05

Структура, механические свойства и мартенситные превращения пористого материала на основе TiNi с реакционной добавкой

© С.А. Пахолкина, С.Г. Аникеев, Н.В. Артюхова, М.И. Кафтаранова, Е.А. Большевич, В.Г. Рыжакова

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: pakholkina200362@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 мая 2025 г.
В окончательной редакции 14 июля 2025 г.
Принято к публикации 21 июля 2025 г.

Показано, что внесение реакционной добавки порошков Ti и Ni в различной пропорции к порошку TiNi снижает значение температур спекания и позволяет сохранить регулярную пористую структуру материала на основе TiNi. С увеличением пропорции реакционной добавки улучшается качество спекания: увеличивается средний размер пор и межпоровых перемычек, предел прочности. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в материале представлены следующие интерметаллические соединения: фазы TiNi ($B2$ и $B19'$), Ti_2Ni и $TiNi_3$.

Ключевые слова: никелид титана, пористость, реакционная добавка, структура, мартенситные превращения.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.21.61519.20394

В настоящее время создание имплантатов из пористых сплавов на основе никелида титана (TiNi) является актуальной задачей медицинского материаловедения. Известно, что соответствие механических характеристик сплава TiNi биологическим тканям организма человека лежит в основе его биомеханической совместимости [1,2]. Развитая трехмерная структура порового пространства TiNi близка к анатомическому строению костной ткани и создает благоприятные условия для интеграции имплантируемых устройств [3].

Существуют медицинские задачи, для решения которых необходимы высокие прочностные характеристики в условиях знакопеременных нагрузок. Пористый материал на основе TiNi может не отвечать данным требованиям. Альтернативой может быть пористо-монолитный материал на основе TiNi, на базе которого разработаны эндопротезы с целью восстановления резецированных фрагментов ребер и дефектов нижней челюсти, а также стоматологические дентальные имплантаты [1]. Вышеперечисленные устройства объединяет схожая композитная структура из монолитной пластины TiNi и окружающей ее пористой части TiNi. Монолитная часть конструкции повышает деформационно-прочностные характеристики имплантата. В то же время пористая часть увеличивает параметры биосовместимости имплантируемой конструкции благодаря возможности прорастания биологических тканей [1].

Первые модели эндопротезов ребер изготавливали из монолитных пластин на основе TiNi [1]. Такие имплантаты в отдаленные сроки применения могли приводить к повреждению окружающих мягких тканей и прорезыванию кожных покровов. Поэтому стали создавать пористо-монолитные эндопротезы путем механического соединения монолитных и пористых пластин с помощью титановых заклепок или тонких нитей. Вокруг заклепок пористые части могли выкрашиваться, что приводило к нарушению целостности имплантата. Чтобы устранить данный недостаток, стали применять более сложный метод: монолитную пластину устанавливали в кварцевой трубке в вертикальном положении, окружали шихтой Ti–Ni и инициировали самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Из полученных цилиндрических заготовок вытачивали эндопротез ребра. Данный процесс трудозатратен и имеет высокий процент отходов при переделе [1]. Таким образом, можно сделать вывод, что на данный момент не существует эффективного способа создания эндопротезов ребер.

В настоящей работе для решения этой проблемы и создания качественной границы между пористой и монолитной частями предлагается использовать припекание порошка никелида титана на поверхность монолитных пластин TiNi [1]. Пористую часть имплантата можно создать путем спекания при температуре 1250 °C. Данная температура может снизить деформационно-прочностные характеристики монолитной пластины, поэтому ее необходимо уменьшить. Диффузионное спекание порошка TiNi с активирующей добавкой титана и никеля отвечает решению поставленной задачи. Активация спекания в порошковой системе происходит за счет экзотермической реакции между титаном и никелем. В связи с этим целью работы является исследование влияния реакционной добавки Ti и Ni на структурные особенности (макроструктуру, фазовый состав), механические свойства и мартенситные превращения пористого материала на основе никелида титана.

