

А.С. Диков*, А.С. Ларионов, Е.А. Жаканбаев, Л.А. Дикова,
А.Ж. Сансызбаева, С.О. Акаев

Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

*e-mail: dikov@inp.kz

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ ТАНТАЛА НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ МАГНЕТРОННОМ ОСАЖДЕНИИ

Аннотация. В работе приводятся результаты исследований структурно-фазового состояния покрытий из тантала полученных методом магнетронного осаждения на подложках из никелида титана в аустенитно-мартенситном состоянии, т.е. с эффектом памяти формы. Температура подложек из никелида титана при осаждении покрытия не превышала 100 °С. Структурно-фазовое состояние покрытий из тантала определялось методом рентгеновской дифракции на разных этапах его формирования. Показано, что на начальном этапе осаждения формируются двухфазные покрытия (α - и β -Ta). Синтез покрытия из Ta приводит к увеличению межплоскостного расстояния аустенитной фазы B2 в кристаллографическом направлении (100), которое вызвано образованием микронапряжений при взаимодействии с налетающими ионами тантала. Параметры решетки фазы B19', ответственной за проявление эффекта памяти формы, при осаждении танталового покрытия не изменяются.

Ключевые слова: никелид титана, защитные покрытия, тантал, эффект памяти формы, магнетронное осаждение.

Введение. Биомеханическое гистерезисное поведение тканей организма предьявляет особые требования аналогичного гистерезисного поведения к материалам используемым при изготовлении имплантатов. Главным образом, создание гармонично функционирующих с тканями организма имплантатов позволит стабилизировать работу организма и создать условия для длительного функционирования имплантатов в заданном режиме. Одним из таких материалов, с физико-механическими свойствами близкими к тканям организма и обладающим гистерезисным поведением является сплав никелида титана (NiTi). Однако, находясь в контакте с биологической жидкостью, являющейся агрессивной средой, на поверхности имплантатов из NiTi могут протекать коррозионные процессы. К тому же, никель, присутствующий в NiTi в структурно свободном состоянии создает вероятность негативного, канцерогенного воздействия сплава на организм.

Вместе с тем, медицинские показатели применения имплантатов, стентов и катетеров из NiTi можно значительно улучшить путем нанесения на их поверхность функциональных, антикоррозионных покрытий. Например, оксидные покрытия и покрытия содержащие тантал (Ta), на металлических имплантатах улучшают их антикоррозионные свойства и повышают химическую инертность и биосовместимость [1, 2]. Наиболее эффективным методом нанесения покрытий на поверхность NiTi является магнетронное осаждение.

Целью данной работы является изучение структурно-фазового состояния покрытий из тантала в процессе их магнетронного формирования на никелиде титана.

Материал и методы исследования. Материалом для исследований выбран технический сплав NiTi с соотношением элементов: Ti - 53,46 вес. %, Ni - 46,54 вес. %. Образцы для исследований вырезались из массивной прокатанной пластины сплава, поперек направления прокатки [3]. Вырезка образцов осуществлялась методом электроискровой резки с использованием латунной проволоки. Данный метод вырезки позволяет минимизировать величину деформированного приповерхностного слоя в образце. Снятие деформационного слоя проводилось механической и электролитической полировкой поверхности.

Магнетронное осаждение Ta производилось на ионно-плазменной установке ВУП-5М в ИЯФ РК. Плазмообразующим газом служил аргон (Ar), остаточное давление в рабочей

камере составляло $3 \cdot 10^{-5}$ Па. Режимы осаждения Ta (ток катода, напряжение и время осаждения) указаны в таблице 1. Образцы перед осаждением покрытия имели комнатную температуру. Измерение толщины покрытия проводилось методом резерфордовского обратного рассеяния на ускорителе УКП-2.1.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения медной трубки CuK α . Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 оснащенное международной базой данных ICDD PDF-2. Условия съемки рентгеновских дифрактограмм были следующими: 40 kV, 25 mA, $2\theta = 20-90^\circ$, шаг $0,03^\circ$, время стояния в точке - 1 сек. При данных условиях съемки глубина проникновения рентгеновских лучей в материал составляет не более 10 мкм, что позволяет определить толщину деформированного приповерхностного слоя.

Таблица 1. Режимы осаждения покрытия из тантала на образы никелида титана

Режим осаждения	Время осаждения, мин	Толщина покрытия, нм
112 Вт (U=400 В, I=280 мА)	10	160
	20	300
	40	500

Экспериментальные результаты и обсуждение. По результатам качественного рентгеноструктурного анализа (рисунок 1 а) установлено, что матричной фазой сплава NiTi в исходном состоянии является соединение представленное сверхструктурой B2 – аустенит. Кроме аустенитной фазы (B2) в объеме материала присутствует мартенситная фаза ответственная за гистерезисное поведение – B19' и частицы вторичных фаз типа Ti₂Ni в концентрации 17 % от объема материала. Содержание фазы B19' в материале не более 4 %. В объеме исследуемого материала присутствуют метастабильные фазовые образования Ni₄Ti₂Ox и Ni₄Ti₃ содержанием до 0,2 %. Также, в исследуемых образцах содержится до 0,3 % структурно свободного никеля.

