

05

## **Исследование структуры композиции „пористый никелид титана, армированный монолитным никелидом титана“**

© В.В. Овчаренко, А.Н. Моногенов, Ю.Ф. Ясенчук, В.Э. Гюнтер

Научно-исследовательский институт медицинских материалов  
и имплантатов с памятью формы  
при Томском государственном университете  
E-mail: guntsme@elefot.tsu.ru

*В окончательной редакции 1 декабря 2005 г.*

Проведено исследование структуры и элементного состава композиционного материала — пористый никелид титана, армированный монолитным никелидом титана марки ТН-10. Изучена структура порошка никелида титана марки ПН55Т45С, пористой и монолитной частей композита, а также границы соединения монолитной и пористой части, на растровом электронном микроскопе SEM 515. С помощью рентгеноспектрального микроанализатора JEOL JSM 840 проведен анализ элементного состава как матричной фазы, так и вторичных фаз никелида титана. Показано, что четкая граница соединения (припекания) пористой части композиции с монолитной, как таковая, отсутствует. Проявляется полное взаимное растворение частиц порошка и монолитных проволоочных элементов из никелида титана марки ТН-10. Элементный состав матричной области, начиная от монолитного стержня и заканчивая пористой частью, изменяется незначительно.

PACS: 81.05.Zx, 77.84.Dy

Сплавы на основе TiNi являются яркими представителями класса материалов, проявляющих эффекты памяти формы и сверхэластичности. В соответствии с физико-механическими и электрохимическими свойствами, биомеханической и биохимической совместимостями с живыми тканями организма сплавы на основе никелида титана, как литые, так и пористые, широко используются в медицине в качестве имплантационного материала [1].

Использование методов порошковой металлургии позволяет разрабатывать широкий спектр пористых проницаемых (т.е. имеющих

открытые поры, сообщающиеся между собой) сплавов на основе никелида титана. Существует несколько методов их получения: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в режиме горения, спекание порошков титана и никеля, спекание порошка никелида титана [2]. Каждый из методов получения применяется в соответствии с заданными свойствами и техническими требованиями. Есть ограничения и принципиального характера, например, метод СВС эффективно применяется, когда необходимый диаметр образцов выше 10 мм, при меньшем диаметре выполнить все заданные условия СВС синтеза крайне сложно.

Для образцов диаметром 8–10 мм в основном эффективно используется метод спекания порошков титана и никеля. Массивные образцы сложнее спекать, так как из-за экзотермической реакции возможен не контролируемый тепловой взрыв. Для образцов размером ниже 8 мм в диаметре этот метод спекания не применим, так как сложно сохранить точную концентрацию при таком количестве компонентов титана и никеля в TiNi. Для образцов диаметром менее 8 мм, востребованных в практике, например для стоматологии, ни один из этих методов не эффективен. Для изделий цилиндрической формы, имеющих незначительные размеры, наиболее оптимальным является спекание порошка, изготовленного из никелида титана. Однако недостатком полученного таким способом пористого сплава на основе никелида титана (пористостью 40–50%) являются довольно низкие прочностные и пластические характеристики материала. С целью повышения физико-механических свойств использовано армирование пористого сплава на основе никелида титана монолитным элементом из никелида титана. На прочностные свойства такого рода композитов влияют многие факторы, такие как размер и материал армирующего элемента, форма частиц порошка, их средний диаметр, состав и т.д. Важным параметром для композита является качество связывания (припекания) армирующего стержня и пористой части. Поэтому целью данной работы являлось установление структурных характеристик пористой части композита, исследование зоны припекания пористой части к монолитному стержню, выявление вторичных фаз и определение оптимальных параметров спекания.

Для изготовления образцов использовались порошок никелида титана марки ПН55Т4С и проволочные элементы из монолитного сплава на основе никелида титана марки ТН-10.

