

05

Структура, проницаемость и прочностные свойства пористых сплавов на основе никелида титана с добавками алюминия

© А.Н. Моногенов, В.Н. Ходоренко, В.Э. Гюнтер

НИИ Медицинских материалов и имплантатов с памятью формы
Сибирского физико-технического института
им. академика В.Д. Кузнецова Национального исследовательского
Томского государственного университета, Томск
E-mail: monogenov@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 апреля 2014 г.

Исследованы пористые сплавы на основе никелида титана, изготовленные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза смеси порошков титана, никеля и легирующих добавок алюминия ($C_{Al} = 0.5-2.0 \text{ at. } \%$). Изучено влияние легирования алюминием пористых сплавов на основе никелида титана на структуру, проницаемость, прочностные свойства. Добавки алюминия позволяют создавать материал с увеличенным содержанием мелких пор $1-20 \mu\text{m}$ и однородным распределением пор по размеру. Определена оптимальная концентрация легирующих добавок алюминия для получения высоких свойств материала.

Пористые сплавы на основе никелида титана применяются в качестве имплантационных материалов в самых различных областях медицины: хирургии, травматологии, офтальмологии, стоматологии. Имплантационные материалы должны быть биохимически совместимыми, проявлять гистерезисные свойства, быть проницаемыми и иметь в зависимости от вида замещаемых тканей заданное распределение пор по размерам [1]. Задача данной работы — получение пористого сплава на основе никелида титана с максимальной пролонгацией спектра пористости в область мелких пор, исследование его структуры, проницаемости и прочностных свойств. Такие материалы принципиально важны для производства носителей клеточных культур — основы искусственных внутренних органов [2].

Материал для исследования (никелид титана) с различной концентрацией алюминия получен методом самораспространяющегося вы-

сокотемпературного синтеза в идентичных термодинамических условиях. Для изготовления образцов использовали порошки никеля марки ПНК-ОТ4, титана марки ПТОМ-2 и алюминия марки АСД-1. Заготовку с шихтой нагревали до температуры 750–755 К и инициировали синтез. Температура нагрева зависит от объема шихты, размера частиц порошков, степени их окисления и т.д. [3]. Легирование алюминием проводили от 0.5 до 2.0 at.% вместо никеля. Синтез осуществляли в кварцевом реакторе диаметром 15 мм, толщиной 1.5 мм в атмосфере аргона, с последующим охлаждением при постоянном пропускании через реактор инертного газа аргона. Полученные полуфабрикаты пористого продукта имели геометрические размеры: длина — 300 мм, диаметр — 14.5 мм.

Предел прочности на изгиб цилиндрического стержня длиной l , диаметром d определяли экспериментально с учетом формулы [4]:

$$\sigma = \frac{8Pl}{\pi d^3}, \quad (1)$$

где P — нагрузка в центральной точке прогиба.

Расчет деформации проводили по формуле [3]:

$$\varepsilon = \frac{2dh}{l^2 + 4h^2} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где h — стрела прогиба.

Пористость определяли методом взвешивания [4]. Коэффициент проницаемости и скорость протекания жидкости через образцы определяли по методу Дарси [5]:

$$K = \frac{(Q\mu L)}{(\rho g \Delta H S_0 N)}, \quad (3)$$

где Q — расход жидкости, ΔH — уровень водяного столба, g — ускорение свободного падения, S_0 — площадь поперечного сечения образца, L — длина образца, N — пористость, μ — динамическая вязкость жидкости.

Макроструктуру исследовали на микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT. Присутствие алюминия в шихте никелида титана увеличивает скорость распространения фронта волны горения. Это обусловлено дополнительными тепловыделениями от расплавления титана и никеля алюминием и появлением жидкого расплава при более низких температурах: в контактах Ni–Al при 913 К, в контактах Ti–Al при 938 К.