На начальном этапе формирования покрытия, 10 минут осаждения (рисунок 1 б) при значении угла $2\theta=33,659$ появляется пик интенсивностью 540 имп./сек. соответствующий β -Ta с тетрагональной решёткой ориентированной в направлении (002). Межплоскостное расстояние d составляет 2,66 Å. В диапазоне углов 2θ от 34,871 до 40,033 образуется гало аморфного тантала с рефлексом ориентированным по направлению (110). Согласно карточке (COD9008552) данный рефлекс принадлежит кубическому α танталу. Еще один рефлекс при значении угла $2\theta=70,5$ также принадлежит α -Ta который имеет большую упорядоченность в направлении (112), $d=1,337\text{Å}$.

Как отмечается в ряде работ, например [4-10], формирование танталового покрытия в двух различных кристаллических состояниях возможно. Также отмечено, что β -Ta формируемый на первых стадиях синтеза покрытий является твердым, хрупким и термически нестабильным. При этом, тепловое воздействие трансформирует β -Ta в стабильную альфа-фазу. Следует отметить, что NiTi на данном этапе все еще составляет основную фазу образца. Основной рефлекс (B2) фазы никелида титана (110) незначительно уширяется, что указывает на разориентацию вследствие образования напряжений в решётке.

Дальнейший рост покрытия, время осаждения 20 минут, приводит к формированию и значительному разрастанию аморфного гало Ta (рисунок 1 в) и увеличению интенсивности пика характерного для β -Ta в направлении (002). На данном этапе формирования покрытия фаза β -Ta является основной, однако рефлекс альфа-фазы (112), за счет усреднения результатов все еще различимы. Помимо Ta, рентгенограмма образцов с покрытием толщиной 300 нм содержит пик фазы B2 ориентированной по направлению (110). Межплоскостное расстояние фазы B2 (100), относительно значения полученного на предыдущем этапе формирования покрытия, остается неизменным.

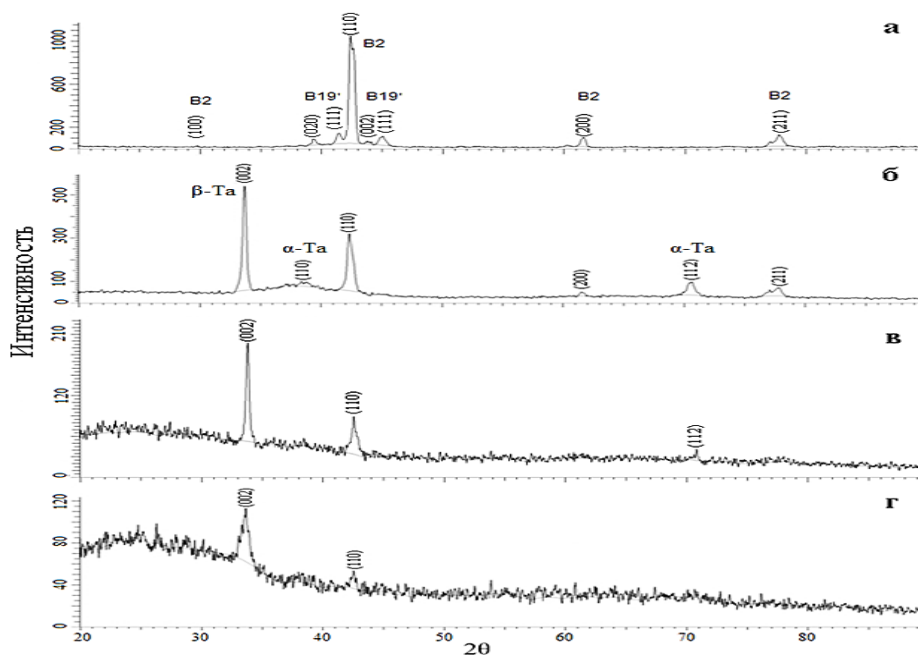


Рис. 1. Дифрактограмма NiTi до осаждения покрытия из Ta

При достижении толщины плёнки в 500 нм, время напыления 40 минут, структура покрытия становится практически полностью аморфной (рисунок 1 г). Рефлексы NiTi еле различимы на рентгенограмме, при этом отчетливо видны рефлексы фазы β-Ta которая является основной. Учитывая, увеличение интенсивности β-Ta который является термически нестабильным можно утверждать, что поверхность NiTi при осаждении не подвергается нагреву.

