

PACS: 61.82.Bg, 61.43.Gt

С.Г. Анিকেев, А.Н. Моногенов, Н.В. Артюхова,  
В.Н. Ходоренко, А.С. Гарин, О.В. Кокорев, В.Э. Гюнтер

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОРИСТОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ TiNi, ПОЛУЧЕННОГО СПЕКАНИЕМ

Сибирский физико-технический институт при Томском государственном университете, Томск, РФ

Статья поступила в редакцию 9 января 2020 года

*Проведено исследование фазово-химического состава и структурных особенностей пористого сплава на основе никелида титана (TiNi). Образцы сплава изготовлены методом жидкофазного диффузионного спекания. Температурно-временной режим спекания при  $T = 1523$  К и времени 40 min позволяет получать оптимальный по структурным характеристикам сплав с пористостью 56% и средним размером пор 90 мкм.*

**Ключевые слова:** никелид титана, жидкофазное спекание, структурные характеристики, прочностные и пластические свойства

### Введение

Сплавы на основе никелида титана являются одними из перспективных материалов в современном медицинском материаловедении [1,2]. Пористые сплавы на основе TiNi заслуживают особого внимания, так как позволяют решать сложнейшие задачи в различных областях техники и медицины благодаря уникальным структурным и функциональным свойствам [3]. Разработка пористых имплантатов для замещения дефектов костных тканей организма, развитие клеточных технологий для восстановления функций внутренних органов и тканей – главные направления использования пористых сплавов на основе TiNi в медицинской практике [1,3]. Такие сплавы обладают высокими деформационно-прочностными и коррозионными свойствами, способны проявлять эффекты памяти формы и сверхэластичности, являются особой термостабильной системой с высокой степенью смачиваемости тканевыми жидкостями, удовлетворяют строгим требованиям биомеханической и биохимической совместимости для использования в медицине [4,5].

Пористый материал на основе TiNi получают методами порошковой металлургии: самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) и жидкофазным диффузионным спеканием [6,7]. Методом СВС получают крупные изделия с открытой пористостью, различным распределением пор по размерам, шероховатой поверхностью стенок пор за счет нано- и микропор.

Пористость таких образцов составляет до 80%, средний размер пор от 100 до 600  $\mu\text{m}$ . Путем механических обработок из полученных пористых СВС-заготовок создают конструкции необходимых размеров. Однако имеется существенный недостаток СВС-материалов на основе TiNi, заключающийся в фазово-химической неоднородности, которая является следствием ограниченного во времени процесса синтеза интерметаллида TiNi в волне горения.

В случае метода жидкофазного диффузионного спекания используются готовые порошки TiNi, и реакционный синтез практически отсутствует. Спекание позволяет изготавливать изделия требуемых размеров с минимальными допусками, что исключает их дальнейшую механическую обработку. Такой материал имеет мелкопористую проницаемую структуру с развитой поверхностью стенок пор, однородным распределением пор по размерам, пористостью до 70%, средним размером пор от 60 до 150  $\mu\text{m}$ . Материал характеризуется необходимыми структурными и высокими прочностными свойствами [7]. Технология спекания порошков TiNi используется, в частности, для создания пористой части дентальных имплантатов.

Метод получения пористого материала в значительной степени определяет его структурные особенности, фазово-химический состав и физико-механические свойства. Изменяя основные характеристики метода спекания – температурные и временные режимы, а также параметры исходных порошков, можно изготовить различный по структуре и свойствам пористо-проницаемый материал.

Цель данной работы – изучение влияния температурного режима спекания на структурные характеристики (пористость, распределение пор по размерам, фазово-химический состав, особенности микроструктуры) пористого никелида титана, полученного методом диффузионного спекания порошка TiNi.

