

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРРАСОВИДНОГО РЕЛЬЕФА НА ПОВЕРХНОСТИ СТенок ПОР В  
БИОСОВМЕСТИМОМ ПОРИСТОМ НИКЕЛИДЕ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОМ СПЕКАНИЕМ**

С.Г. Анিকেев, Н.В. Артюхова, А.С. Гарин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Э. Гюнтер  
Национальный исследовательский Томский университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050  
E-mail: Anikeev\_Sergey@mail.ru

**INVESTIGATION OF TERRACE-LIKE TOPOGRAPHY ON A SURFACE OF PORE WALLS IN  
BIOCOMPATIBLE POROUS TINI-BASED MATERIAL OBTAINED BY SINTERING**

S.G. Anikeev, N.V. Artyukhova, A.S. Garin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.E. Gunther  
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050  
E-mail: Anikeev\_Sergey@mail.ru

***Abstract.** The results of the investigation of a terrace-like topography on the surface of the pore walls in biocompatible porous permeable TiNi-based material, obtained by sintering are presented in the paper. For this, samples of a porous TiNi alloy were obtained by single and double sintering at various temperature-time regimes. Structural studies of TiNi-based powder obtained by method of calcium hydride reduction are presented. The powder is the starting material for the production of porous samples. It is established that the powder has a double morphology - spongy and compact. On the surface of the spongy particles, weakly expressed elements of the terrace-like topography were found. The presence of a developed rough terrace-like structure was revealed in the study of samples obtained by various methods of sintering. An increase of the sintering temperature activates mechanisms of surface and bulk diffusion, which positively affects the development of the terrace-like topography. However, the high sintering temperatures lead to an increase in volumetric shrinkage and to the growth of particles of secondary phases enriched in titanium Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub> (O, N, C).*

**Введение.** Применение пористых имплантатов на основе никелида титана (TiNi) позволяет успешно решать сложнейшие задачи в травматологии, онкологии и челюстно-лицевой хирургии [1]. Методами порошковой металлургии изготавливают пористые материалы на основе никелида титана – метод спекания в электровакуумной печи, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электроимпульсное плазменное спекание, селективное лазерное спекание [2].

Способ получения пористого материала оказывает влияние на его структурные и физико-механические свойства. Для получения качественного пористого материала на основе никелида титана медицинского назначения с минимальным содержанием вторичных фаз целесообразно использовать метод спекания порошка никелида титана, полученного методом гидридно-кальциевого восстановления. Только методом спекания удастся создать условия для активации процессов поверхностного и объемного массопереносов с целью создания шероховатой террасовидной поверхности стенок пор в пористо-проницаемых материалах на основе TiNi.

Величина шероховатости и свойства поверхности стенок пор определяют интеграционные процессы клеточных культур с имплантатом. Биологические клетки более активно прикрепляются к развитой шероховатой поверхности стенок пор, чем к гладкой. Повысить динамику интеграции имплантируемых материалов на основе TiNi в организм человека пытаются многие исследователи, но данные работы проводятся в основном для монолитных материалов.

**Целью** данной работы является исследование террасовидных структур на поверхности стенок пор пористого материала на основе никелида титана. Для этого будут изучены морфологические особенности исходного порошка TiNi и пористо-проницаемых материалов, полученных при различных типах спекания (однократное, двукратное) и температурно-временных условиях.

**Материалы и методы исследования.** Образцы пористого сплава никелида титана получены методом двукратного и однократного спекания порошка TiNi марки ПВ–Н55Т45 (ГОСТ (ТУ) 14-22-123-99, ПАО «Тулачермет») при различных температурных и временных режимах спекания. Двукратное спекание проводили в два этапа – первое спекание производится для придания необходимой формы образца в графитовой формовке при температуре 1200 °С и времени спекания 40 мин. Второе спекание проводили на молибденовой подложке в интервале температур 1220–1260 °С при времени спекания 40 мин. Методом однократного спекания в кварцевых трубках получены образцы при температурах в интервале 1220–1270 °С и времени спекания 15 мин.

Структуру поверхности частиц порошка и стенок пор полученных образцов исследовали методами растровой электронной микроскопии на системе с электронным и сфокусированным ионным пучками Quanta 200 3D при ускоряющих напряжениях от 20–30 кВ. Концентрационный состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного (EDX) микроанализатора EDAX ECON IV. Рентгеноструктурные исследования (XRD) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

