

Сведения о выполненных работах в 2020 году
по проекту «Создание биосовместимых сверхэластичных пористых сплавов из
никелида титана с коррозионно-стойкой металлокерамической поверхностью»,
поддержанному Российским научным фондом
Соглашение № 18-12-00073

Руководитель Гюнтер Виктор Эдуардович, д-р техн. наук

В результате сравнительного анализа морфологии пористых сплавов, полученных при температурах начала синтеза 250–450 °С, и термограмм СВС обнаружено нелинейное влияние начальной температуры синтеза на размеры пор и степень анизотропии пористого каркаса. При температурах 250 °С и минимальной зоне прогрева обнаружено максимальное расслоение пористого сплава на массивные реакционные слои. Повышение температуры до 350 °С уменьшает расслоение, понижая анизотропию сплава. При повышении температуры до 400 °С усиливается теплоперенос реакционными газами в зону структурирования, который формирует изотропный пористый сплав с крупными порами и крупными перемычками пористого каркаса. Обнаружено, что длительный тепломассоперенос в зону структурирования из реакционной зоны и укрупнение пористого каркаса приводит к появлению дополнительных пор в перемычках пористого каркаса. При температуре 450 °С происходит резкое увеличение зоны прогрева и зоны реакции, которое сопровождается снижением теплового влияния реакционных газов и уменьшением размера пор. Изучение методами XRD, SEM, STEM, EDS структуры, морфологии, фазового и элементного состава отложений конденсата на изотропном пористом каркасе позволило обнаружить связь структурно-фазового состава поверхностных отложений с продолжительностью тепломассопереноса и размерами пор. Обнаружено, что в изотропных пористых сплавах длительное протекание реакционных газов через зону структурирования вызывает не только рост размера пор, но и рост толщины отложений, и появление новых кристаллических фаз на поверхности. При этом закрытые поры в массивных перемычках, не подверженные влиянию реакционных газов, сохраняют свою зернистую поверхность без отложений конденсата. Обнаружено, что в результате хемосорбции примесей внедрения из реакционных газов на поверхности открытых пор формируется слой нанокристаллической интерметаллической фазы $Ti_4Ni_{20}(N)$, которая обладает повышенной коррозионной стойкостью. В составе отложений конденсата обнаружены примеси O, N, C, Al, Ca, Si, Mg, S. В больших открытых порах в поверхностном перитектическом расплаве примеси участвуют в селективной кристаллизации кристаллических включений. На поверхности больших открытых пор обнаружены многослойные чешуйчатые отложения, которых не найдено в мелких порах. Чешуйчатые отложения формируются в результате переноса конденсата из зоны реакции в зону структурирования. Установлено, что у пористых сплавов СВС–TiNi, синтезированных в среде азота, заметно повышено количество нитридов титана в поверхностных слоях по сравнению со сплавами синтезированными в аргоне.

Исследована стойкость к газовой коррозии на воздухе пористых сплавов СВС–TiNi, полученных в среде азота. Методами XRD, SEM и оптической микроскопии изучены структурно-фазовый состав и внешний вид продуктов газовой коррозии. Выбор в качестве образцов сравнения спеченного пористого сплава TiNi и монолитного сплава TiNi позволил оценить роль коррозионно-стойкого внешнего слоя у пористого сплава СВС–TiNi. Все образцы были отшлифованы, отожжены при температуре 1000 °С и затем разрушены ударным изгибом. Поверхности разрушения и планарные шлифованные поверхности до и после отжига изучены микроскопически. Путем сравнения микроскопических изображений и фазового состава продуктов коррозии на планарных поверхностях и поверхностях разрушения установлено, что наиболее стойкими к газовой высокотемпературной коррозии оказались сплавы СВС–TiNi, полученные в среде азота, благодаря поверхностному коррозионно-стойкому слою содержащему интерметаллические фазы Ti₄Ni₂₀(N) и нитрид титана.

Методом циклического изгиба до разрушения испытаны пластинчатые образцы из пористых сплавов СВС–TiNi, полученных в среде аргона и азота. Поверхности разрушения исследованы методом SEM. Из 7-ми пористых пластин сплава СВС–TiNi, синтезированного в аргона, два образца разрушились после 160 000 и 283 000 циклов. Остальные образцы успешно выдержали циклический прогиб 12 мм в течение 10⁶ циклов. Семь пластин сплава СВС–TiNi, синтезированного в азоте, разрушились при 0,7×10⁵ – 3,5×10⁵ циклах изгиба. Причиной низкой выносливости сплавов синтезированных в азоте является высокая напряженность мартенситного состояния фазы TiNi, структурно-фазовая неоднородность, присутствие большого количества хрупких фаз в поверхностном слое.

В результате проведенного комплексного исследования можно сделать вывод о том, что СВС пористого сплава TiNi в среде азота позволяет добиться большей коррозионной стойкости в статических условиях. Однако выносливость полученных сплавов значительно ниже сплавов, синтезированных в аргоне. В условиях циклических физиологических нагрузок низкая выносливость может привести к преждевременному перелому пористого имплантата. Однако, если провести дополнительные исследования по синтезу пористого сплава СВС–TiNi в среде азота, можно добиться получения упрочненного коррозионно-стойкого слоя меньшей толщины, который будет более стоек к циклическим нагрузкам.