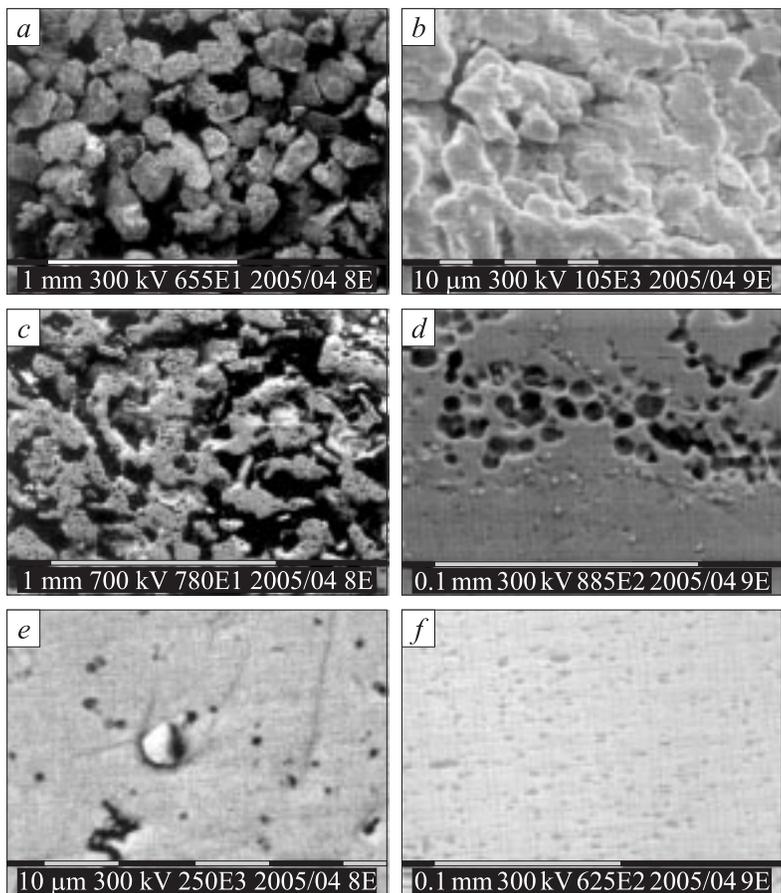
В данной работе мы разработали и применили метод двухстадийного спекания. Спекание проводили в вакууме на установке СНВЗ –1.3.1/16–НЧ–УХЛЧ.1. Порошок никелида титана без прессования засыпался в графитовую форму с цилиндрическими ячейками, в центры которых размещались монолитные стержни сплава на основе никелида титана марки ТН-10 диаметром 1 мм. Критерием выбора температур было сочетание высокой проницаемости с достаточными прочностными свойствами материала. Размеры полученных образцов: длина  $L = 15$  мм, диаметр  $d = 3.5$  мм. Затем проводилось травление в растворе кислот: 2 ml HF + 3 ml HNO<sub>3</sub> + 95 ml H<sub>2</sub>O. Структурные исследования образцов проводили на растровом электронном микроскопе SEM 515 и на рентгеноспектральном микроанализаторе JEOL JSM 840. Пористость композиционного сплава на основе никелида титана определяли методом взвешивания и рассчитывали по формуле [4]:

$$\Pi = 1 - \frac{m_1}{m_2},$$

где  $m_1$  — масса пористого образца,  $m_2$  — масса беспористого образца.

Форма частиц влияет не только на технологические свойства порошка, но и на плотность, прочность и однородность свойств заготовок из него. Заметим, что в зависимости от метода получения форма частиц порошка может быть сферической (карбонильный способ, распыление), губчатой (восстановление), осколочной (измельчение в шаровых мельницах), тарельчатой (измельчение в вихревой мельнице), каплевидной (распыление) [3,4]. Для определения формы частиц использовали растровый электронный микроскоп SEM 515. Как видно из рисунка, *a*, форма частиц является губчатой. Рельеф отдельно взятой порошинки (см. рисунок, *b*) представляет собой неоднородную поверхность с большим числом неровностей в виде выступов и впадин. Высота неровностей составляет 0.1–30 мкм. Частицы порошка никелида титана различаются по формам и по размерам. Размер частиц также варьируется в интервале от 0.6 до 392 мкм, средний размер частиц порошка никелида титана составил 120 мкм.

Для анализа пористой структуры армированного пористого сплава на основе никелида титана, полученного методом спекания, исследовался поперечный шлиф. Пористость полученного продукта составила 53%. Методом хорд была построена диаграмма распределения пор по размерам. Средний размер пор составил 92.88 мкм. Наблюдается одно-



Микрофотографии поверхностей композита пористого никелида титана, армированного монолитным никелид-титановым стержнем: *a* — макроструктура исходного порошка никелида титана марки ПН55Т45С; *b* — микроструктура частицы никелид-титанового порошка; *c* — макроструктура пористой области композита; *d* — микроструктура области припекания пористой части композиции к монолитному никелид-титановому стержню; *e* — одна из частиц, выпавших по границе зоны припекания; *f* — микроструктура армирующего элемента из сплава на основе никелида титана марки ТН-10.