Для создания экспериментальных пористых образцов использовали порошок TiNi (ПВ-Н55Т45, фракция (f) 100–160 μm), полученный методом гидридно-

Масса исходных компонентов (порошков TiNi, Ti, Ni) и температура спекания (T_{sint}) пористого материала на основе TiNi с различной пропорцией реакционной добавки

Образец	$m(A)$, g	$m(B)$, g	m(TiNi), g	m(Ti), g	m(Ni), g	T_{sint}, °C
1:0.5	50.00	25.00	47.61	14.64	12.75	1050
1:0.75	50.00	37.50	47.61	20.89	19.00	1000
1:1	50.00	50.00	47.61	27.14	25.25	1000

кальциевого восстановления. В качестве реакционной добавки применяли смесь порошков Ti (ПТЭМ-1, $f = 0-100\,\mu$m) и Ni (ПНК-ОТ4, $f = 20-63\,\mu$m). Исходные порошки TiNi, Ti и Ni сушили в сухожаровом шкафу при температуре 90 °C в течение 60 min. Для равномерного распределения реакционной добавки сначала смешивали порошки Ti и Ni, после чего полученную смесь добавляли в порошок TiNi. Смешивание проводили в V-образном смесителе в течение 8 h.

При спекании однокомпонентной порошковой шихты TiNi происходит смещение атомного состава соединения TiNi в сторону обогащения по Ni (до 52 at.% Ni) [4]. Полученный материал испытывает мартенситные превращения в диапазоне $-150-0$ °C [2], но для практического применения пористого материала на основе TiNi важно, чтобы мартенситное превращение протекало при температуре больше 20 °C. Согласно результатам наших исследований [5], для спекания необходимо использовать шихту с добавкой Ti состава TiNi−5Ti. Полученный материал обладает мартенситными превращениями в диапазоне 25−40 °C, поэтому он применяется в качестве основы смеси для совместного использования с реакционной добавкой. Для обеспечения экзотермической реакции к разработанной порошковой шихте будет внесена добавка порошков Ti+Ni в эквиатомном соотношении в различной пропорции. Полученные две смеси A (TiNi−5Ti) и B(Ti+Ni) смешивали друг с другом в пропорциях 1:1, 1:0.75, 1:0.5. Таким образом, создано три типа экспериментальных образцов с условными обозначениями, которые представлены в таблице.

Для спекания порошковую шихту засыпали в кварцевые капсулы, которые имели внутренний диаметр 13−14 mm и длину 65−80 mm. Начальная пористость насыпки составляла 60−65 %. Однократное спекание выполняли в течение 15 min в электровакуумной печи СНВЭ-1.31/16-И4 при давлении $6.65 \cdot 10^{-3}$ Pa со средней скоростью нагрева 10 °C/min. Температурный режим подбирали для каждой пропорции реакционной добавки экспериментально в интервале температур 950−1100 °C, температура спекания (T_{sint}) указана в таблице.

Полученные заготовки пористого материала на основе никелида титана разрезали электроэрозионным способом на экспериментальные образцы размером $4 \times 4 \times 8$ mm для механических испытаний на сжатие и пластины размером $1 \times 4 \times 30$ mm для исследования температурной зависимости удельного электросопротивления.

С целью изучения макро- и микроструктуры образцов пористого сплава TiNi готовили металлографические шлифы по стандартной методике [6]. Структуру металлической матрицы образцов исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии с использованием микроскопов Axiovert-40 MAT и Quanta 200 3D соответственно. Концентрационный состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра EDAX ECON IV. Фазовый состав исследовали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с CuK_α-излучением (длина волны 1.541 Å) при 40 kV и 30 mA. Съемки проводили в диапазоне углов дифракции 10−80° при скорости сканирования 1°/min. Анализ фазового состава выполняли с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Параметры макроструктуры пористых образцов определяли с помощью стереометрических методик, используя программу ImageJ. Пористость образцов измеряли по формуле

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{por}}{\rho_{mon}}\right) \cdot 100\,\%,$$

где ρ_{por} — плотность пористого образца, ρ_{mon} — плотность монолитного образца.

