

Сведения о выполненных работах в 2019 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 д-р техн. наук Гюнтер Виктор Эдуардович

Пористые сплавы СВС-TiNi имеют ряд преимуществ по сравнению с пористыми сплавами никелида титана, полученными другими методами порошковой металлургии: диффузионным или реакционным спеканием. Метод СВС в отличие от реакционного спекания сводится к кинетике гетерогенной реакции синтеза, в процессе которой происходит частичное растворение реагентов и синтез интерметаллидов системы Ti-Ni: TiNi, Ti₂Ni, TiNi₃, а также твердых растворов Ti_α, Ni_γ в ходе частично твердофазного и частично жидкофазного реакционного взаимодействия.

Важную роль в синтезе сплава играют примеси, которые содержатся в порошках СВС пористого никелида титана. Синтез фазы TiNi циклически проходит в твердожидком реакционном слое в течение долей секунды. Частичное растворение компонентов расплавом сопровождается термической диссоциацией и частичной газификацией всех примесей, увеличением объема расплава и его капиллярным растеканием в зону прогретого порошка. Поскольку твердожидкая реакционная зона остается пористой, газифицированные примеси беспрепятственно покидают высокотемпературную зону высокого давления и фильтруются через пористую зону структурирования сплава. При этом реакционные газы осуществляют тепло и массоперенос, захватывая часть расплава в реакционной зоне, и переносят его на поверхность вновь сформированных открытых пор в зоне структурирования. В итоге поверхность пористого сплава никелида титана покрывается сплошным слоем интерметаллических соединений и конденсированных газифицированных примесей. Этот слой, имея малую толщину, химический состав и структуру металлокерамики, обладает высокой коррозионной стойкостью и высокой гибкостью.

Проведенные структурные исследования с применением различных методик позволили надежно установить наличие поверхностных коррозионностойких нанокристаллических слоев с градиентной структурой и неметаллических фаз, образованных в процессе самораспространяющегося реакционного синтеза пористых сплавов никелида титана при начальных температурах 280-480°C из порошков титана и никеля марок ПТОМ-2, ПНК ОТ-4.

Используя электронную микроскопию, были определены морфологические особенности поверхностных слоев с учетом их толщины и сплошности в порах всех видов в мелко- и крупнопористых образцах, полученных при различных начальных условиях синтеза. Структура оболочки состоит из сплошного упрочненного слоя, внутреннего плотного двойного нанокристаллического слоя и внешних рыхлых наслоений. Внутренний плотный двойной нанокристаллический слой обнаружен на

поверхности пористого каркаса всех сплавов вне зависимости от начальных условий синтеза и морфологии (открытые, закрытые, тупиковые поры). Благодаря высокой плотности и отсутствию дефектов нанокристаллический слой является барьерным и защищает пористый каркас от коррозии. Мелкопористый каркас покрыт плотным нанокристаллическим слоем толщиной 25–30 нм, крупнопористый – 60–80 нм. Плотный нанокристаллический слой на всех образцах имеет ступени роста, что свидетельствует о том, что он формируется и увеличивает свою толщину путем газофазной эпитаксии, взаимодействуя с реакционными газами. Особенно наглядно это демонстрирует SEM поверхности мелкопористого каркаса. Кроме того ступени эпитаксиального роста хорошо видны в закрытых и тупиковых порах, где влияние конвективного массопереноса реакционными газами отсутствует.

Методом SEM установлено, что при ударном разрушении крупнопористого каркаса под плотным двойным нанокристаллическим слоем обнаруживается упрочненный сплошной слой толщиной до 6 мкм, он разрушается по хрупкому механизму в отличие от более глубоких вязких слоев матрицы TiNi. Так как упрочненный слой образуется благодаря влиянию реакционных газов, то в закрытых и тупиковых порах он отсутствует, а в открытых порах мелкопористого каркаса он имеет толщину ≥ 1 мкм. Постоянная толщина упрочненного слоя свидетельствует о диффузионном механизме его возникновения.

Методом SEM и TEM на крупнопористом каркасе обнаружен нанокристаллический рыхлый слой в виде наслоений на плотном слое. Толщина рыхлого слоя переменная от 15 нм до 15 мкм. Рельеф рыхлого слоя сложный, но повсюду имеет слоистую структуру, обусловленную конвективным массопереносом реакционных газов. На мелкопористом каркасе не обнаружено рыхлых поверхностных наслоений.

