

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОШКА TiNi, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОРИСТО-ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.С. Гарин, С.Г. Аникеев, Н.В. Артюхова, В.Н. Ходоренко

Научный руководитель: к. ф.-м. н. С.Г. Аникеев

Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: Stik-020@mail.ru

Методами порошковой металлургии получают биосовместимые имплантируемые конструкции на основе пористого никелида титана для использования в ортопедии, стоматологии, челюстно-лицевой хирургии [1, 2]. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и спекание являются наиболее эффективными способами получения пористо-проницаемых материалов на основе никелида титана с регулируемыми структурными и физико-механическими параметрами. Преимуществом метода спекания порошка никелида титана является получение материала с более гомогенной пористой структурой в сравнении с методом СВС [3]. Кроме того спекание порошка TiNi позволяет получать пористый материал с повышенной величиной удельной поверхности металлической матрицы за счет создания террасовидных структур, что повышает адгезионные свойства пористо-проницаемых имплантатов при взаимодействии с клеточными популяциями организма человека [2]. Особый интерес в этой связи представляет исследование морфологических и структурных особенностей исходного порошка TiNi, так как используемый порошок определяет структурные и физико-механические свойства спеченного сплава на основе никелида титана. Целью данной работы является определение морфологических параметров порошка никелида титана.

В работе представлены структурные исследования порошка никелида титана марки ПВ–Н55Т45 (ПАО «Тулачермет», г. Тула), полученного методом гидридно-кальциевого восстановления. Для изучения макро- и микроструктуры порошка готовили шлифы путем его помещения в полимерный состав. Шлифовку образцов производили на шлифовальном станке с наждачной бумагой (P493, P600, P3000). Для выявления структуры поверхность образцов обрабатывали в водном растворе азотной и плавиковой кислот (2 части HNO₃, 1 часть HF и 3 части H₂O). Контроль состояния поверхности в процессе шлифовки и металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе Axiovert–40 MAT с дифференциальной интерференционно-контрастной (ДИК) системой. Морфологические особенности поверхности порошка изучали методами растровой электронной микроскопии с использованием системы с электронным и сфокусированным ионным пучками Quanta 3D. Концентрационный состав фаз определяли с помощью интегрированного энергодисперсионного микроанализатора EDAX ECON IV.

В основе получения интерметаллида TiNi методом гидридно-кальциевого восстановления лежит реакция: $TiO_2 + Ni + 2CaH_2 \rightarrow TiNi + 2CaO + 2H_2 \uparrow$. Температура и время выдержки, гранулометрический состав исходных порошков определяют фазовый состав получаемого порошка TiNi [3]. Выдержка при температуре 1100–1150 °С в течение 8 ч требуется для получения однородного соединения TiNi в двухфазном состоянии В2 и В19'. В процессе восстановительной реакции диоксида титана расплавом гидроксида кальция при температурах 900–1200 °С происходит синтез интерметаллида никелида титана, который можно разделить на несколько этапов согласно диаграмме состояния системы Ti–Ni. Процесс синтеза порошка TiNi начинается по механизму твердожидкого взаимодействия восстановленного Ti и Ni с появлением наиболее легкоплавкой эвтектики Ti₂Ni при температуре 942 °С. При этом синтез интерметаллида проходит на крупных частицах восстановленного титана, вследствие преимущественной диффузии никеля в титан [4]. Результатом такой диффузии становится образование продукта реакции, который состоит из тонкой прослойки – Ti₂Ni, более массивной – TiNi, и граничащей с никелевой частицей фазой TiNi₃. Дальнейшее повышение температуры приводит к гомогенизации получаемого сплава по фазовому составу, вследствие интенсификации процессов диффузии в расплаве кальция.

Установлено, что порошок на основе никелида титана имеет двойную морфологию – компактную и губчатую (рис. 1, а). Размер частиц порошка лежит в интервале 100–140 мкм, средний размер частиц порошка – 60 мкм. Губчатое строение частиц порошка наследуется от исходных порошков диоксида

титана. Компактная форма приобретает при механической обработке готового интерметаллида никелида титана. Исследование шлифов порошка TiNi показало, что частицы порошка имеют характерное внутреннее строение с множественными структурными элементами на основе выделений вторичных фаз.

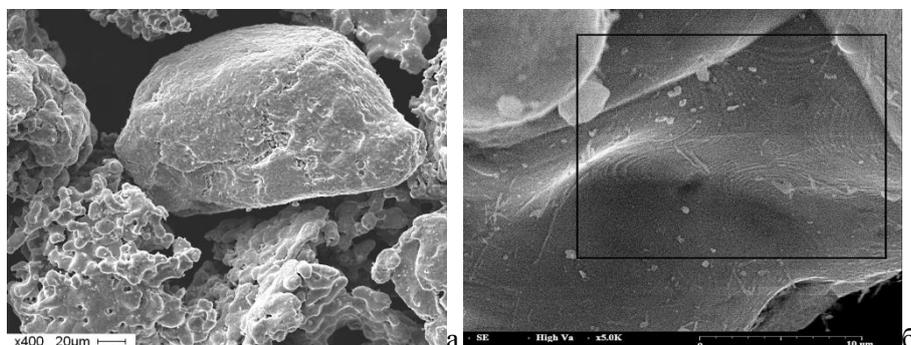


Рис. 1. Морфологическое строение порошка TiNi: а – компактная и губчатая типы частиц; б – террасовидная структура поверхности губчатой частицы порошка TiNi

На поверхности некоторых губчатых частиц порошка обнаружен слабовыраженный террасовидный рельеф (рис 1, б). Согласно модели «террас–ступеней–изломов» (ТЛК), формирование рельефа осуществляется посредством присоединения адатомов к поверхностям излома, которые находятся на поверхности любого кристалла, вследствие термических флуктуаций атомов. Объемная диффузия атомов, поверхностная диффузия адатомов и их взаимодействие с дефектами подложки (изломы, ступени, границы зерен, дислокации, двойники, вторичные включения) при кристаллизации расплава приводят к появлению террасовидного рельефа. Необходимо отметить, что ограниченная температура синтеза до 1200 °С при производстве порошка интерметаллида TiNi недостаточна для интенсификации процессов диффузии с целью получения развитой шероховатой поверхности частиц порошка. Контуры террас располагаются в местах свободных от частиц вторичных фаз и огибают их, меняя направление распространения. Установленные морфологические особенности террасовидного рельефа порошка TiNi обеспечат условия для создания развитой шероховатой поверхности порового пространства материала, что определяет его высокую биосовместимость.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что порошок на основе никелида титана имеет двойную морфологию. Частицы порошка имеют сложную микроструктуру с множеством фазовых выделений, обогащенных как по титану, так и по никелю. На поверхности губчатых частиц зафиксирован слабовыраженный террасовидный рельеф, который является результатом действия процессов поверхностной и объемной диффузии при синтезе порошка никелида титана методом гидридно-кальциевого восстановления.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы / Под ред. В. Э. Гюнтера. – Томск: Изд-во «МИЦ», 2011. – Т. 1. – 534 с.
2. Anikeev S.G. et al. Fabrication and Study of Double Sintered TiNi-Based Porous Alloys // Smart Materials and Structures. – 2017. – Vol. 26. – № 5.
3. Касимцев А. В и др.. Фазовые и структурные превращения при получении порошков интерметаллидов // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. Известия вузов. – 2009. – № 3. – С. 5–12.
4. Artyukhova N. V. Shape-memory effect in porous alloys obtained by the reaction sintering of the Ti-Ni system // Russian journal of non-ferrous metals. – 2013. – Vol. 54. – № 2. – P. 178–185.