В случае реакционного взаимодействия частиц титана и никеля первая эвтектика достигается при 1228 К [6]. После локального инициирования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза за счет выделения скрытой теплоты превращения соседние области дополнительно разогреваются, инициируется появление жидкого алюминия, который начинает подплавлять частицы никеля. При этом происходит реакционная диффузия атомов твердоплавкого компонента, в данном случае никеля, в жидкий расплав алюминия [7]. Параллельно этому „окутывание“ расплавом алюминия частиц никеля приводит к его диспергированию и, как следствие, к увеличению контактной площади взаимодействия и выделению еще большего количества тепла. Большая часть расплава алюминия успевает прореагировать с никелем, а не с титаном, при этом скорость распространения фронта горения будет высокой, а степень полноты реакции — низкой. Адсорбированные и растворенные газы с частиц порошков формируют мелкопористую структуру [8]. При уменьшении концентрации никеля и увеличении концентрации алюминия свыше 1.5 at. % растекание расплава лимитирует диффузионный процесс проникновения атомов алюминия в титан. Система титан–алюминий является дезактивированной [9], и ее отличительная черта — низкая экзотермичность и отсутствие области растворов тугоплавкого компонента в легкоплавком компоненте. Реакция диффундирования алюминия в частицы титана противонаправлена потоку транспорта вещества, связанного с растеканием за счет капиллярного эффекта, что приводит к эффекту тормозящего растекания расплава. Наблюдается полная химическая реакция между основными компонентами. После расплавления никеля жидкий раствор никеля в алюминии взаимодействует с титаном по механизму химической реакции, что ведет к выделению дополнительного тепла и росту температуры фронта волны горения. При достижении температуры первой эвтектики 1228 К, согласно диаграмме состояния системы TiNi, титан вступает в экзотермическую реакцию с никелем и соответственно полнота химической реакции при растворении определяет объем выделяющихся при этом газов с поверхности порошков. Такой процесс приводит к появлению более крупных пор.

Исследование влияния легирования алюминием на макроструктуру пористых сплавов на основе никелида титана показало, что при концентрации алюминия 0.5–1.0 at. % макроструктура становится мелкопористой, при дальнейшем увеличении содержания алюминия в шихте

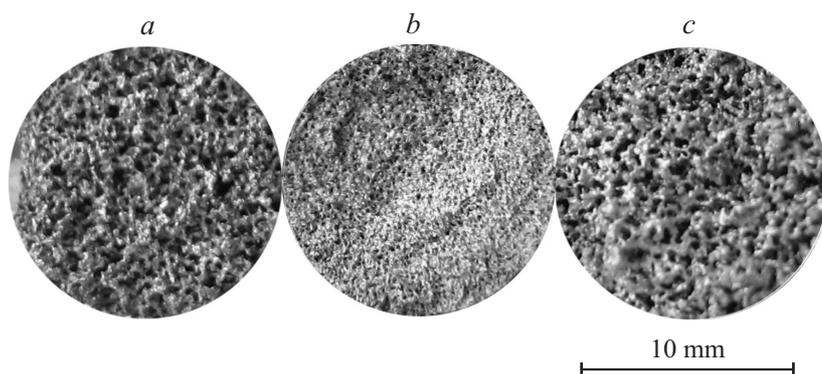


Рис. 1. Макроструктура пористых сплавов на основе никелида титана с добавкой алюминия, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: *a* — без алюминия, *b* — 1.0 at.% Al, *c* — 2.0 at.% Al.

средний размер пор возвращается к значению для пористых сплавов никелида титана (рис. 1).

Добавка алюминия создает условия плавного распределения пор по размерам (рис. 2, *a, b*). Значение среднего размера пор уменьшается с $37\ \mu\text{m}$ для нелегированного сплава до $23\ \mu\text{m}$ для образца, легированного 1.0 at.% алюминия. Макроструктура пористого никелида титана, легированного алюминием 0.5 at.%, так же как и сплава с концентрацией легирующей добавки 1.0 at.%, характеризуется уменьшением среднего размера пор до $26\ \mu\text{m}$, но максимальный эффект наблюдается при легировании 1.0 at.% Al. При дальнейшем увеличении концентрации алюминия до 2% наблюдается рост среднего размера пор вплоть до $33\ \mu\text{m}$. Следует подчеркнуть, что добавки алюминия до 1.0 at.% благоприятно влияют на макроструктуру пористых образцов, увеличивается доля мелких пор в интервале от 0.7 до $30\ \mu\text{m}$, число крупных пор от 40 до $100\ \mu\text{m}$ уменьшается (рис. 2, *a, b*). Более того, наблюдается повышение однородности макроструктуры сплава при увеличении концентрации Al до 1.0 at.%. Пористые сплавы, легированные алюминием в интервале 1.5–2.0 at.% вместо никеля, теряют все преимущества макроструктуры перед нелегированными сплавами никелида титана. Сплав с 2.0 at.% Al имеет неоднородную структуру с большим содержанием мелких и очень крупных пор.