модальное распределение пор по размерам, близкое к нормальному. Межпоровые перегородки имеют малую толщину, большинство пор — открытые, доля закрытых пор составляет 1% (см. рисунок, *c*). Распределение пор в близлежащей и более отдаленной частях образца практически не отличается, что свидетельствует о том, что монолитный элемент из никелида титана не оказывает влияния на поровое пространство. На структуру порового пространства существенно влияют состояние поверхности, размеры и формы частиц, режимы спекания и т.д. [2]. Чем сложнее форма частиц и больше неровностей на поверхности частиц, тем искривленнее и неоднороднее поры спеченного пористого материала.

Исследования границы соединения (припекания) пористой части композиции к монолитной, проведенные на растровом электронном микроскопе SEM 515 показали, что пористая и монолитная части образца являются однородно припеченными друг к другу. Монолитная часть композиции плавно переходит в пористую структуру. Приграничная область припекания представляет собой структуру, состоящую в основном из микропор, размеры которых варьируются в интервале 2–11  $\mu\text{m}$ . По контуру зоны припекания пористой части к литой наблюдаются фазовые выделения  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (см. рисунок, *d*). Размеры частиц  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  составляют 1–6  $\mu\text{m}$  (см. рисунок, *e*). Несмотря на то что частицы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  выделены по всей поверхности образца, наибольшее их скопление имеет место именно на границе припекания. С одной стороны, это может быть связано с более высокой температурой разогрева материала в этом месте, с другой стороны, при подплавлении частиц порошка и края никелид-титанового стержня, который более обогащен по титану, избыток титана выделился в виде вторичной фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .

Элементный анализ аримированного пористого образца проводили на рентгеноспектральном микроанализаторе JEOL JSM 840. Результаты представлены в таблице. Для анализа структуры поверхность поперечного сечения образца была условно разделена на три части: монолитная часть, приграничная область, пористая часть. Матричная область монолитной части композиции характеризуется более высоким содержанием титана. Никель и углерод максимально содержатся в пористой части композиции. Область припекания пористой части композиции к монолитной имеет промежуточные значения. Это можно объяснить полным припеканием и растворением частиц порошка в монолитной части композиции. На поверхности монолитного элемента

Предполагаемая фаза	Элемент	Содержание элемента, ат.%
Проволочный элемент из сплава марки ТН-10		
TiNi	Ni	44.59
	Ti	43.71
	C	11.7
На границе		
TiNi	Ni	44.61
	Ti	42.61
	C	12.78
Пористая часть		
TiNi	Ni	45.2
	Ti	41.98
	C	12.82
Вторичные фазы		
Ti <sub>2</sub> Ni	Ti	80.19
	Ni	18.48
	Fe	0.50
	Si	0.34
	Cr	0.15
	и др.	0.34
Углеродсодержащие скопления		
Фаза не идентифицирована	C	30.61
	Ti	20.29
	Ni	20.01
	O	16.78
	Na	8.43
	и др.	3.88

наблюдаются темные и светлые пятна — кислородсодержащие частицы (см. рисунок, *f*). В пористой части, более отдаленной от стержня, темные пятна соответствуют углеродсодержащим скоплениям. В данном случае источником углерода является графитовая формовка, в которой спекается композиционный материал.

Проведенный анализ показал, что по объему образца Ti и Ni распределены равномерно. Кроме основных элементов Ti и Ni, были обнаружены элементы примесей: K, Na, Sr.

Таким образом, установлено, что двукратное спекание приводит к полному однородному припеканию частиц порошка никелида титана к монолитному стержню сплава на основе никелида титана марки ТН-10. Были обнаружены частицы фазы  $Ti_2Ni$  как в монолитной части композиции, так и в пористой, однако наибольшее скопление этой фазы наблюдается на границе припекания пористой части композиции к монолитной. Появление частиц  $TiNi_2$  приводит, как известно [1], к снижению пластичности сплавов на основе никелида титана. Помимо этого, существует еще один неблагоприятный фактор — из-за графитовой подложки пористая часть композита, близкая к наружной поверхности, содержит углерод, что ведет к снижению прочностных свойств композиции. Тем не менее качественное припекание монолитного стержня из сплава на основе никелида титана к пористой части никелида титана позволяет сделать вывод о возможности получения высоких физико-механических свойств композита, значительно превышающих свойства пористого никелида титана.

## Список литературы

- [1] Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.П. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1998. 487 с.
- [2] Ясенчук Ю.Ф. Структура и свойства пористых сплавов на основе никелида титана. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Томск: СГМУ, 2002.
- [3] Основы порошковой металлургии / Г.А. Либенсон. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия. 1987. 208 с.
- [4] Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Изд-во „Металлография“, 1966. С. 150.