Элементный состав рыхлых наслоений отличается от элементного состава плотного слоя, поскольку оба слоя сформированы благодаря массопереносу реакционных газов, но имеют разную кинетику формирования. В реакционной зоне конвективные потоки газообразных диссоциированных примесей захватывают часть эвтектического расплава и переносят в зону структурирования. В зоне структурирования аэрозоль конденсируется и кристаллизуется в виде рыхлых наслоений оксикарбонитридов $Ti_4Ni_2(O, N, C)$ и МАХ-фаз Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 . Формирование рыхлых слоистых МАХ-фаз является характерной чертой СВС. Такой слой не может обеспечить защиту подложки, но благодаря собственной коррозионной стойкости, рыхлой структуре и надежно диффузионной связи с подложкой обеспечивает хорошую интеграцию материала в биологические ткани.

Методом TEM в режиме SAED во всех слоях обнаружена фаза Ti_4Ni_2O с остаточным аморфом. Дифракционные картины, снятые с рыхлых наслоений и плотного двойного слоя показывают диффузное гало вблизи мелких размытых рефлексов фазы Ti_4Ni_2O , что говорит об аморфно-нанокристаллическом состоянии. Полученный XRD спектр с поверхности оболочки крупнопористого SHS-TiNi содержит аморфное гало и размытые рентгеновские отражения Ti_4Ni_2O с ОКР = 7 нм, что подтверждает ее аморфно-нанокристаллическую структуру. В упрочненном слое

обнаружены частицы фазы Ti_4Ni_2O глобулярной формы с дифракционной картиной, характерной для полностью кристаллической структуры. Методом конфокальной микроскопии на крупнопористом каркасе обнаружены сплошные участки светлой стекловидной поверхностной фазы в виде линз размером 70-100 мкм и глобулярные участки темной стекловидной фазы размером 120-150 мкм.

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы структурно-фазовые особенности поверхностных слоев гранул и шлифов сплавов СВС- $TiNi$, полученных при различных начальных условиях. Обнаружено, что структурно-фазовый состав поверхности крупных и мелких гранул отличается. Характерной структурной особенностью поверхностных слоев крупных гранул на глубине около 30 и 100 нм является присутствие рентгеноаморфной и кристаллических фаз $Ti_4Ni_2O(C, N)$, TiO , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 . Рентгеноаморфную структуру характеризует аморфное гало в области начальных углов менее 38 градусов и аморфное кольцо на микродифракционной картине. Под влиянием примесей O, N, C, Si, Al в зоне структурирования слой перитектического расплава, вокруг зерен $TiNi$ покрывается тонкой аморфной пленкой. Затем под тепловым воздействием реакционных газов пленка кристаллизуется, сохраняя остаточную аморфную фазу, и становится аморфно-нанокристаллической. Степень кристалличности поверхностных слоев уменьшается от поверхности в глубину. Интерметаллическая нанокристаллическая оксикарбонитридная фаза $Ti_4Ni_2O(C, N)$ и МАХ-фаза Ti_3SiC_2 являются основными фазами поверхностных слоев крупных гранул. Кроме того, на дифрактограммах выявлены дифракционные отражения от двух интерметаллидов матрицы $TiNi$ B2 и R. Их присутствие объясняется тем, что при дезинтеграции сплава появляются сколы пористого каркаса свободные от поверхностного оксикарбонитридного слоя. Обнаружено, что интенсивность рефлексов от матричных фаз на глубине ≈ 30 и 100 нм заметно отличается. Поверхностные слои мелких гранул отличаются от крупных низкой степенью кристалличности, малым содержанием нанокристаллической интерметаллической фазы $Ti_4Ni_2O(C, N)$ и МАХ-фазы Ti_3SiC_2 практически отсутствием фаз матрицы $TiNi$. Отличительной структурно-фазовой особенностью поверхности мелких гранул, является наличие стекло- и металлокерамических фаз различного состава: $NiSi_2$, $NaAlSiO(SO_4)$, SiO_2 , $MgSi_2$, $CaCO_3$. Уширенные малоинтенсивные дифракционные максимумы отражений фазы $Ti_4Ni_2O(C, N)$ на разной глубине поверхности свидетельствуют о малом размере кристаллитов в нанокристаллическом состоянии. В микропористых сплавах влияние реакционных газов минимально, поэтому объемная доля поверхностного оксикарбонитридного слоя $Ti_4Ni_2O(C, N)$ значительно ниже.

Все обнаруженные особенности поверхности мелких и крупных пор свидетельствуют о том, что на этапе структурирования пористого сплава на основе $TiNi$ проходит не только интенсивная размерная и морфологическая трансформация пористого каркаса, но и модификация фазового состава и структуры поверхности и приповерхностных слоев. Все процессы на этапе структурирования обусловлены влиянием тепломассопереноса из реакционной зоны в зону структурирования.