Механические испытания на сжатие проводили на испытательной машине INSTRON 3369 при 25 и 150 °C. Скорость деформации составляла 6 % в минуту. Температуру испытания подбирали так, чтобы пористый материал находился в разных структурно-фазовых состояниях. Температурную зависимость удельного электросопротивления определяли с помощью установки СИЭС-30 в диапазоне температур от -150 до $+150$ °C со скоростью изменения 5 °C/min. Методом касательных к графику функции $\rho(T)$ находили характеристические температуры мартенситных превращений.

Температура спекания определяет структурные особенности, фазовый состав, механические свойства и мартенситные превращения материала на основе никелида титана с реакционной добавкой [3]. Экспериментально определен температурно-временной режим спекания для каждой пропорции реакционной добавки, при котором получили пористый материал с интервалом пористости 50−55 %, что соответствует структуре костной ткани человеческого организма [1,3]. Для образца с наибольшей пропорцией реакционной добавки температура спекания составила 1000 °C, для образца

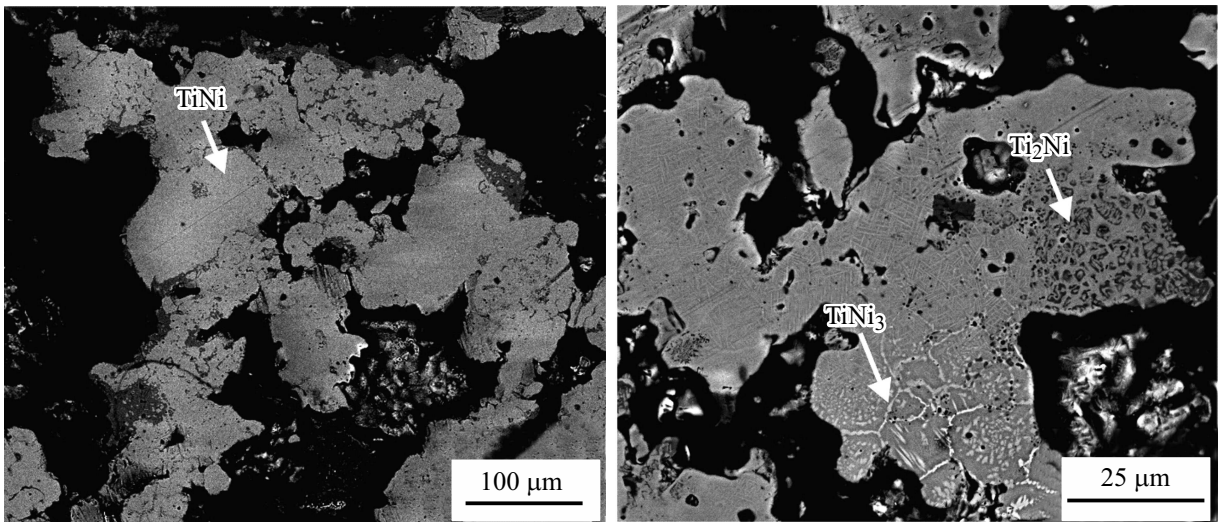

Рис. 1. Микроструктура пористого материала на основе TiNi с пропорцией реакционной добавки 1:1.