## 2. Материалы и методы исследования

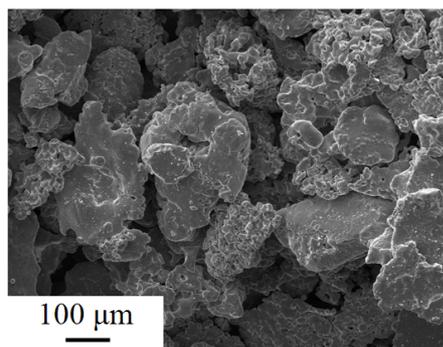
Пористые образцы изготавливали методом двукратного спекания в электровакуумной печи СНВЭ-1.31/15-И4. Использовали порошки никелида титана марки ПВ-Н55Т45С. Температуру спекания подбирали опытным путем с учетом диаграммы состояний системы Ti–Ni. Для получения компактной формы образцов и во избежание реакции с углеродом первичное спекание проводили в графитовой форме при минимальной температуре  $T = 1473 \text{ K}$  в течение  $t = 40 \text{ min}$ . Вторичное спекание осуществляли на молибденовой фольге при температурах  $T = 1493, 1513, 1523 \text{ и } 1533 \text{ K}$  в течение  $t = 40 \text{ min}$ . Размер цилиндрических образцов составил  $3\text{--}3.5 \times 30 \text{ mm}$ .

Для изучения макро- и микроструктуры полученных образцов готовили шлифы по стандартной методике. Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе Axiovert 40 MAT. Микроструктуру сплавов, химический состав, топографические исследования поверхности стенок пор изучали на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D с энергодисперсионным микроанализатором EDAX ECON IV (ЭДС). Выполняли ко-

личественное описание поровой структуры материала. Пористость и кажущуюся плотность пористых образцов определяли методом взвешивания с использованием аналитических весов A&D GH-200. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Размер пор и межпоровых перегородок определяли комбинацией метода секущих и метода вписанных сфер.

### 3. Результаты исследования

Для получения пористого материала использовали методику двукратного спекания порошков. Подбор температуры и времени первичного спекания показал, что при температуре спекания  $T = 1473$  К и времени выдержки  $t = 40$  min формируется образец, который имеет заданную форму и определенные геометрические размеры. В процессе первого спекания в результате поверхностной диффузии компоненты шихты соединяются. Поскольку следы жидкой фазы отсутствуют, это свидетельствует о диффузионном характере взаимодействия частиц порошка в процессе нагрева. Форма и геометрические размеры частиц не изменились. Образцы имеют пористость, которая сложилась в результате насыпки и уплотнения шихты  $\Pi = 70\%$ . Кажущаяся плотность пористого образца минимальна  $\rho_{\text{app}} = 2.1 \text{ g/cm}^3$ . Структура стенок пор характеризуется структурой отдельных частиц порошка TiNi (рис. 1). На поверхности частиц порошка наблюдали множество выделений округлой формы, обогащенных по титану, которые унаследованы от исходной структуры порошка.



**Рис. 1.** Структура пористого материала на основе TiNi, полученного методом спекания при температуре первого спекания  $T = 1473$  К,  $t = 40$  min

Анализ внутренней структуры образцов, полученных в интервале температур вторичного спекания  $T = 1493$ – $1533$  К и времени  $t = 40$  min, позволил установить механизмы жидкофазного диффузионного спекания порошка TiNi и определить оптимальный режим спекания для формирования необходимой структуры и свойств материала.

При температуре вторичного спекания  $T = 1493$  К получен пористый материал, который характеризуется максимальной степенью пористости  $\Pi = 67\%$  и минимальной плотностью  $\rho_{\text{app}} = 2.2 \text{ g/cm}^3$ . Анализ внутренней структуры спеченного образца показал, что спекание проходило в присутствии жидкой фазы. Поверхность малого количества стенок пор покрыта расплавом металла, что свидетельствует о начавшемся процессе порообразования. Количество

данного расплава незначительно, так как наблюдается сохранение начального микрорельефа порошков TiNi. Контакты частиц порошка образуются благодаря поверхностной диффузии частиц, но уже с наличием жидкой фазы, что является отличительной чертой в сравнении с режимом первичного спекания. Процесс порообразования в данном образце является не завершенным.