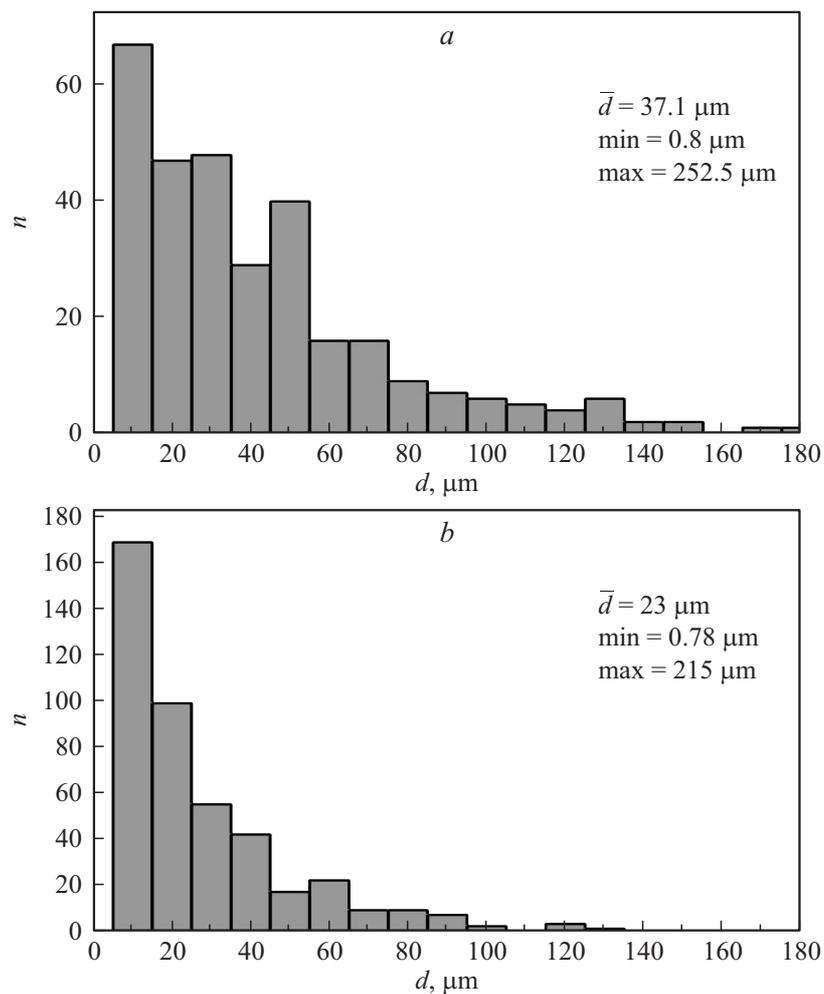


Рис. 2. Распределение пор (a, b) и монолитных перемычек (c, d) по размерам пористых сплавов на основе никелида титана (СВС), легированных алюминием: a, c — без алюминия; b, d — 1.0 at. % Al.

