 с.
Коротаев А.Д.

Аморфизация металлов методами ионной имплантации и ионного перемешивания / А.Д. [6]

Коротаев, А.Н. Тюменцев // Изв. Вузов. Физика. – 1994. – №8. – С. 3–30.
Schmidt . Nanostructures by ion beams // Radiation Effects & efects in Solids. – 2007. – V. 162. – № 3–4. – P. 171–184.
Chung-Soo K. Review: evelopments in micro/nanoscale fabrication by focused ion beams / K. Chung-Soo, A. Sung-Hoon, J. ong-Young // Vacuum. – 2012. – V. 86. – P. 1014–1035.

Курзина И.А. [35]Градиентные поверхностные слои на основе [4]интерметаллидных [35]частиц: синтез, структура, свойства / И.А. [4]Курзина, Э.В. Козлов, Ю.П. Шаркеев. – Томск: Изд-во НТЛ, 2013. – 260 с.

Тап L. Surface characterization of NiTi modified by plasma source ion implantation / L. [3]Tan, W. C. Crone // [62]

Acta Materialia. – 2002. – V. 50. – P. 4449–4460.
Levintant-Zayonts N. Surface characterization and wear behavior of ion implanted NiTi shape memory alloy / N. Levintant-Zayonts, S. Kucharski // Vacuum. – 2009. – V. 83. – P. 220–223.
Kucharski S. Mechanical response of nitrogen ion implanted NiTi shape memory alloy / S. Kurchanski, N. Levintant-Zayonts, J. Luckner // Materials and esign. – 2014. – V. 56. – P. 671–679.
Effect of ion modification on regularities of inelastic behavior of composite materials of TiNi coated Mo and Ta / L.L. Meisner [et al.] // Perspekt. Mater. – 2011. – V.13. – P. 572.
Inhomogeneous structure of near-surface layers in the ion-implanted NiTi alloy / T. Czeppe [et al.] // Vacuum. – 2009. – V. 83. – P. 214–219.
Бушнев Л.С.

Основы электронной микроскопии / Л.С. Бушнев, Ю.Р. Колобов, М.М. Мышляев. – Томск: Изд-во Том. ун-та. 1989. – 218 с.

[5]Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М : Техносфера, 2006. – 384 с.

[49]

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия / А.В. Пирогов [и др.]. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 72 с.

Surface modification of NiTi alloy with tantalum to improve its biocompatibility and radiopacity / Y. Cheng [[3]

et al.] // Materiar Science. – 2006 – № 41. –P. 4961–4964.
Zhao T. Effective inhibition of nickel release by tantalum-implanted TiNi alloy and its cyto-compatibility evaluation in vitro / T. Zhao, R. Yang, Ch. Zhong // Material Science. – 2011. – P. 2529–2535.
28. Effect of Ta2O5/TiO2 thin film on mechanical properties, corrosion and cell behavior of the NiTi alloy implanted with tantalum / Y. Li [et al]. // Materials Science and Engineering. – 2010. – № 30. – P. 1227–1235.

29.

Surface modification of TiNi alloy through tantalum immersion ion implantation / Cheng Y. [[64]

et al]. //Surface and Coatings Technology. – 2004. – V. 176. – № 2. – P. 261–265.
30. Пархоменко В. Д.

Влияние химического состава на аморфизацию быстрыми нейтронами сплавов на основе никелида титана / В. Д. Пархоменко, С. Ф. Дубинин, С. Г. Теплоухов // Физика твёрдого тела[38]

. – 2008. – № 10. – С. 1737–1740.
31. Пархоменко В.Д.

Радиационная модификация никелида титана быстрыми нейтронами / В.Д. Пархоменко, С.Ф. Дубинин // [63]

Физика металлов и материаловедение. – 2012. – № 7. – С. 673–701.
32. Spense J.C.H. High-resolution Electron Microscopy / J. H. C. Spense. – New York: Oxford, 2013. – 403 p.
8
б
а
1
а
б
2
в
б
а
а
б
а
в
б
в
б
а