

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ XV РОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ СТУДЕНЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

18–20 мая 2016 г., г. Томск, Россия

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2016

Исследование градиентной структуры поверхностных слоев NiTi, формирующейся при ионной имплантации

Е.Ю. Шмидт¹, С.Л. Гирсова²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, г. Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, Томск
E-mail: shmidt.rin@yandex.ru

Investigation of the gradient structure of NiTi surface layers formed by ion implantation

E.Yu. Shmidt¹, S.L. Girsova²

¹National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

²Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS, 634055, Tomsk
E-mail: shmidt.rin@yandex.ru

Никелид титана является материалом, широко используемым в медицине. С целью сохранения уникальных механических свойств и повышения функциональных свойств на поверхности NiTi создают защитные слои, которые обладают улучшенными эксплуатационными свойствами и минимизируют высвобождение токсичного для организма Ni [1, 2]. Одним из способов модификации поверхности NiTi является ионная имплантация, позволяющая создавать ионно-легированные слои с высокой биосовместимостью, коррозионной и усталостной стойкостью [1].

Цель настоящей работы – исследование структуры поверхностных слоёв NiTi после ионного легирования Ta, которое обеспечивает создание покрытий с хорошими свойствами биосовместимости и рентгеноконтрастности [3].

Исследовали сплав $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ со структурой B2 и средним размером зерна 20 мкм. Ионную модификацию поверхности проводили на ионном имплантере «ДИАНА-3» с применением импульсных однокомпонентных пучков ионов Ta с флюенсом $D = 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при среднем значении ускоряющего напряжения 80 кВ с частотой следования импульсов 50 Гц. Исследование дефектной структуры проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100 с приставкой энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) INCA Energy. Использовали тонкие фольги, приготовленные в геометрии «cross-section» ионным утонением на установке EM 09100 ion slicer.

ПЭМ исследования показали, что на поверхности образцов NiTi после ионно-пучковой обработки Ta формируется ионно-модифицированный слой, в котором можно выделить: 1) наружный оксидный слой; 2) аморфный ионно-модифицированный слой. Светлопольные ПЭМ изображения поверхностных слоёв образцов после ионно-пучковой обработки и соответствующие дифрактограммы можно видеть на рис. 1.

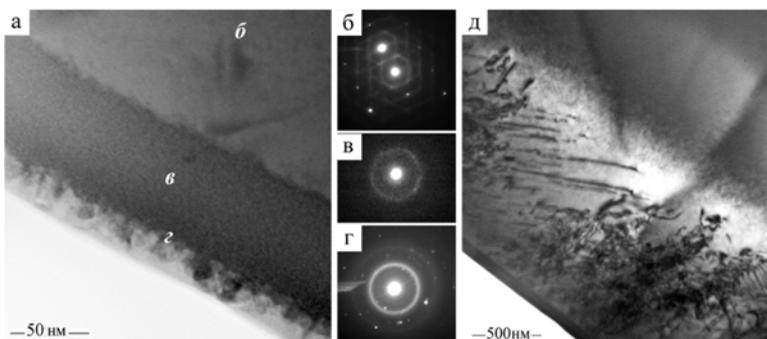


Рис. 1. Поверхностные слои NiTi после имплантации Ta: а – светлоспольное изображение поверхностных слоев; б – микродифракция приповерхностного слоя (область б); в – нанодифракция аморфного ионно-модифицированного слоя (область в); г – микродифракция оксидного слоя и частично аморфного слоя (область г); д – приповерхностный дефектный слой

Поверхностный оксидный слой имеет толщину до 30 нм. Установлено, что он содержит смесь наноксидов TiO_2 и Ta_2O_5 . Микродифракция с области «г», наряду с диффузным гало, демонстрирует серию колец отдельных рефлексов (рис. 1, г), что свидетельствует о выделения нанокристаллитов размером до 20 нм. Дифракционный анализ показал, что это преимущественно оксиды TiO_2 .

Нанодифракция (рис. 1, в) демонстрирует диффузное гало, свойственное аморфному слою. Особенностью аморфизации NiTi при высокодозной ионно-пучковой обработке является сохранение порядка, близкого к ближнему порядку B2, о чем свидетельствует присутствие на микро- и нанодифракционных картинах отражения $\{110\}_{B2}$, т.е. имеет место аморфизация с искажениями исходного кристалла в масштабах элементарной ячейки NiTi. Следует отметить неоднородность сорбционного контраста внутри аморфного слоя, которая позволяет разделить его по глубине на две зоны: ближе к поверхности находится темный слой толщиной около 40 нм и светлый слой толщиной до 50 нм. Согласно сорбционному Z-контрасту в первом слое локализован наиболее тяжелый элемент Ta. Это подтверждается данными энергодисперсионного анализа по характеру изменения отношения концентрации атомов Ta, Ti и Ni (рис. 2).