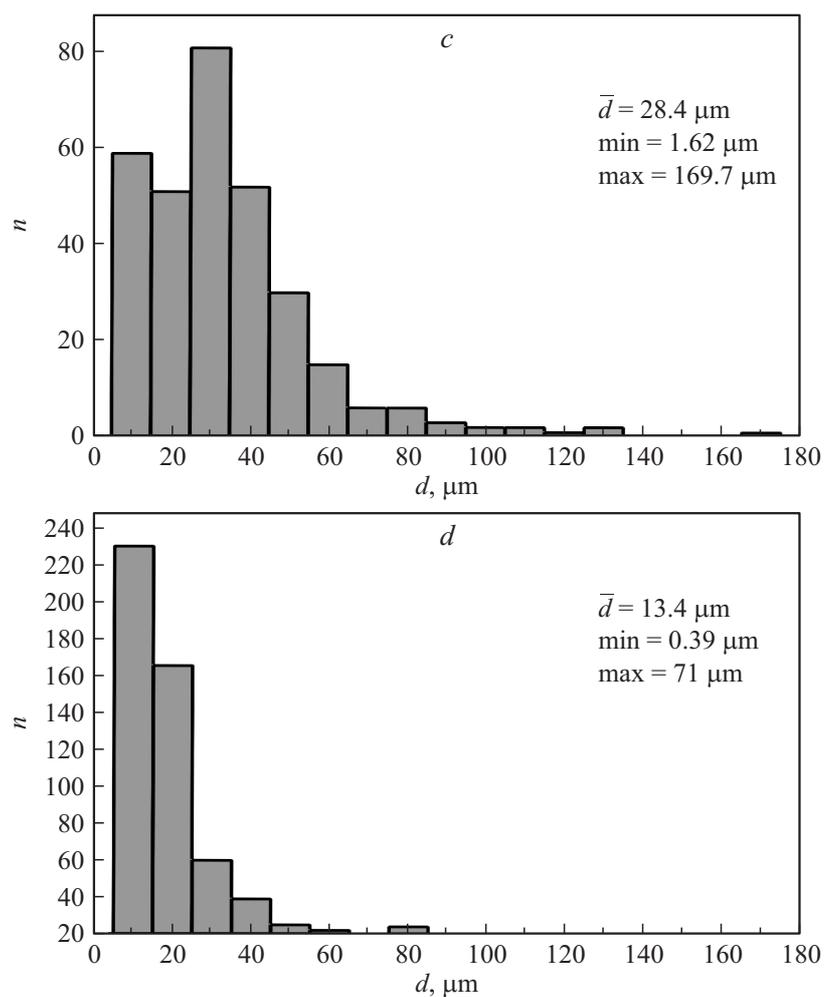


Рис. 2 (продолжение).

Распределение по размерам монолитных перемычек в пористых сплавах на основе никелида титана показывает, что добавка алюминия до 1.0 at.% значительно уменьшает толщину перемычек (рис. 2, *c, d*).

Структурные и прочностные характеристики пористых сплавов на основе никелида титана, легированных алюминием

C_{Al} , at. %	Температура в момент запуска СВС, К	K , $\cdot 10^{-12} \text{ m}^2$	N , %	\overline{d}_p , μm	\overline{d}_b , μm	σ_f , МПа	ε_f , %
0.0	755	1.975	66	37	28	40	20
0.5		2.329	63	26	15	54	21
1.0		0.6785	62	23	13	54	21
1.5		3.517	62	30	25	52	19
2.0		6.836	66	33	22	44	20

Примечание. K — коэффициент проницаемости, N — пористость, \overline{d}_p — средний размер пор, \overline{d}_b — средняя толщина монолитных перемычек, σ_f — предел прочности на изгиб, ε_f — максимальная деформация до разрушения.

Средний размер монолитных перемычек уменьшается с 28 до 13 μm для сплавов, легированных алюминием. Максимальный размер монолитных перемычек снижается с 170 до 71 μm . Как следствие, сплавы никелида титана, легированные алюминием до 1.0 at. % вместо никеля, обладают более высокими прочностными свойствами, так как равномерное распределение монолитных перемычек по размерам приводит к одновременному сопротивлению нагрузкам перемычек.

