

**ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ИОННОЙ
МОДИФИКАЦИИ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ
ОБРАЗЦОВ НИКЕЛИДА ТИТАНА**

А.А. ПРОЦЕНКО¹, А.И. ЛОТКОВ², О.А. КАШИН², Д.П. БОРИСОВ², М.Г. ОСТАПЕНКО², А.А. НЕЙМАН², К.В. КРУКОВСКИЙ².

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: givemefire2012@gmail.com

**INFLUENCE OF PLASMA AND IMMERSION IONIC MODIFICATION ON
PROPERTIES OF SURFACE LAYERS OF A NICKEL-TITANIUM**

*A.A. PROTSSENKO¹, A.I. LOTKOV², O.A. KASHIN², D.P. BORISOV², M.G. OSTAPENKO²,
A.A. NEUMANN², K.V. KRUKOWSKI².*

¹Tomsk Polytechnic University

²Institute of Strength Physics and Materials Science

E-mail: givemefire2012@gmail.com

***Annotation.** The paper studies the mechanisms of microstructure formation in surface layers of a medical nickel-titanium (NiTi) alloy modified by plasma immersion implantation of silicon ions. It is shown that the treatment, depending on technological parameters, forms different structural phase states in the surface layers. The modified layers display high microhardness and high adhesion to the material bulk.*

Введение. Модификация поверхности различными ионно-плазменными методами в настоящее время широко используется для повышения коррозионной стойкости, сопротивления изнашиванию. Одним из актуальных и перспективных применений ионно-плазменных технологий является их использование для повышения биосовместимости медицинских имплантатов, в частности, внутрисосудистых стентов, которые используются для восстановления просвета кровеносного сосуда при его атеросклеротическом сужении. Однако при стентировании в ответ на имплантацию в сосуд чужеродного материала развивается местная воспалительная реакция, следствием чего является избыточное образование гладкомышечных клеток сосудистой стенки, приводящее к закрытию просвета сосуда и возвращению клинической картины - рестенозу. Развитие рестеноза вызывает необходимость проведения повторных операций по стентированию. Одним из путей предотвращения рестеноза является стимуляция восстановления повреждённого слоя эндотелиальных клеток и образования такого слоя на поверхности стента. Слой эндотелиальных клеток подавляет неконтролируемый рост гладкомышечных клеток [1]. К настоящему времени надёжно показано, что на взаимодействие клеток с имплантатами оказывает влияние химический и фазовый состав поверхностного слоя и его топография [2]. В частности, в работе [3] было установлено, что легирование методом высокодозной ионной имплантации кремнием поверхностного слоя никелида титана способствует пролиферации мезенхимальных стволовых клеток костного мозга крысы. В то же время изменение химического состава и структурно-фазового состояния поверхностных слоёв может в значительной мере изменить их механические свойства. Наиболее опасным является снижение пластичности поверхностных слоёв по сравнению с основным материалом, что может привести к их растрескиванию и отслоению в процессе эксплуатации имплантатов.

Материалы и методики. Технология плазменно-иммерсионной ионной имплантации, в отличие от классической ионной имплантации, позволяет вводить раз-

личные легирующие элементы в приповерхностный слой изделий сложной формы, какими являются сосудистые стенты. Плазменно-иммерсионную ионную модификацию поверхности модельных образцов из никелида титана проводили на вакуумно-плазменном технологическом комплексе «СПРУТ», разработанном и изготовленном в Томском государственном университете. Описание конструкции и технологических возможностей данного комплекса приведены в работе [4].

Образцы для исследований из сплава на основе никелида титана с содержанием никеля 50.9 ат.% были вырезаны в виде пластинок квадратного сечения 10×10 мм толщиной 1 мм. Механическую шлифовку поверхности выполняли на шлифовально-полировальной машине SAPHIR 550 с использованием шлифовальной бумаги разной зернистости, после чего проводили электрохимическую полировку в электролите из смеси хлорной и уксусной кислот. Для удаления остатков электролита с поверхности заготовки промывали в ультразвуковой ванне в дистиллированной воде и высушивали в сушильном шкафу. Подготовленные образцы закрепляли в специальных держателях и размещали на рабочем столе вакуумно-плазменного комплекса. В процессе обработки образцов рабочий стол вращался со скоростью 2 об./мин., с такой же скоростью вращались держатели с образцами вокруг собственной оси.