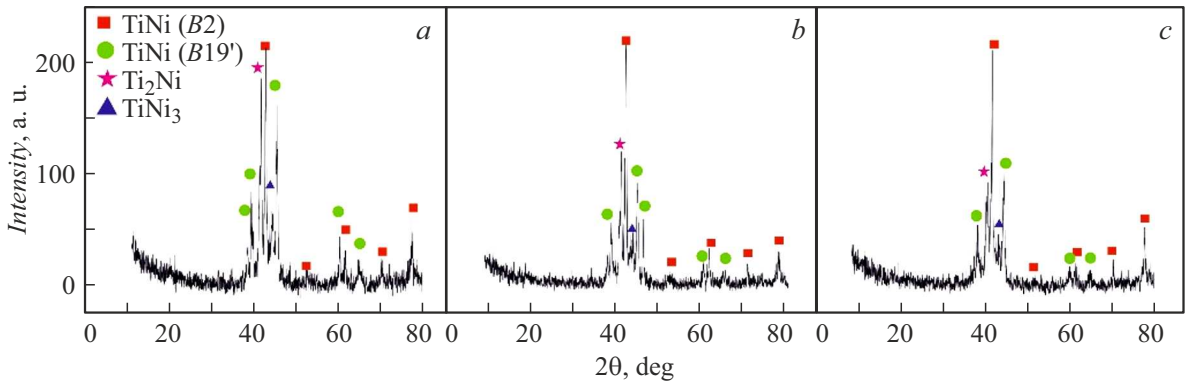

Рис. 2. Рентгеноструктурный анализ пористого материала на основе TiNi с различной пропорцией реакционной добавки: *a* — образец 1:0.5, *b* — образец 1:0.75, *c* — образец 1:1.

с наименьшей — 1050 °C. Согласно литературным данным [7], в процессе экзотермической реакции между Ti и Ni происходит тепловыделение от 16.96 до 32.45 kJ, что позволяет снизить температуру спекания на 200–250 °C.

На рис. 1 представлена типичная структура полученного пористого материала на основе TiNi с реакционной добавкой. Установлено, что все образцы обладают схожей макроструктурой, поэтому в дальнейшем будет описан образец 1:1. Пористый материал с реакционной добавкой состоит из матрицы на основе соединения TiNi с частицами вторичных фаз, обогащенных как титаном, так и никелем, неравномерно распределенными в объеме материала. В силу химической неоднородности при спекании в местах нахождения частиц титана образуются фазы, обогащенные по титану, типа Ti_2Ni. Размеры, форма и расположение частиц, обогащенных по титану, в матрице TiNi неоднородны. Наряду с выделениями 0.5–5 μm встречаются крупные, размером до 25 μm, произвольной геометрической формы. Частицы расположены как на периферии, так и внутри межпоровых перемычек. В местах нахождения частиц никеля образуются фазы, обогащенные по никелю, типа $TiNi_3$. Исследование структуры методом энергодисперсионного микроанализа показало, что состав основного соединения TiNi для полученных образцов содержит 49.5–50 at.% Ni.

Установлено, что для образцов, полученных методом диффузионного спекания с реакционной добавкой, средний размер пор и межпоровых перемычек составил 120–140 и 90–120 μm соответственно. С увеличением пропорции реакционной добавки межпоровые перемычки укрупняются за счет процессов массопереноса и активации процессов сплавообразования под действием активирующих добавок Ti и Ni.

На рис. 2 представлены рентгенограммы полученных пористых материалов на основе TiNi с различными пропорциями реакционной добавки. Показано, что основное соединение TiNi находится в двухфазном состоянии ($B2$ и $B19'$), а также обнаружены вторичные фазы: Ti_2Ni и $TiNi_3$. Содержание аустенитной и мартенситной фаз TiNi ($B2$ и $B19'$) суммарно достигает 65–70 %. Объем-