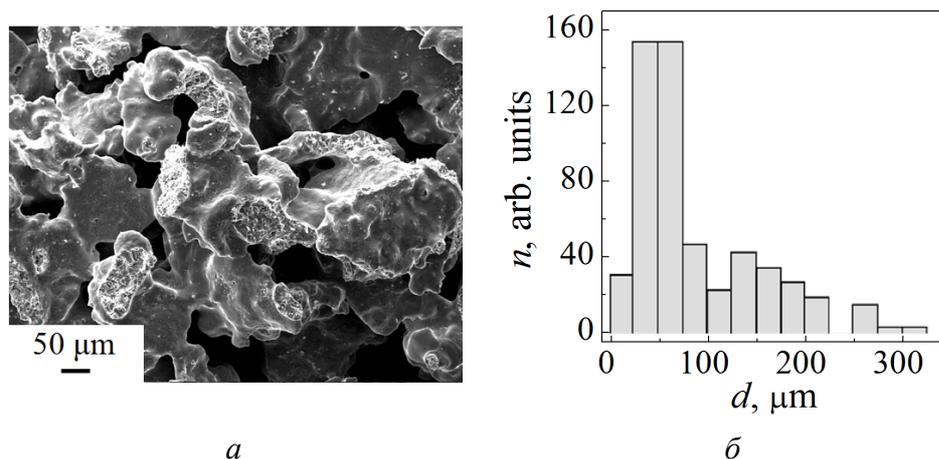
Установлено, что спекание при температуре  $T = 1513$  К не привело к существенному изменению структуры материала. Она практически не отличается от структуры рассматриваемого выше образца. Так же наблюдается изначальный рельеф порошков TiNi, однако увеличилась площадь контакта частиц порошка. Значение пористости составило 61%, плотность  $\rho_{\text{app}} = 2.3 \text{ g/cm}^3$ . Средний размер пор  $d = 80 \text{ }\mu\text{m}$ .

С повышением температуры спекания до  $T = 1523$  К произошло формирование качественно новой пористой структуры материала. Морфологическое строение соответствует типичному строению высокопористых материалов, полученных с участием жидкой фазы. Структура поверхности исходного порошка изменяется вследствие его взаимодействия с расплавом фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{TiNi}$ . Высокое качество спекания обусловлено появлением жидкой фазы, которая требуется для создания качественных межчастичных контактов. Места контакта отдельных частиц порошка не различаются. Внутренняя структура материала определяется процессами диффузии, перерождения и сближения частиц TiNi во время спекания.

Дальнейшее повышение температуры спекания до  $T = 1533$  К показало, что полученные образцы имеют массивные межпоровые перегородки, в которых находятся закрытые поры. Межпоровые перемычки увеличены, что характерно для материалов, получаемых с большим количеством жидкой фазы. Высокая степень поперечной и продольной усадок определяется процессами объемной диффузии, преобладающей при данном режиме спекания. Пористость образцов  $\Pi = 41\%$ , плотность  $\rho_{\text{app}} = 3.7 \text{ g/cm}^3$ , средний размер пор  $d = 130 \text{ }\mu\text{m}$ .