Для всех использованных режимов начальной стадией была очистка поверхности образцов аргоновой газовой плазмой, генерируемой плазмотроном. На образцы подавали импульсное отрицательное напряжение смещения с частотой 30 кГц со ступенчатым увеличением амплитуды от 50 до 1000 В. Во время очистки идёт бомбардировка поверхности образца ионами аргона, в результате чего происходит распыление загрязнённого поверхностного слоя. При этом образец разогревается до температуры 300 °С. После очистки поверхности образцов включали магнетроны с катодами из кремния, в результате чего в плазме кроме ионов аргона появляются ионы кремния. В настоящей работе были исследованы микроструктура и свойства образцов никелида титана, обработанных по двум технологическим режимам в плазме, содержащей ионы кремния, которые в работе обозначены как режимы 1 и 2. При обоих режимах нагрев образцов при очистке составлял 300 °С. В режиме 1 суммарная мощность магнетронов составила 0.8 кВт, напряжение смещения на образцах при работе магнетронов составляло 160 В, время обработки – 10 минут, при включении магнетронов одновременно работал плазмотрон. В режиме 2 работал 1 магнетрон мощностью 0.2 кВт, напряжение смещения составляло 1000 В, время обработки – 15 минут, при включении магнетрона плазмотрон отключали.

Рентгеноструктурные исследования кристаллической структуры и фазового состава образцов до и после плазменно-иммерсионной ионной обработки проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия, ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, г. Томск) в Co-K_α излучении (для отсека β -излучения использовали Fe-фильтр). Для анализа фазового состава, структуры в поверхностных и более глубоких слоях использовали симметричные (Брэгга-Брентано) и асимметричные схемы съёмок [5]. Послойный анализ элементного состава образцов NiTi с покрытиями, а также распределение химических элементов по глубине от поверхности образца проводили методом электронной Оже-спектроскопии на приборе «Шхуна-2» (ЦКП НИИЯФ, г. Томск). Структуру и химический состав материала вокруг и внутри царапин анализировали на растровом электронном микроскопе EVO 50 (Zeiss, Германия, ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН) с волнодисперсионным спектрометром Oxford Instruments Wave 500.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 приведены концентрационные профили распределения основных химических элементов в приповерхностном слое модельных образцов из никелида титана после проведения плазменно-иммерсионной ионной модификации их поверхности по режимам 1 и 2. Видно, что при обработке по режиму 1 (рисунок 1, а) на поверхности образцов сформировался слой практически из чистого кремния толщиной ~150 нм. В результате обработки по режиму 2 на поверхности образца покрытие из кремния не формируется, а наблюдается сложное распределение химических элементов, изменяющееся по глубине образца (рисунок 1, б). Максимальная концентрация кремния наблюдается на глубине около 10 нм, затем постепенно уменьшается и на глубине около 110 нм кремний отсутствует. Приведённые результаты свидетельствуют, что при обработке по режиму 1 преобладает осаждение ионов кремния на поверхность образца. При обработке по режиму 2 опережающим процессом становится распыление формирующегося покрытия с поверхности образца, в результате чего химический состав поверхностного слоя формируется за счёт имплантации ионов кремния в решётку никелида титана и их последующей диффузии вглубь образца.

