

Сведения о выполненных работах
в период с 01.07.2021 г. по 30.06.2022 г.

по проекту **«Разработка метода реакционно-диффузионного спекания для создания биосовместимых пористых материалов на основе никелида титана с развитой террасовидной поверхностью стенок пор и гистерезисным характером формоизменения»**,

поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 19-79-10045

Руководитель: канд. физ.-мат. наук Аникеев Сергей Геннадьевич

Финальным этапом реализации проекта стало определение особенностей гистерезисной зависимости формоизменения разработанных пористых сплавов на основе никелида титана с добавками Ti, Ni, Co ($TiNi-2,5Ti$, $TiNi-5Ti-0.5Ni$, $TiNi-5Ti-1Co$) при испытании на растяжение. Исследование выполнено в сравнительном формате полученных зависимостей формоизменения пористых образцов на основе $TiNi$ с живыми биологическими костными тканями.

Выполнен расширенный анализ влияния структурных характеристик на физико-механические свойства разработанных пористых сплавов на основе никелида титана с добавками Ti, Ni, Co ($TiNi-2,5Ti$, $TiNi-5Ti-0.5Ni$ и $TiNi-5Ti-1Co$). Определены способы достижения оптимальных конструкционных и функциональных свойств объемных и двумерных пористых сплавов на основе $TiNi$. Установлено, что задачу коррекции атомного состава соединения $TiNi$ в структуре порошковых сплавов на основе никелида титана (фракция порошка в интервале (100-160) мкм), полученных методом спекания, возможно решить несколькими способами:

- путем использования добавки 2,5 ат. % Ti малой фракции в интервале (0–100) мкм.
- путем использования добавки 5 ат. % Ti малой фракции в интервале (0–100) мкм совместно с реакционной добавкой либо 0,5 ат. % Ni, либо 1 ат. % Co.

Чтобы равномерно распределить добавку порошка Ti в порошковой шихте на основе $TiNi$ и избежать формирования частиц Ti_2Ni и $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ использована его малая фракция (0-100) мкм. В случае добавки Ni и Co требовалось предварительно смешивать Ti с Ni/Co и только после этого данная смесь добавлялась к порошку $TiNi$. Таким образом, обеспечивалась локальная реализация экзотермической реакции $Ti+Ni/Co$, что с одной стороны позволяет снижать температуру спекания на 20-30 С, а с другой снижать количество фазы Ti_2Ni в получаемых пористых материалах до 10 об. %.

Разработан способ реакционно-диффузионного спекания, который может быть использован для создания биосовместимых объемных пористых материалов на основе никелида титана с развитой террасовидной морфологией поверхности стенок пор и гистерезисным характером формоизменения: «Спекание порошковой заготовки на основе никелида титана (фракция 100–160 мкм), состоящего из сплюснутых губчатых частиц, с добавкой порошков Ti (фракция 0–100) мкм в количестве

2,5–5,0 ат.% выполняют с изотермической выдержкой при температуре 1140–1150 С в течение 10 мин и последующим нагревом до 1250–1260 С и выдержкой в течение 2 ч. Дополнительные добавки Ni/Co в количестве 0,5–1,0 ат.% (при добавке 5 ат.% Ti) позволяют снижать температуры спекания на 20–30 С и объемную долю частиц вторичных фаз на основе Ti₂Ni до 10 об.%.». Данный способ сформулирован на основе ранее полученных результатов и успешно апробирован на 3 этапе реализации Проекта. Научные результаты, полученные в ходе 1 и 2 этапов, легли в основу поддержанного патента на изобретение № 2732716 от 01.06.2020 «Способ получения пористого материала на основе никелида титана», авторы Аникеев С.Г., Артюхова Н.В., Кафтаранова М.И. и др. Патентообладатель «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Рентгеноструктурные исследование показали, что полученные образцы имеют схожий фазовый состав – соединение TiNi находится в двухфазном состоянии – В2 и В19штрих. Ранее установлено, что мартенситная фаза имеет морфологию кристаллов, со следами раздвойнивания. Условно фаза Ti₂Ni включает в себя класс оксикарбонитридов Ti₄Ni₂(O,N,C). Содержание данной фазы является критическим параметром для полученных образцов и ее содержание не превышает 10 об.%. Пористость полученных образцов составила (55–65) % при среднем размере пор 70–100 мкм и межпоровых перемычек (55–85) мкм. В сочетании с результатами рентгеновской компьютерной томографии показана анизотропная структура порового пространства, которая имеет коэффициент проницаемости $K = (0,0025 - 0,0075) * 10^{-9} \text{ м}^2$. Исследование соотношения доли открытых и закрытых пор, отобранных образцов, проводилось методом измерения объема вытесненной жидкости в соответствии с ГОСТ 2409-2014. Показано, что доля открытых и тупиковых пор, исследуемых образцов лежит в интервале 16,9 – 21,4 % и 40,1 – 43,1 %, соответственно.

Исследование состояния металлического каркаса пористых образцов на основе никелида титана показало, что химический состав соединения TiNi находится в интервале (50,1–50,5) ат.% Ni, в то время как при первоначальном составе без добавок Ti это значение достигало до 53 ат.% Ni. Продолжительное время спекания с изотермической выдержкой позволяет достичь растворения вводимого Ti в порошковой системе TiNi, более того реакционная добавка Ni и Co снижает температуру спекания при сохранении высокого качества межчастичных контактов и регулярной пористой структуры. Полученный химический состав соединения TiNi способствует реализации мартенситных превращений, лежащих в основе большого количества функциональных свойств в интервале температур (0 – +61,6) С. По анализу температурной зависимости удельного электросопротивления (ER) установлено двухэтапное мартенситное превращение через R-фазу в В19штрих. Эти результаты были подтверждены в том, числе методом DSC, где наблюдается соответствие с температурами МП, определенными методом ER. Пики тепловыделения и теплопоглощения имеют асимметричные плечи из-за перекрытия при двухэтапном фазовом превращении.

Выполнено исследование поверхностных и коррозионных свойств материалов на основе никелида титана. Образцы сплавов TiNi были исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Поляризационные кривые регистрировались с использованием Потенциостат–гальваностата в трех-электродной ячейке Э-7СФ, заполненной физиологическим раствором. Выполнен сравнительный анализ полученных данных с целью выявления наиболее стабильного материала в условиях биологической среды.

При комплексном рассмотрении параметров коррозии и их изменения при повторной регистрации циклов поляризации, можно заключить, что на данном этапе работ, наиболее устойчивыми к коррозии материалами с наиболее стабильными свойствами являются 2D-КП20, 2D-МП-20, 2D-МП-30, 2D-КП/t/ox. Их устойчивость превышает таковую для титана и исходного никелида титана. Кроме того, она сохраняется даже после коррозионного воздействия (регистрации поляризационных кривых на первом и втором цикле коррозионных измерений).

Полученные результаты представлены на 7 международных и всероссийских конференциях в России в очном и заочном форматах участия. Материалы конференций опубликованы в сборниках, часть из которых индексируются в РИНЦ. Результаты Проекта вошли в основу статьи, которая опубликована в высокорейтинговом научном журнале «Journal of Alloys and Compounds» (Q1, IF = 5.316) под названием – «Preparation of porous TiNi-Ti alloy by diffusion sintering method and study of its composition, structure and martensitic transformations», авторы – S.G. Anikeev, N.V. Artyukhova, A.V. Shabalina, S.A. et. al. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163559>).