

Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 539.53:620.22:669

МИКРОТВЕРДОСТЬ НАНОСТРУКТУРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА¹

© Е. О. Насакина, Е. Д. Ковалева, М. А. Севостьянов,
А. Б. Михайлова, А. Г. Колмаков, В. Т. Заболотный²

Статья поступила 3 октября 2014 г.

Получены нано- и микроразмерные поверхностные слои тантала на плоских микроструктурных и проволоочных наноструктурных подложках NiTi. С увеличением времени распыления толщина поверхностного слоя нелинейно возрастает и происходит последовательное формирование β -Ta и α -Ta. Микротвердость наноструктурной основы на 38 %, а толстого поверхностного слоя — еще почти на 26 % выше, чем микроструктурного нитинола.

Ключевые слова: композиционные материалы; альфа-тантал; бета-тантал; нитинол; наноматериалы; микротвердость; магнетронное распыление.

Группа сплавов NiTi (нитинол) получила широкое признание как в медицине, так и в других областях человеческой деятельности за счет их уникальных механических свойств (сверхэластичности, закону запаздывания, эффекту памяти формы) [1 – 6]. Однако нитинол под действием агрессивных биосред, имеющих в организме, может подвергаться коррозионному разрушению, выделяя элементы, отрицательно воздействующие на организм. Композиционный материал на основе нитинола и поверхностных слоев, обладающих высокой коррозионной стойкостью и биосовместимостью, лишен таких недостатков. При этом необходимо, чтобы механические свойства композита не уступали исходному нитинолу. В качестве перспективного материала для поверхностных слоев можно рассматривать тантал, который наряду с очень хорошими показателями биосовместимости, коррозионной стойкости и износостойкости также обладает высокими механическими характеристиками, в том числе твердостью [7 – 17].

Цель данной работы — исследование микротвердости наноструктурного нитинола и одномерного композиционного материала на его основе с поверхностным слоем из тантала (Ta) и сравнение ее с микротвердостью микроструктурного нитинола.

Одномерный композит «подложка из нитинола — поверхностный слой из Ta» получали на комплексе Torr International с использованием метода магнетронного распыления [18 – 20] в газовой среде аргона при остаточном и рабочем давлениях $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ и $\sim 0,4$ Па соответственно. Аксиальный магнетрон с мишенью из химически чистого тантала работал при дистанции напыления порядка 20 см на постоянном токе 860 мА при напряжении 700 В в течение различного времени распыления (5 – 120 мин на участок поверхности). Перед напылением подложки подвергались предварительному ионному травлению (очистка, активация и полировка поверхности при бомбардировке ионами аргона — ПИТ).

Использование метода магнетронного распыления для создания поверхностных слоев позволяет избежать перегрева подложки [20]. Для определения температуры на ее поверхности применяли специальные образцы-свидетели из материалов с различной температурой плавления: In ($t_{\text{пл}}$ 156,4 °C), Sn ($t_{\text{пл}}$ 231,9 °C), Pb ($t_{\text{пл}}$ 327,4 °C), Zn ($t_{\text{пл}}$ 419,5 °C). Поскольку подплавления поверхности ни одного из металлов не наблюдали, сделали вывод, что температура на поверхности подложек при любом режиме не достигает 150 °C.

Использовали пластины из микроструктурного нитинола размерами 10 × 10 × 0,5 мм и проволоку диаметром 280 мкм из наноструктурного нитинола состава 55,91 % масс. Ni — 44,03 % масс. Ti. Пластины были обработаны наждачными бумагами с последующей полировкой до зеркальной поверхности с ис-

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ № 13-03-12218 и программ РАН П-5 и ОХ-2.

² Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия;
e-mail: nasakina@mail.ru

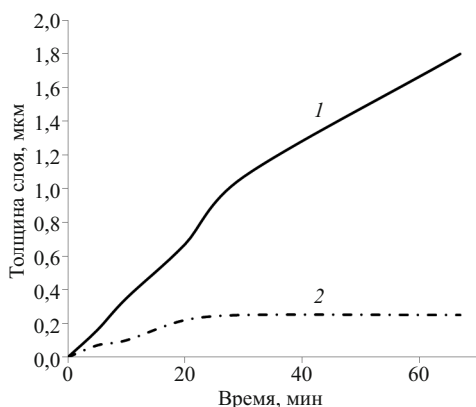


Рис. 1. Зависимость толщины поверхностного слоя от времени магнетронного распыления тантала на подложке нитинола: 1 — поверхностный слой; 2 — переходный слой

пользованием алмазных суспензий дисперсностью 3,1 и 0,05 мкм. Проволоки в исходном состоянии подвергали последовательной шлифовке наждачными бумагами с конечной обработкой пастой Гои. Уменьшение диаметра составляло до 10 мкм по сравнению с исходным, глубина поверхностных дефектов после обработки — менее 1 мкм. Для стабилизации структуры проводили отжиг на воздухе при температуре 450 °С в течение 15 мин.

Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр Ultima IV фирмы Ригаку с вертикальным гониометром и высокоскоростным полупроводниковым детектором D/teX в CuK α -излучении по методу Брегга — Брентано, а также метод косой съемки с фиксированным углом поворота рентгеновской трубки. Фазовый анализ образцов покрытий выполнен в программном комплексе PDXL с использованием базы данных ICDD.

Микротвердость определяли с помощью оснащенного оптическим микроскопом прибора WOLPERT GROUP 401/402-MVD с компьютерным управлением. Испытания проводили по схеме «микро Виккерс», используя алмазный индентор размером 10 мкм и нагрузки 100 – 200 гс. Эта схема соответствовала испытаниям на микротвердость HV по ГОСТ 9450–76. Проволочные образцы фиксировали специальной твердеющей смесью.

Результаты измерения микротвердости HV микро- (образец NiTi-1) и наноструктурного (образец NiTi-2) нитинола после ПИТ, шлифовки поверхности и отжига, а также композитов на их основе с Ta поверхностным слоем приведены ниже:

Образец	Микротвердость HV
Исходный NiTi (1)	240 $\pm$ 3
NiTi (1):	
после ПИТ	225 $\pm$ 6
композит NiTi (1):	
10 мин напыления	230 $\pm$ 4
30 мин напыления	263 $\pm$ 5
Исходный NiTi (2)	332 $\pm$ 30

NiTi (2):

после шлифовки поверхности. 390 $\pm$ 40

после отжига 399 $\pm$ 30

Композит NiTi (2):

30 мин напыления (на участок) 418 $\pm$ 40

В случае проволочных композитов указано относительное время напыления на «плоский» участок поверхности.

Наблюдается повышение микротвердости наноструктурного материала по сравнению с микроструктурным аналогом на величину ~38 %. Это можно объяснить увеличением объемной доли межзеренных границ при наноструктурировании, а также присутствием на этих границах TiO₂, твердость которого выше твердости основы [1, 17, 21, 22]. Схожий эффект при наноструктурировании наблюдали в работе [17]. В нашем случае зерна исследованного наноструктурного нитинола представляют волокна диаметром 30 – 70 нм [23].

На поверхности проволочных образцов из нитинола имеются участки микронного размера, состоящие из оксидной или углеродной фазы [23]. При удалении этой неоднородности поверхности в результате механической обработки образуется тонкий равномерный оксидный слой с малой долей примесей и возрастает микротвердость. Отжиг нитинола способствует утолщению оксидного слоя [24 – 27]. Выдержка 15 мин при 450 °С приводит к дальнейшему незначительному повышению микротвердости.

Понижение микротвердости образцов после ПИТ объясняется тем, при бомбардировке ионами аргона с поверхности удаляются оксиды и наклепанный слой с остаточными поверхностными напряжениями и дефектами.

На рис. 1 показана зависимость толщины поверхностного слоя тантала на плоской подложке нитинола от времени магнетронного распыления. С увеличением времени напыления до 20 мин толщина поверхностного (состоящего только из напыляемого вещества) и переходного (содержащего элементы как подложки, так и напыляемого вещества) слоев возрастает. При дальнейшем увеличении времени растет толщина только поверхностного слоя, причем по нелинейному убывающему закону, и происходит более равномерное распределение осаждающегося Ta на поверхности.