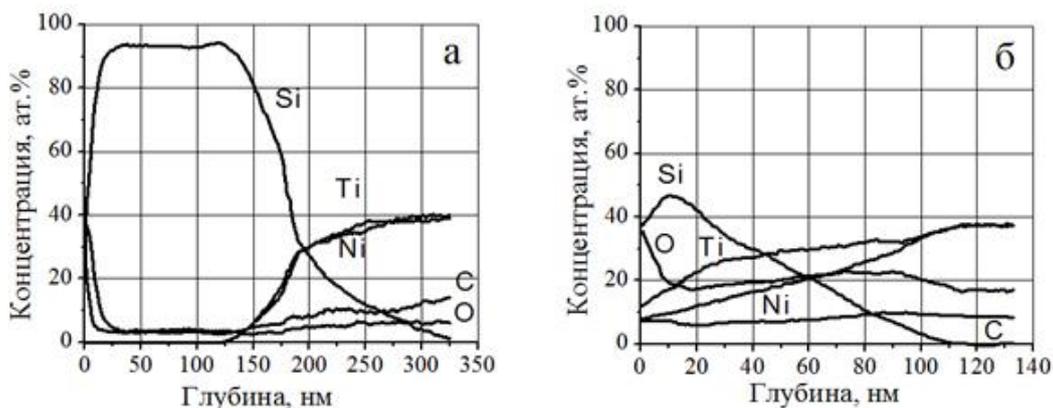


Рисунок 1 - распределение химических элементов в поверхностном слое модельных образцов из никелида титана после проведения плазменно-иммерсионной ионной модификации их поверхности по режимам 1 (а) и 2 (б)

Исследование микротвердости H_{μ} проводили при постепенно возрастающих нагрузках, а затем по величине отпечатка определяли глубину проникновения индентора в образец. Результаты этих исследований приведены на рисунке 2. Микротвердость в поверхностном слое исходного образца NiTi (тёмные кружки) при проникновении индентора на глубину 0.5 мкм составляет около 5.5 ГПа, при увеличении глубины анализируемого слоя до 0.75 мкм микротвёрдость резко уменьшается примерно до 2.8 ГПа. При дальнейшем увеличении глубины микротвёрдость слабо изменяется. Высокие значения величины H_{μ} в слое до 0.5 мкм в исходных образцах, по-видимому, обусловлены деформационным упрочнением поверхности при механической шлифовке образцов. Действительно, после нагрева исходных образцов ионами аргона в процессе очистки (светлые кружки) значение величины H_{μ} на глубине 0.5 мкм значительно снижается ($H_{\mu} \approx 3.3$ ГПа). Поэтому при анализе изменения микротвёрдости после обработок по режимам 1 и 2 следует проводить в сравнении с данными для образцов после очистки.

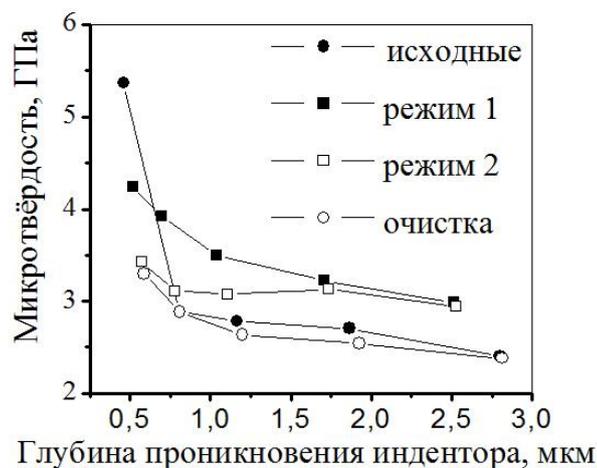


Рисунок 2 - Микротвёрдость образцов TiNi в зависимости от глубины проникновения индентора

В образцах с покрытиями из кремния (режим 1) величина H_{μ} (тёмные квадраты) при всех исследованных нагрузках примерно на 25% выше по сравнению с образцами после очистки. Такое повышение микротвёрдости вполне ожидаемое, поскольку микротвёрдость поликристаллического кремния составляет около 9 ГПа и, следовательно, кремниевое покрытие толщиной 150 нм вносит существенный вклад в величину микротвёрдости.

После обработки образцов по режиму 2 значения H_{μ} (светлые квадраты) при проникновении индентора на глубину 0,5 мкм незначительно превышают H_{μ} для образцов после очистки и слабо изменяются по глубине при всех исследованных нагрузках. При глубине проникновения индентора около 1,7 мкм и больше значения микротвёрдости практически совпадают с таковыми для образцов, обработанных по режиму 1. Полученные результаты можно объяснить следующим. При обработке по режиму 1 до глубин ~1,7 мкм на величину микротвёрдости заметное влияние оказывает наличие твёрдого кремниевого покрытия. При больших глубинах это влияние не превышает 10%, а более высокие значения микротвёрдости по сравнению с микротвёрдостью исходных образцов обусловлены изменением структурно-фазового состояния: увеличения объёмной доли дисперсных выделений фаз Ti_3Ni_4 и $Ti_4Ni_2(O_2)$, появления частиц фазы SiO_2 , а также формированием мартенситной R-фазы. Этими же причинами обусловлена и более высокая микротвёрдость образцов, обработанных по режиму 2, по сравнению с исходными образцами.