**Результаты и их обсуждение.** Установлено, что порошок никелида титана, полученный методом гидридно-кальциевого восстановления, имеет двойную морфологию – компактную и губчатую. Губчатое строение частиц порошка формируется в процессе восстановительной реакции диоксида титана с кальцием. В губчатых частицах отмечается преимущественное содержание фазы TiNi в виде единого конгломерата мелких зерен размером 10–20 мкм. Компактные частицы порошка состоят из округлых зерен никелида титана, которые окружены прослойкой на основе фазы Ti<sub>2</sub>Ni. Методами XRD и EDX установлено наличие фаз TiNi<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> в объеме зерен TiNi. На поверхности частиц порошка и по границам зерен обнаружены множественные частицы, обогащенные по титану Ti<sub>2</sub>Ni и Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>(O,N,C). В частицах порошка обнаружены разные структурные состояния мартенситной фазы B19'. В компактных частицах мартенсит B19' в пределах одного массивного зерна имеет вид ортогональных пластин двойников. В губчатых частицах наблюдаются множественные кристаллы мартенсита B19' с пакетно-пирамидальной морфологией, которые заполняют полный объем зерна. В некоторых местах кристаллы мартенсита граничат с поверхностью частиц порошка. На поверхности губчатых частиц порошка зафиксировано наличие слабовыраженного террасовидного рельефа (рис. 1, а). Высота ступеней не превышает 20 нм, что связано с недостаточными температурами для активизации процессов поверхностной и объемной диффузии.

В полученных образцах методами однократного и двукратного спекания во всех местах свободных от частиц вторичных фаз, обогащенных титаном типа  $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ , обнаружен террасовидный рельеф на поверхности стенок пор (рис. 1, б). В порошковой системе во время спекания последовательно реализуются несколько механизмов массопереноса – поверхностной и объемной диффузии. Механизм массопереноса, обусловленный поверхностной диффузией на частицах порошка  $TiNi$ , значительно превышает вклад от объемной диффузии. Ее вклад на десять порядков больше чем диффузия внутри зерен и на восемь порядков больше чем по границам зерен [3]. Следуя модели «террас–ступеней–изломов» (ТСИ, англ. «TLK»), образование рельефа идет посредством присоединения адатомов к поверхностям излома, которые находятся на поверхности любого кристалла. Появление данного рельефа диктуется процессами поверхностной диффузии адатомов, объемной диффузии атомов и их взаимодействием с дефектами подложки при кристаллизации расплава. С увеличением температуры спекания высота ступеней террас увеличивается до 50–250 нм, ширина ступеней 400–500 нм. Формирование террас начинается от островка гексагональной формы диаметром 1,2–1,3 мкм, однако в некоторых случаях обнаружить его не удастся.

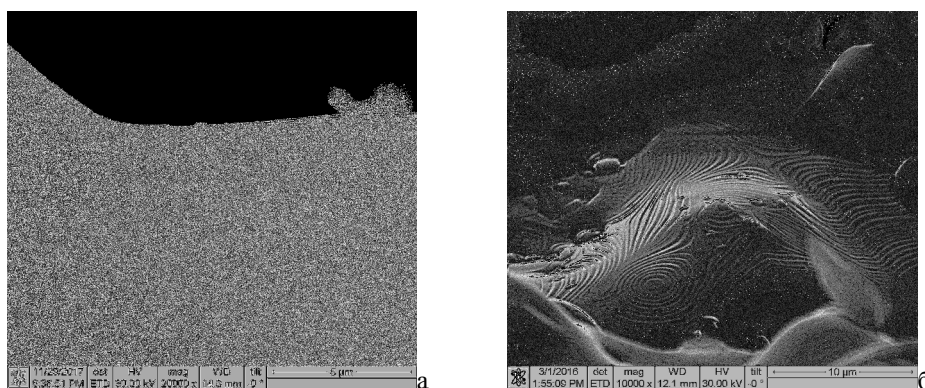


Рис. 1. Террасовидный рельеф на поверхности частицы порошка (а) и поверхности стенки поры в образце, полученном методом спекания (б)

**Заключение.** В результате проведенных исследований установлено наличие слабовыраженных элементов террасовидного рельефа на поверхности губчатых частиц порошка и развитого террасовидного рельефа на поверхности стенок пор образцов пористого никелида титана, полученного методом однократного и двукратного спекания при различных температурно-временных режимах получения. С увеличением температуры спекания происходит рост террасовидных структур на поверхности стенок пор. Однако спекание при избыточно высоких температурах приводит к объемной усадке, и сопровождается ростом частиц типа  $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ , что ограничивает площадь для образования террасовидных структур на поверхности пористо-проницаемого сплава на основе никелида титана

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-10123).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gunther V., Kim Ji-soon. Shape Memory Biomaterials and Implants in Medicine. – 2017. – 496 с.
2. Anikeev S.G., Hodorenko V. N., Chekalkin T. L., Gunther V. E. et al. Fabrication and Study of Double Sintered TiNi-Based Porous Alloys Smart Materials and Structures // Smart Materials and Structures. – 2017. – Vol. 26, № 5. – P. 1–9.
3. Дроздов И. А. Структурообразование никелида титана в процессах порошковой металлургии: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Самара, 1998. – 190 с.