Рентгенофазовый анализ композитов показывает, что в зависимости от времени формируются две различные фазы тантала: β -Ta (тетрагональная кристаллическая решетка, содержащая также небольшое количество кислорода) и α -Ta (кубическая решетка). До 10 мин напыления основную фазу составляет нитинол, но наблюдается β -Ta; до 20 мин преобладающей фазой является уже β -Ta, но видно наличие и нитинола; на 29-й минуте основной пик отвечает уже α -Ta, а β -Ta и нитинол все еще есть на рентгенограмме за счет усреднения результатов по всей глубине исследования; при дальнейшем увеличении времени напыления сигнал α -Ta является доминирующим, а β -Ta

и нитинол еле заметны, т.е. при длительном времени распыления можно получить многослойную структуру «подложка – переходный слой – β -Ta – α -Ta». Зона α -фазы тем толще, чем больше время распыления. На рис. 2 показаны рентгенограммы композитов обоих видов.

Поверхность композиционного материала отличается большими значениями микротвердости по сравнению с образцами после ПИТ, так как твердость и β -Ta, и α -Ta выше, чем у нитинола [13 – 17]. Более толстый поверхностный слой соответствует большим значениям HV . В случае наноструктурированного нитинола увеличение твердости композита с поверхностным слоем толщиной 1 мкм, состоящим из смеси α - и β -фаз, составляет около 26 %.

Таким образом, исследованы образцы микро- и наноструктурного нитинола и композиционных материалов на их основе с нано- и микроразмерными слоями тантала. Показано, что наноструктурирование способствует повышению микротвердости примерно на 38 %. Механическая обработка поверхности и отжиг также повышают твердость поверхности, а предварительное ионное травление ее понижает. В зависимости от времени распыления тантал образуется в виде β - фазы или смеси и β - и α -фаз, причем содержание α -тантала тем выше, чем больше время распыления, а микротвердость композита тем больше, тем толще слой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гюнтер В. О., Ходоренко В. Н., Ясенчук Ю. Ф., Чекалкин Т. Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. — Томск: Изд-во МИЦ, 2006. — 296 с.
2. Гюнтер В. Э., Итин В. И., Монасевич Л. А. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. — 742 с.
3. Shabalovskaya S. On the nature of the biocompatibility and medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys / Bio-Medical Materials and Engineering (Bio Med Mater Eng). 1996. Vol. 6. P. 267 – 289.
4. Заболотный В. Т., Белоусов О. К., Палий Н. А., Гончаренко Б. А., Армадурова Е. А., Севостьянов М. А. Материаловедческие аспекты получения, обработки и свойств никелида титана для применения в эндоваскулярной хирургии / Металлы. 2011. № 3. С. 47 – 59.
5. Petrini L., Migliavacca F. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys / J. Metallurgy. 2011. Vol. 2011. P. 1 – 15.
6. Bose A., Hartmann M., Henkes H. A Novel, Self-Expanding Nitinol Stent in Medically Refractory Intracranial Atherosclerotic Stenosis: Wingspan Study / Stroke. 2007. Vol. 38. P. 1531 – 1537.
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. Davoud Dorrani, Elmira Solati, Mohamadreza Hantezadeh, Mahmood Ghorannevis, Amirhossein Sari. Effects of low temperature on the characteristics of tantalum thin films / Vacuum. 2011. Vol. 86. P. 51 – 55.
9. 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 in Ar-O₂ mixture / Appl. Surface Sci. 2011. Vol. 258. P. 1699 – 1703

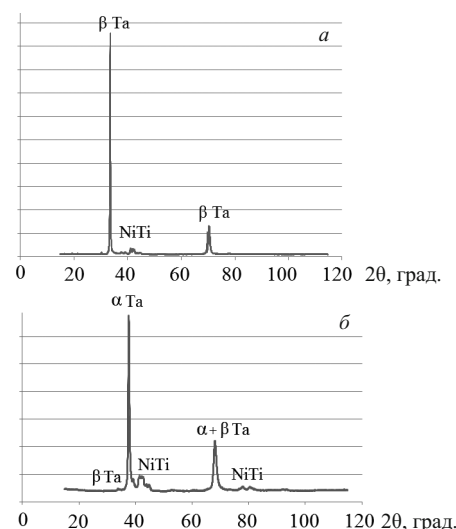


Рис. 2. Рентгенограммы фазового состава композита с поверхностным слоем, полученным за время магнетронного распыления тантала: а — 10 мин, б — 30 мин