Таким образом, в результате плазменно-иммерсионной ионной обработки по режимам 1 и 2 на образцах формируются модифицированные поверхностные слои с различным структурно-фазовым состоянием, имеющие повышенную микротвёрдость. Наличие на поверхности изделий слоёв с более высокой микротвёрдостью по сравнению с основным объёмом материала может привести к возникновению опасных концентраторов напряжения на границе раздела модифицированного слоя и основного материала при деформации в процессе эксплуатации. Одним из отрицательных последствий может быть образование трещин в поверхности и отслоение модифицированного слоя.

Заключение. Метод плазменно-иммерсионной модификации поверхности образцов сплава на основе никелида титана ионами кремния позволяет формировать поверхностные слои с различным структурно-фазовым состоянием. В зависимости от технологических режимов можно получать либо покрытие из кремния, либо легирование поверхностного слоя. В обоих случаях в поверхности происходит как трансформация структуры никелида титана, так и образование частиц новой фазы SiO₂. Изменение микроструктуры приводит к повышению микротвёрдости образцов. Полученные результаты позволяют рекомендовать метод плазменно-иммерсионной ионной модификации для повышения биосовместимости медицинских имплантатов из сплавов на основе никелида титана с организмом человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП (Соглашение № 14.604.21.0031 от 17.06.2014 г., уникальный идентификатор проекта RFMEFI 60414X0031)

Список литературы

1. J. Aoki, P.W. Serruys, H. van Beusekom et al. Endothelial progenitor cell capture by stents coated with antibody against CD34, J. Am. Coll. Cardiol. 45(10) (2005) 1574–1579.
2. T. Ziebart, A. Schnell, C. Walter et al. Interactions between endothelial progenitor cells (EPC) and titanium implant surfaces, Clin Oral Investig. 17(1) (2013) 301-309.
3. L.L. Meisner, A.I. Lotkov, V.A. Matveeva et al. Effect of silicon, titanium, and zirconium ion implantation on NiTi biocompatibility. In: Advances in Materials Science and Engineering, Hindawi, 2012, Article ID 706094.
4. Д.П. Борисов, К.Н. Детистов, А.Д. Коротаев et al. Вакуумно-плазменный технологический комплекс «СПРУТ» для создания новых нанокompозитных материалов и упрочняющих поверхностных структур изделий, Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 76(12) (2010) 32-36.
5. L.L. Meisner, M. G. Ostapenko, A.A. Lotkov and A.A. Neiman Surface microstructure and B2 phase structural state induced in NiTi alloy by a high-current pulsed electron beam, Applied Surface Science, V. 324 (2015) 44-52.

ТЕРМИЧЕСКОЕ УПРОЧНЕНИЕ СВИНЦОВО-ОЛОВЯНИСТОЙ БРОНЗЫ, ЛЕГИРОВАННОЙ НИКЕЛЕМ

Н.С. КЛОЧКОВ^{1,2}, Ю.П. ЕГОРОВ^{1,2}, С.Е. ШИПОВ²

¹ИФВТ Кафедра материаловедения и технологии металлов (МТМ)

²Томский политехнический университет

E-mail: freightlinerflc120@mail.ru

HEAT STRENGTHENING OF LEAD-TIN BRONZE ALLOYED WITH NICKEL

N.S.KLOCHKOV^{1,2}, U.P.EGOROV^{1,2}, S.E. SHCIPOV²

¹IFVT Department of materials science and technology of metals (MTM)

²Tomsk polytechnic university

E-mail: freightlinerflc120@mail.ru

Annotation: Investigate the process of thermal hardening of bronze without heat treatment. Determined phase, which is the cause for age-hardening of the nickel bronze alloy by heat strengthening.