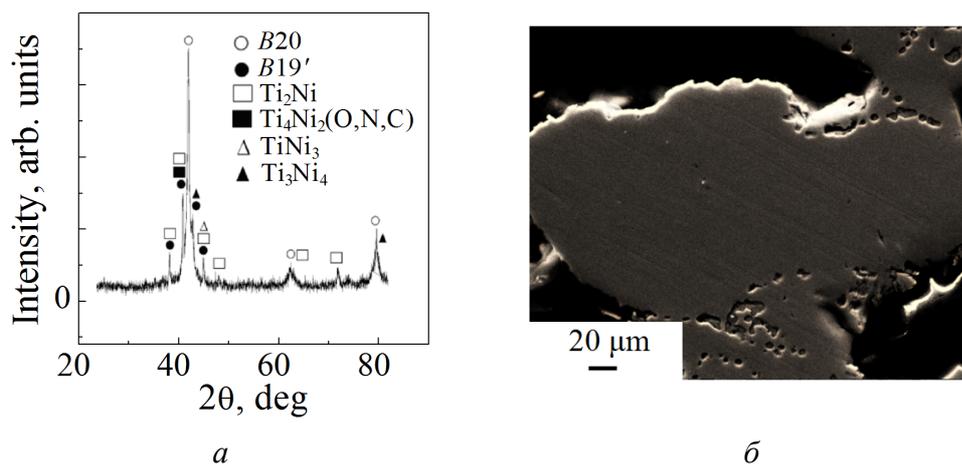
Таким образом, в результате спекания порошков TiNi при разных температурах установлено, что образцы, полученные при температурах вторичного спекания  $T = 1493$  и  $1513$  К, имели недостаточную степень спекания вследствие малого количества образовавшегося расплава фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Образцы, полученные при температуре спекания  $T = 1533$  К, имели пористую структуру с высокой плотностью за счет укрупнения межпоровых перемычек. Высокий уровень объемной усадки не позволил сохранить начальные размеры данных образцов.

Режим спекания при температуре  $T = 1523$  К является наиболее оптимальным для получения пористых образцов с однородной макроструктурой, пористостью до  $\Pi = 56\%$ , плотностью  $\rho_{\text{app}} = 2.7 \text{ g/cm}^3$ . Средний размер пор для данного материала  $d = 90 \text{ }\mu\text{m}$ , максимальный размер пор составил  $320 \text{ }\mu\text{m}$ , минимальный –  $2 \text{ }\mu\text{m}$ . Средний размер межпоровых перемычек –  $130 \text{ }\mu\text{m}$ . Распределение пор по размерам в узком интервале до  $320 \text{ }\mu\text{m}$  имеет одномодальный характер (рис. 2).



**Рис. 2.** Макроструктура порового пространства (а) и гистограмма распределения пор по размерам (б) пористого TiNi, полученного после вторичного спекания при  $T = 1523 \text{ K}$ ,  $t = 40 \text{ min}$

Структурные характеристики играют важную роль в выборе необходимого материала для решения конкретной задачи. Топография поверхности стенок пор, распределение пор по размерам и пористость являются главными структурными параметрами при выборе пористых материалов. Кроме того, на свойства материалов и их функциональную способность большое влияние оказывает фазово-химический состав.



**Рис. 3.** Рентгенограмма (а) и микроструктура (б) пористого TiNi, полученного методом спекания

Пористый сплав на основе TiNi, полученный методом диффузионного спекания, является многофазным материалом. По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что интерметаллическое соединение TiNi находится в двухфазном состоянии B2 и B19', обнаружены фазы, обогащенные по титану ( $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O,N,C})$ ) и никелю ( $\text{TiNi}_3$  и  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ ) (рис. 3,а). Фаза, обогащенная по титану, имеет крупные размеры до  $5 \mu\text{m}$  и некогерентно сопряжена с мат-

рицей (рис 3,б) [7]. Мелкодисперсные когерентные частицы  $TiNi_3$  и  $Ti_3Ni_4$  размером до 0.2  $\mu m$  отличаются круглой или пластинчатой формой.

Главной особенностью пористых спеченных материалов является обеднение соединения  $TiNi$  по титану. Соотношение титана и никеля в основной фазе  $TiNi$ -сплава (в ее объемной части – более 1000  $\mu m$  от поверхности стенок пор) лежит в интервале 51–52 at.% Ni, имеются участки со значительным обогащением по никелю до 54 at.%. К такому результату приводят два явления: сегрегация титана на поверхность стенок пор и образование там класса крупных частиц  $Ti_2Ni$  и на их основе – оксикарбонитридов  $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ .

Как показал анализ структуры фрактограмм разрушения, поверхностный перекристаллизованный слой пористого материала имеет хрупкий тип разрушения. Прецизионные исследования концентрационного состава в данном слое с помощью совокупности методов фокусного ионного утонения и ЭДС показали значительное смещение в сторону обогащения по никелю до 55–56 at.%. Данные процессы сопровождаются дисперсионным упрочнением за счет мелкодисперсных фаз  $TiNi_3$  и  $Ti_3Ni_4$ . Они значительно упрочняют матрицу и оказывают существенное влияние на деформационно-прочностные свойства материала. Данная проблема нуждается в дальнейшем решении за счет использования добавок  $Ti$ .

### Заключение

Анализ влияния температурного режима спекания на структурные и деформационно-прочностные характеристики пористого  $TiNi$  позволил установить, что материал, полученный при температуре вторичного спекания  $T = 1523$  К и  $t = 40$  min, имеет оптимальные свойства. Образцы отличаются высокой степенью пористости, однородной макроструктурой, развитой поверхностью стенок пор. Исследование параметров фазово-химического состава показало, что данный материал находится в двухфазном состоянии  $B2$  и  $B19'$ , обнаружены фазы, обогащенные по титану ( $Ti_2Ni$ ,  $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ ) и никелю ( $TiNi_3$  и  $Ti_3Ni_4$ ).

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (гранты № МК-510.2019.8 и МК-448.2020.8).

1. *Материалы с памятью формы и новые технологии в медицине*, В.Э. Гюнтер (ред.), Изд-во МИЦ, Томск (2007).
2. *Материалы с памятью формы и новые медицинские технологии*, В.Э. Гюнтер (ред.), Изд-во МИЦ, Томск (2010).
3. В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук, Никелид титана. Медицинский материал нового поколения, Изд-во МИЦ, Томск (2006).
4. В.Н. Ходоренко, О.В. Кокорев, С.Г. Аникеев, В.Э. Гюнтер, в кн.: Биосовместимые материалы с памятью формы и новые технологии в стоматологии, В.Э. Гюнтер (ред.), Изд-во МИЦ, Томск (2006), с. 200.

5. В.Н. Ходоренко, А.В. Гюнтер, А.А. Радкевич и др., в кн.: Биосовместимые материалы с памятью формы и новые технологии в медицине, Изд-во НТЛ, Томск (2004), с. 20–23.
6. А.П. Савицкий, Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами, Наука, Новосибирск (1991).
7. В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Т.Л. Чекалкин, В.Н. Олесова и др., Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Т. 1, Изд-во МИЦ, Томск (2011).

*S.G. Anikeev, A.N. Monogenov, N.V. Artyukhova,  
V.N. Hodorenko, A.S. Garin, O.V. Kokorev, V.E. Gyunter*

### STUDY OF STRUCTURAL FEATURES OF A POROUS TiNi-BASED ALLOY OBTAINED BY SINTERING

The study of the structural features as well as the phase and chemical composition of a porous alloy based on nickel titanium (TiNi) is carried out. Then samples of the porous alloy have been made by liquid-phase diffusion sintering. The temperature-time mode of sintering at  $T = 1523$  K and a time of 40 min makes it possible to obtain the optimal alloy with respect to structural characteristics with a porosity of 56% and an average pores size of 90  $\mu\text{m}$ .

**Keywords:** titanium nickelide, liquid-phase sintering, structural characteristics, strength and plastic properties

**Fig. 1.** Structure of the porous TiNi-based material obtained by sintering at the first sintering temperature  $T = 1473$  K,  $t = 40$  min

**Fig. 2.** Pore space macrostructure (a) and histogram of pore size distribution (b) of the porous TiNi-based material obtained after the secondary sintering at  $T = 1523$  K,  $t = 40$  min

**Fig. 3.** X-ray diffraction pattern (a) and microstructure (b) of the porous TiNi-based material obtained by sintering