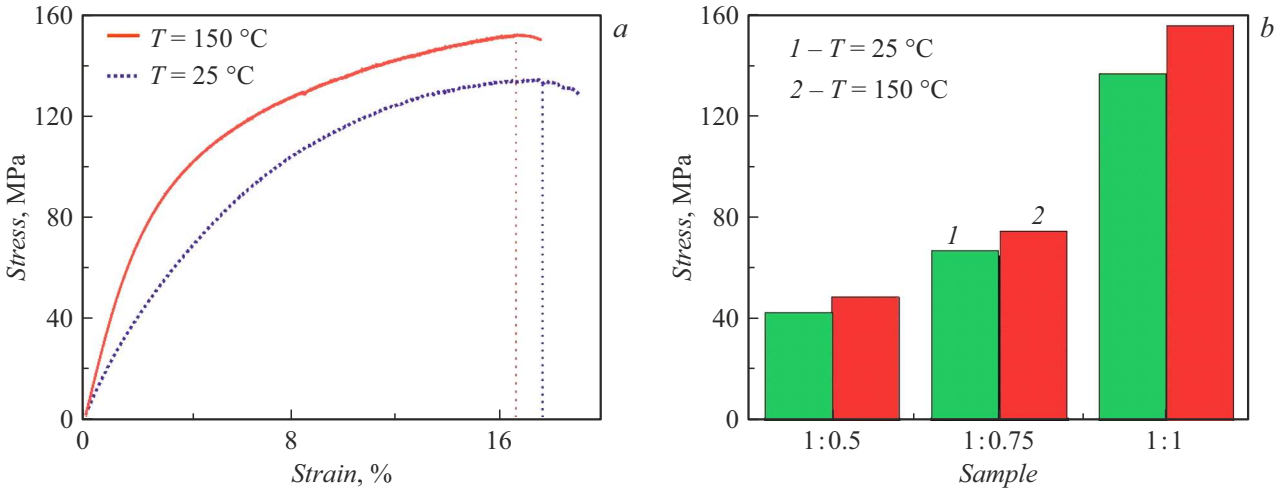

Рис. 3. Механические свойства пористого материала на основе TiNi с различной пропорцией реакционной добавки: *a* — зависимость $\sigma(\varepsilon)$ образца 1:1 при 25 и 150 °C, *b* — гистограмма со значениями предела прочности.

ная доля фазы $B19'$ уменьшается с 38 до 27 % с ростом доли реакционной добавки. Объемные доли вторичных фаз, обогащенных по титану (Ti_2Ni) и никелю ($TiNi_3$), составляют до 30 и 10 % соответственно. Чистого Ti и Ni не обнаружено.

Одной из важных характеристик пористых сплавов на основе TiNi являются их прочностные свойства. Механическое поведение материалов со схожей макроструктурой имеет высокую степень сходства, поэтому на рис. 3, *a* представлена диаграмма напряжение–деформация, полученная при сжатии образца 1:1. Установлено, что с увеличением реакционной добавки возрастает предел прочности при температурах испытания 25 °C (от 40 до 135 MPa) и 150 °C (от 45 до 160 MPa) (рис. 3, *b*). Предел прочности увеличивается вследствие улучшения качества спекания за счет увеличения среднего размера межпоровых перемычек. Отличие в величинах напряжений разрушения свидетельствует о различных механизмах деформации в мартенситном и аустенитном состояниях. Деформация пористого сплава при температуре 25 °C осуществляется путем образования и переориентации мартенсита, а также скольжением дислокаций. При температуре испытаний 150 °C накопление деформации может происходить за счет образования мартенсита, вызванного напряжением, а также скольжения дислокаций, что соотносится с работой [8]. Данные механизмы взаимосвязаны и определяются температурой испытания и характером фазовых переходов пористых сплавов на основе никелида титана.