В таблице 2 приведены результаты прецизионных измерений параметров решетки матричной фазы NiTi – B2 и фазы B19' в образцах NiTi без покрытий и с покрытием из Ta осажденным магнитронным методом. Видно, что в результате осаждения покрытий из тантала межплоскостное расстояние решетки B2 в кристаллографическом направлении (100), угол $2\theta = 29$ градусов, незначительно увеличивается относительно значения в образцах без покрытий. Вместе с тем, межплоскостные расстояния фазовых образований B2 ориентированных в других направлениях не изменились. Также не изменились и межплоскостные расстояния фазовых образований B19' которые ответственны за проявление эффекта памяти формы.

Таблица 2. Параметры решетки фаз B2 и B19' в образцах никелида титана

2θ	B2				B19'			
	29	42	61	77	39	41	43	44
d, Å (NiTi)	2,999	2,127	1,504	1,228	2,289	2,181	2,06	2,015
d, Å (NiTi+Ta)	3,022	2,127	1,503	1,227	2,287	2,181	2,065	2,018

Изменение межплоскостного расстояния фазы B2, на начальном этапе формирования покрытий, вероятно, вызвано образованием микронапряжений при взаимодействии с налетающими ионами Ta. Результатом такого взаимодействия может быть уплотнение структуры подложки или образование твёрдого раствора внедрения тантала, поскольку известно, что тантал и другие элементы 5 группы способны образовывать твердые растворы как с титаном, так и с никелем.

Заключение. Таким образом, показано, что покрытие из тантала формируемое при режимах магнетронного осаждения $U=400$ В, $I=280$ мА является двухфазным. Синтез покрытия из Та приводит к увеличению межплоскостного расстояния аустенитной фазы В2 в кристаллографическом направлении (100), что обусловлено образованием микронапряжений на поверхности никелида титана при взаимодействии с налетающими ионами Та. Параметры решетки фазы В19', ответственной за проявление эффекта памяти формы, при осаждении танталового покрытия не изменяются. Можно утверждать, что покрытие из Та не вносит существенных изменений в структурно-фазовое состояние сплава с эффектом памяти формы, и может быть применено в качестве защитного барьера для изделий из никелида титана медицинского назначения.

Исследования проведены в рамках гранта МОН РК № AP08052572.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Алексеевский С.А., Василевич С.В., Комлев А.Е. Влияние имплантатов с отрицательным электретным покрытием Та2О5 на процессы репаративного тендогенеза в эксперименте и первый опыт их клинического применения // Воен.-мед. журн. 2009. Т. 330, вып. 4. С. 70–72.

[2] Roy M., Balla V.K., Bandyopadhyay A., Bose S. MgO-Doped Tantalum Coating on Ti: Microstructural Study and Biocompatibility Evaluation // ACS Applied Materials and Interfaces. 2012. Vol. 4, N 2. P. 577–580.

[3] Ghyngazov, S., Poltavtseva, V., Larionov, A., Satpaev, D. Features of changes in the structure and properties of titanium nickelide irradiated with MeV xenon ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2020, 464, стр. 23–27

[4] Zhang Y.S., Wei Q.M., Niu H.Z., Li Y.S., Chen C., Yu Z.T., Bai X.F., Zhang P.X. Formation of nanocrystalline structure in tantalum by sliding friction treatment // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014. - Vol. 45. – P. 71–75.

[5] Zhang Y.S., Zhang X.M., Wang G., Bai X.F., Tan P., Li Z.K., Yu Z.T. High strength bulk tantalum with novel gradient structure within a particle fabricated by spark plasma sintering // Materials Science and Engineering A, 2011. - Vol. 528. – P. 8332– 8336.

[6] Silva R.A., Silva I.P., Rondot B. Effect of surface treatments on anodic oxide film growth and electrochemical properties of tantalum used for biomedical applications // Journal of Biomaterials Applications, 2006. - Vol. 21. Issue 1. – P. 93-103.

[7] Zhou Y.M., Xie Z., Xiao H.N., Hu P.F., He J. Effects of deposition parameters on tantalum films deposited by direct current magnetron sputtering // Vacuum, 2009. - Vol. 83. – P. 286–291.

[8] Bernoulli D., Müller U., Schwarzenberger M., Hauert R., Spolenak R. Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and composition // Thin Solid Films, 2013. - Vol. 548. – P. 157–161.

[9] Navid A.A., Hodge A.M. Nanostructured alpha and beta tantalum formation—Relationship between plasma parameters and microstructure // Materials Science and Engineering A, 2012. - Vol. 536. – P. 49– 56.

[10] Navid A.A., Hodge A.M. Controllable residual stresses in sputtered nanostructured alpha-tantalum // Scripta Materialia, 2010. - Vol. 63. – P. 867–870.