Было проведено исследование проницаемости разработанных пористых сплавов TiNi. В качестве пропитывающей среды использовали воду. Изменение макроструктуры при легировании пористых сплавов никелида титана сказывается на проницаемости сплавов. Установлено, что коэффициент проницаемости сплава, легированного 1 at. % Al, в 3 раза меньше аналогичного параметра нелегированного пористого сплава на основе никелида титана, полученного в одних и тех же условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (см. таблицу). Распределение пор по размерам при легировании смещается в область мелких пор. Увеличение концентрации алюминия от 1 до 2 at. % в пористых сплавах на основе никелида титана приводит к изменению коэффициента проницаемости в 10 раз из-за потери структурной устойчивости образцов и образования пор большого сечения.

Оптимальной концентрацией для получения однородной и одновременно мелкопористой структуры следует считать концентрационный интервал легирующей добавки алюминия в интервале 1.0–1.5 at. %.

Прочность пористых сплавов TiNi, легированных алюминием, оценивали по величине предела прочности на изгиб, пластические свойства — по максимальной деформации в момент разрыва (см. таблицу). Проведенные исследования прочностных свойств показали, что максимальными прочностными и пластическими характеристиками обладают сплавы с наиболее однородной и мелкопористой структурой, а именно — пористые сплавы на основе никелида титана, легированные 1 at.% Al. Сплав такой концентрации отличается сформировавшейся однородной макроструктурой. Средняя толщина монолитных перемычек пор имеет минимально возможное в серии образцов значение $13\ \mu\text{m}$. При этом на диаграмме распределения монолитных перемычек по размерам наблюдается монотонное снижение количества перемычек размерами от 0,4 до $60\ \mu\text{m}$. В сплавах иной стехиометрии наблюдаются перемычки пор толщиной до $170\ \mu\text{m}$, что, по нашему мнению, отрицательно сказывается на физико-механических свойствах материалов.

Анализ полученных данных показал, что пористые сплавы на основе никелида титана, изготовленные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с добавкой алюминия, характеризуются мелкопористой макроструктурой с увеличенной долей особо мелких пор ($1\text{--}20\ \mu\text{m}$), однородным распределением монолитных межпоровых перемычек и, как следствие, высоким пределом прочности на изгиб (до 54 МПа). Оптимальный уровень легирования алюминием сплавов никелида титана для получения высокого уровня свойств соответствует 1,0–1,5 at.% алюминия вместо никеля. Проницаемость пористых сплавов TiNi, легированных алюминием, при формировании сверхмелкопористой структуры снижается более чем в 3 раза.

Статья представлена в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета.

Список литературы

- [1] Гюнтер В.Э. // Имплантаты с памятью формы. 2012. № 1–2. С. 98–109.
- [2] Пат. № 2143867 РФ. Имплантат для хирургического лечения заболеваний внутренних органов / Дамбаев Г.Ц., Гюнтер В.Э., Загребин Л.В., Ходоренко В.Н., Чердынцева Н.В., Смянинов Е.С., Ясенчук Ю.Ф., Кокорев О.В. Оpubл. в БИ от 10.01.2000. № 1.

- [3] Гюнтер В.Э. Ходоренко В.Н. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы. Т. 1 / Под ред. В.Э. Гюнтера. Томск: Изд-во МИЦ, 2011. 533 с.
- [4] Моногенов А.Н., Артюхова Н.В., Ясенчук Ю.Ф., Гюнтер В.Э. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2009. Т. 6. № 3. С. 59–64.
- [5] Белов С.В., Витязь П.А., Шелег В.К. Пористые проницаемые материалы. М.: Металлургия, 1987. 335 с.
- [6] Whitney M., Corbin S.F., Gorbet R.B. // Acta Materialia. 2008. V. 56. P. 559–570.
- [7] MeLe-Chun Hsiung, Hung-Hua Sheu // J. Alloys and Compounds. 2009. V. 479. P. 314–325.
- [8] Пат. № 2394112 РФ. Способ получения пористого никелида титана / Гюнтер В.Э., Моногенов А.Н., Олесова В.Н., Артюхова Н.В., Ясенчук Ю.Ф. Оpubл. в БИ от 10.07.2010. № 19.
- [9] Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. Киев: Наук. думка. 1968. 123 с.