На рис. 4 представлена температурная зависимость удельного электросопротивления пористого материала на основе TiNi. Характер зависимости $\rho(T)$ свидетельствует о том, что в исследуемых сплавах происходит одностадийный мартенситный переход из исходной $B2$-фазы в мартенситную $B19'$. На основе полученных зависимостей можно установить, что температура M_s

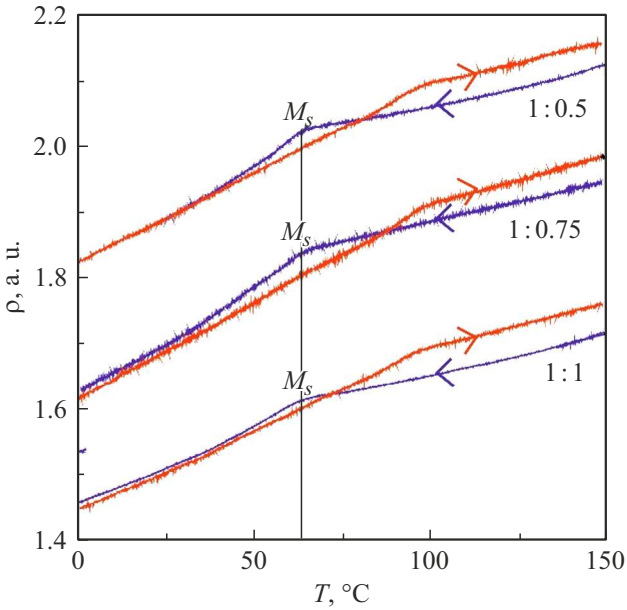

Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления пористого материала на основе TiNi с различной пропорцией реакционной добавки.

составляет примерно 62 °C. Согласно работам [2,9], температура M_s соответствует температуре начала мартенситного превращения соединения TiNi с концентрацией никеля 49.5–50 at.%, что соотносится с экспериментальными результатами.

Таким образом, установлено, что внесение реакционной добавки Ti и Ni в различной пропорции к порошку TiNi снижает значение температуры спекания, позволяет сохранить регулярную пористую структуру и мартенситные превращения. С увеличением доли реакционной добавки улучшается качество спекания (увеличивается средний размер пор и межпоровых перемычек), повы-

шается предел прочности. Показано, что соединение TiNi находится в двухфазном состоянии $B2$ и $B19'$, обнаружены вторичные фазы, обогащенные по титану и никелю.

Пропорция реакционной добавки 1:1 является предпочтительной, так как она обеспечивает максимальное снижение температуры на 250 °C. Пористый материал на ее основе имеет наибольший предел прочности 135 MPa при температуре 25 °C и 160 MPa при 150 °C, оптимальные значения параметров макроструктуры, таких как пористость, средний размер пор и межпоровых перемычек.

Финансирование работы

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (проект № FSWM-2024-0007).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] *Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы*, под ред. В.Э. Гюнтера (МИЦ, Томск, 2010), т. 2.
[2] K. Otsuka, X. Ren, Prog. Mater. Sci., **50** (5), 511 (2005). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001
[3] В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф Ясенчук, *Никелид титана: медицинский материал нового поколения* (МИЦ, Томск, 2006).
[4] В.П. Сивоха, Ю.П. Миронов, И.С. Перов, С.Н. Кульков, Физическая мезомеханика, **7** (2), 93 (2004). DOI: 10.24411/1683-805X-2004-00067
[5] S.G. Anikeev, N.V. Artyukhova, A.V. Shabalina, S.A. Kulinich, V.N. Hodorenko, M.I. Kaftaranova, V.V. Promakhov, V.E. Gunter, J. Alloys Compd., **900**, 163559 (2022). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163559
[6] С.В. Литовченко, Е.А. Доценко, С.Ю. Кочетова, *Приготовление образцов для металлографического исследования микроструктуры* (Изд-во ХНУ, Харьков, 2011), с. 14.
[7] W. Gąsior, A. Dębski, Arch. Met. Mater., **57** (4), 1095 (2012). DOI: 10.2478/v10172-012-0122-4
[8] N. Resnina, S.P. Belyaev, A. Voronkov, A. Gracheva, Smart Mater. Struct., **25** (5), 055018 (2016). DOI: 10.1088/0964-1726/25/5/055018
[9] J. Khalil-Allafi, B. Amin-Ahmadi, J. Alloys Compd., **487** (1), 363 (2009). DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.07.135