REFERENCES

[1] Alekseyevskiy S.A. et al Voyen.-med. zhurn. 330(4). p. 70–72.

[2] Roy M., et al ‘MgO-Doped Tantalum Coating on Ti: Microstructural Study and Biocompatibility Evaluation’, ACS Applied Materials and Interfaces, 4(2), p. 577–580.

[3] Ghyngazov S. et al ‘Features of changes in the structure and properties of titanium nickelide irradiated with MeV xenon ions’, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2020, 464, p. 23–27

[4] Zhang Y.S. et al ‘Formation of nanocrystalline structure in tantalum by sliding friction treatment’, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 45, p. 71–75.

[5] Zhang Y.S. et al ‘High strength bulk tantalum with novel gradient structure within a particle fabricated by spark plasma sintering’, Materials Science and Engineering A, Vol. 528, p. 8332– 8336.

[6] Silva R.A., Silva I.P. and Rondot B. 'Effect of surface treatments on anodic oxide film growth and electrochemical properties of tantalum used for biomedical applications', *Journal of Biomaterials Applications*, 21(1), p. 93-103.

[7] Zhou Y.M. et al 'Effects of deposition parameters on tantalum films deposited by direct current magnetron sputtering', *Vacuum*, Vol. 83, p. 286–291.

[8] Bernoulli D. et al 'Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and composition', *Thin Solid Films*, Vol. 548, p. 157–161.

[9] Navid and Hodge 'Nanostructured alpha and beta tantalum formation—Relationship between plasma parameters and microstructure', *Materials Science and Engineering A*, Vol. 536, p. 49– 56.

[10] Navid and Hodge 'Controllable residual stresses in sputtered nanostructured alpha-tantalum', *Scripta Materialia*, Vol. 63, p. 867–870.

**A.S. Dikov*, A.S. Larionov, E.A. Zhakanbayev, L.A. Dikova,
A. Zh. Sansyrbayeva, S.O. Akaev**

Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

*e-mail: dikov@inp.kz

STRUCTURAL AND PHASE STATES OF TANTALUM COATINGS ON A TITANIUM NICKELIDE SUBSTRATE UNDER MAGNETIC DEPOSITION

Abstract This work presents the results of studies of the structural-phase state of tantalum coatings obtained by magnetron deposition on substrates of titanium nickelide in the austenite-martensitic state. The temperature of the titanium nickelide substrates during the deposition of the coating did not exceed 100 ° C. The structural-phase state of the tantalum coatings was determined by X-ray diffraction at different stages of formation. It is shown that at the initial stage of deposition, two-phase coatings (α - and β -Ta) are formed. The synthesis of a Ta coating leads to an increase in the interplanar distance of the B2 austenite phase in the crystallographic direction (100). This is caused by the formation of microstresses upon interaction with incident Ta ions. The lattice parameters of the B19 'phase do not change during the deposition of a tantalum coating.

Keywords: Titanium nickelide, protective coatings, tantalum, shape memory effect, magnetron deposition

**А.С. Диков*, А.С. Ларионов, Е.А. Жаканбаев, Л.А. Дикова,
А.Ж. Сансырбаева, С.О. Акаев**

Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

*e-mail: dikov@inp.kz

МАГНЕТРОНДЫ ТҰНДЫРУ КЕЗІНДЕГІ ТИТАН НИКЕЛИДІНІҢ ТӨСЕНІШІНДЕГІ ТАНТАЛ ЖАБЫНЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ-ФАЗАЛЫҚ КҮЙЛЕРІ

Андатпа Мақалада пішінді есте сақтау әсері бар материал - титан никелидінің төсенішінде магнетронды тұндыру арқылы алынған тантал жабындарының құрылымдық-фазалық күйінің зерттеу нәтижелері берілген. Титан никелид төсеніш жабынының тұндыру кезіндегі температурасы 100 ° C - тан аспады. Тантал жабындарының құрылымдық-фазалық күйі, оның пайда болуының әр түрлі кезеңдерінде рентгендік дифракциямен анықталды. Тұндырудың бастапқы кезеңінде екі фазалы жабындар (α - және β -Ta) түзілетіні көрсетілген. Та жабынының синтезі кристаллографиялық бағытта B2 аустенитті фазасының жазықаралық қашықтығының ұлғаюына әкеледі (100), бұл ұшып келетін Та иондарымен әрекеттескенде микрокернеудің пайда болуынан туындайды. Пішіндік есте сақтау әсерінің көрінуіне жауап беретін B19 'фазасының тор параметрлері тантал жабынының тұнуы кезінде өзгермейді.

Негізгі сөздер: Титан никелиді, қорғаныс жабындары, тантал, пішінді есте сақтау әсері, магнетронды тұндыру