Важным параметром, характеризующим состояние поверхностных слоев, является содержание в них Ni. Данные ЭДС (см. рис. 2) свидетельствуют о значительной потере Ni (до 30 ат. %), главным образом в оксидном слое. К факторам, определяющим данный эффект, относят: а) процесс предпочтительного распыления атомов Ni, для которых скорость распыления в три раза выше, чем для Ti; б) более сильные связи Ti–O, Ta–O по сравнению с Ni–O [1]. Благодаря диффузии Ni от поверхности его

атомы аккумулируются в областях с меньшим содержанием кислорода, что сопровождается появлением характерной петли на кривых изменения относительного содержания Ti и Ni по глубине по данным ЭДС (рис. 2).

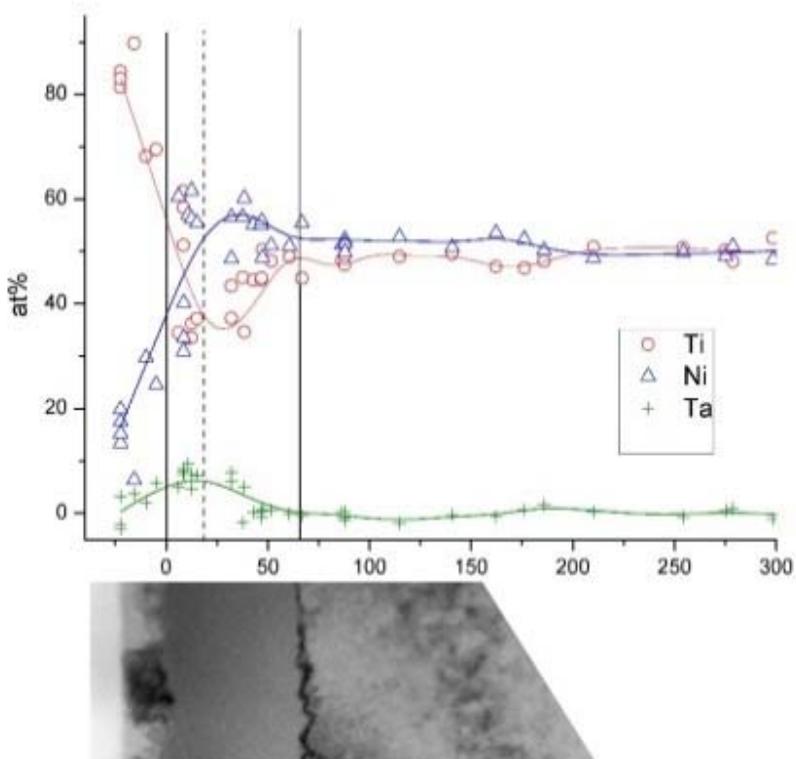


Рис. 2. Зависимость относительного содержания Ti, Ni, Ta по глубине. Приведены результаты ЭДС, совмещенные со светлопольным ПЭМ-изображением, демонстрирующие слой локализации атомов Ta

Между ионно-модифицированным аморфным слоем и основным материалом присутствует пограничный дефектный подслой (глубина $2 \div 5$ мкм) (рис. 1, δ). Известно, что переходный слой характеризуется более высоким уровнем внутренних напряжений и служит местом локализации различных дефектов [1], образующихся в ходе имплантации.

Таким образом, после ионного легирования Ta поверхностных слоев NiTi происходит формирование модифицированного слоя, в котором можно выделить: 1) поверхностный оксидный слой; 2) аморфный ионно-

модифицированный слой. К особенностям строения аморфного слоя следует отнести неоднородность распределения Ti и Ni, локализацию Ta. Перераспределение атомов сопровождается уменьшением в 2,5 раза содержания Ni в наружном слое.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (проект 23.2.1).

Литература

1. *Pogrebnyak A.D., Bratushka S.N.* Shape memory effect and superelasticity of titanium nickelide alloys implanted with high ion doses // Russian Chemical Reviews. 2013. V. 82, No. 12. P. 1135–1159.
2. *Rautray R., Narayanan R., Kim K.-H.* Ion implantation of titanium based biomaterials // Prog. Mater. Sci. 2011. № 56. P. 1137–1177.
3. *Cheng Y., Cai W., Li H.T., Zheng Y.F.* Surface modification of NiTi alloy with tantalum to improve its biocompatibility and radiopacity // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 4961–4964.