10. Zhou Y. M., Xie Z., Ma Y. Z., Xia F. J., Feng S. L. Growth and characterization of Ta/Ti bi-layer films on glass and Si (111) substrates by direct current magnetron sputtering / Appl. Surface Sci. 2012. Vol. 258. P. 7314 – 7321.
11. Cacucci A., Loffredo S., Potin V., Imhoff L., Martin N. Interdependence of structural and electrical properties in tantalum/tantalum oxide multilayers / Surface Coatings Technol. 2013. Vol. 227. P. 38 – 41.
12. Navid A. A., Hodge A. M. Controllable residual stresses in sputtered nanostructured alpha-tantalum / Scripta Mater. 2010. Vol. 63. P. 867 – 870.
13. 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.
14. Navid A. A., Chason E., Hodge A. M. Evaluation of stress during and after sputter deposition of Cu and Ta films / Surface Coatings Technol. 2010. Vol. 205. P. 2355 – 2361.
15. Myers St., Lin J., Martins Souza R., Sproul W. D., Moore J. J. The β to α phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering / Surface Coatings Technol. 2013. Vol. 214. P. 38 – 45.
16. Navid A. A., Hodge A. M. Nanostructured alpha and beta tantalum formation-Relationship between plasma parameters and microstructure / Mater. Sci. Eng. A. 2012. Vol. 536. P. 49 – 56.
17. Zhang M., Yang B., Chu J., Nieh T. G. Hardness enhancement in nanocrystalline tantalum thin films / Scripta Mater. 2006. Vol. 54. P. 1227 – 1230.
18. Акишин А. И., Бондаренко Г. Г., Быков Д. В. и др. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы. — М.: Изд-во УНЦ ДО, 2004. — 418 с.
19. Заболотный В. Т. Ионное перемешивание в твердых телах. — М.: МГИЭМ(ТУ), 1997. — 62 с.
20. Кузьмичев А. И. Магнетронные распылительные системы. Кн. Введение в физику и технику магнетронного распыления. — К.: Аверс, 2008. — 244 с.
21. Tian H., Schryvers D., Shabalovskaya S., Van Humbeeck J. Microstructure of Surface and Subsurface Layers of a Ni-Ti Shape Memory Microwire / Microscopy and Microanalysis. 2009. Vol. 15. P. 62 – 70.
22. Колмаков А. Г., Баринев С. М., Алымов М. И. Основы технологий и применение наноматериалов. — М.: Физматлит, 2013. — 208 с.
23. Насакина Е. О., Севостьянов М. А., Гольдберг М. А., Демин К. Ю., Баикин А. С., Гончаренко Б. А., Черка-

- сов В. А., Колмаков А. Г., Заболотный В. Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni — 55,91 % (масс.), Ti — 44,03 % (масс.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии / Материаловедение. 2014. № 8. С. 40 – 46.
24. **Zhu L., Trepanier C., Fino J., Pelton A. R.** Oxidation of Nitinol and Its Effect on Corrosion Resistance / ASM Materials & Processes for Medical Device Conference (Anaheim, 8 – 10 September 2003). — Materials Park, Cleveland: ASM International, 2004. P. 156 – 161.
25. **Trepanier C., Tabizian M., Yahia L. H., Bilodeau L., Piron D. L.** Effect of modification of oxide layer on NiTi stent corrosion resistance / J. Biomed. Mater. Res. 1998. Vol. 43. P. 433 – 440.
26. **Firstov G. S., Vitchev R. G., Kumar H., Blanpain B., Van Humbeeck J.** Surface oxidation of NiTi shape memory alloy / Biomaterials. 2002. N 23. P. 4863 – 4871.
27. **Trepanier C., Fino J., Zhu L., Pelton A. R.** Corrosion resistance of oxidized Nitinol / Proceedings of SMST-2003. Monterey, CA; 2004. P. 267 – 276.