

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПРОЧНОСТИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ СО РАН

ФИЗИЧЕСКАЯ МЕЗОМЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ.
ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОУРОВНЕВОЙ
СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМЫ НЕЛИНЕЙНОГО ПОВЕДЕНИЯ

Международная конференция

5–8 сентября 2022 г.

Томск, Россия

Тезисы докладов

Новосибирск
2022

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ СИНТЕЗА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА

Шишелова А.А., Марченко Е.С., Байгонакова Г.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

Сплавы никелида титана являются перспективным материалом для замещения дефектов костной ткани благодаря его согласованной деформации с биологическими тканями под действием нагрузки. При использовании монолитных сплавов TiNi, поверхность требует дополнительной модификации для предотвращения выхода никеля через рыхлый оксидный слой [1]. Пористые TiNi сплавы, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), имеют на поверхности плотный защитный слой интерметаллических оскикарбонитридов, который образуется естественным образом в процессе СВС [2]. Как правило, синтез проводят в атмосфере аргона и не рассматривают влияние другой реакционной среды на синтез интерметаллидов системы Ti-Ni [3]. В процессе СВС использование газовой среды азота может повысить долю нитридных фаз на поверхности пористого TiNi и увеличить его цитосовместимость. В связи с этим целью работы является сравнительное исследование фазового состава, мартенситных превращений, эффекта памяти формы и гемолитической активности пористых TiNi сплавов, синтезированных в атмосфере аргона и азота.

Пористые TiNi сплавы были получены методом СВС в режиме послойного горения в проточном реакторе в атмосфере аргона (TiNi-(Ar)) и азота (TiNi-(N)). Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре XRD-6000 Cu K α -излучении. Для полнопрофильного анализа рентгенограмм использовали программу POWDER CELL 2.4 и базу данных PDF-4+. Мартенситные превращения исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC 404 F3 в температурном интервале от +250 °C до -150 °C. Скорости нагрева и охлаждения составляли 10 К / мин. Параметры эффекта памяти формы и интервалы его проявления исследовали на пористых TiNi пластинах 1x7x35 мм определяли в условиях одноосного растяжения под постоянной нагрузкой 1 кг в цикле нагрев–охлаждение–нагрев в температурном интервале от +200 °C до -160 °C на установке Instron 68TM-5 с климатической камерой. Гемолитическую активность эритроцитов рассчитывали фотоколориметрически с использованием ультрафиолетового спектрофотометра Picon, Uniplan при длине волны 545 нм.

Анализ рентгенограмм пористых TiNi-(Ar) и TiNi-(N) образцов показал, что они имеют схожий фазовый состав (см. таблица 1). Отличие заключается в количественном соотношении фаз TiNi(B2), TiNi(B19'), Ti₂Ni+Ti₄Ni₂O(N), TiNi₃.

Таблица 1. Данные PCA пористых TiNi-(Ar) и TiNi-(N) образцов

Образец	Фазы	Объемная доля, об. %
TiNi-(Ar)	TiNi(B2)	66,2
	TiNi(B19')	9,4
	Ti ₂ Ni+Ti ₄ Ni ₂ O	24,4
TiNi-(N)	TiNi(B2)	55,8
	TiNi(B19')	11,8
	Ti ₂ Ni+Ti ₄ Ni ₂ O(N)	32,4
	TiNi ₃	следы

Методом ДСК установлено, что при охлаждении и нагреве в сплавах реализуется одностадийное мартенситное превращение B2 \leftrightarrow B19' (см. рис. 1). Различия в значениях температур мартенситного превращения M_s, M_f, A_s, A_f пористых TiNi-(Ar) и TiNi-(N) сплавов незначительны. На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что в образцах одинаково проходят мартенситные превращения, вызванные изменением температуры.

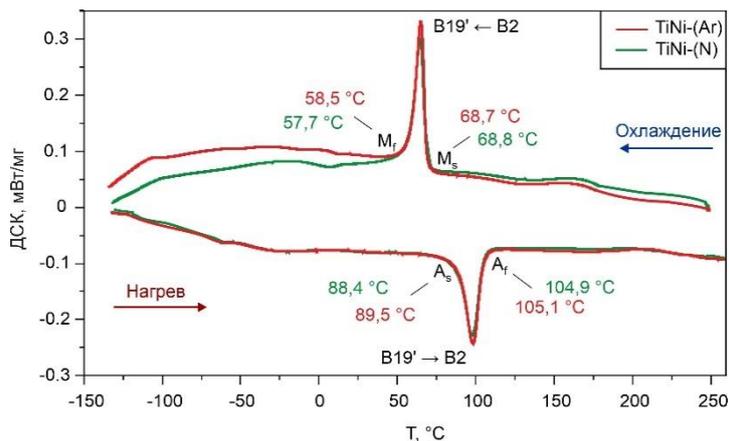


Рис. 1. ДСК-кривые пористых TiNi-(Ar) и TiNi-(N) сплавов

Исследование реализации эффекта памяти формы пористых TiNi-(Ar) и TiNi-(N) сплавов показало их существенное отличие (см. таблица 2). Первое отличие наблюдается в величине накопленной деформации аустенитной фазы при охлаждении, для TiNi-(Ar) она составляет 1%, а для TiNi-(N) не более 0,5%. Из-за большей доли хрупких оксинитридных включений для TiNi-(N) сплава происходит вовлечение меньшего объема матричной B2 фазы в процессе мартенситного превращения, что приводит к снижению общей накопленной деформации. Второе отличие наблюдается в ширине петли температурного гистерезиса. Для TiNi-(N) ширина петли температурного гистерезиса увеличивается на ~ 50 °С по сравнению с TiNi-(Ar). Это связано с ростом диссипативных потерь энергии в процессе мартенситного превращения $B2 \leftrightarrow B19'$. Возможный вклад в это дают частицы вторичных фаз $Ti_2Ni + Ti_4Ni_2O(N)$, за счет чего и происходит рассеяние энергии при движении мартенситных границ при фазовом превращении

Таблица 2. Параметры многократного ЭПФ в пористых TiNi-(Ar) и TiNi-(N) сплавах

Образец	M'_s, C	M'_f, C	A'_s, C	A'_f, C	$\varepsilon_{max}^{Cooling}, \%$	$\varepsilon_{max}^{Heating}, \%$	$\Delta T, ^\circ C$
TiNi-(Ar)	70	-158	-22	190	0,9	0,43	110
TiNi-(N)	70	-160	-28	148	0,51	0,21	160

Гемолитический индекс для TiNi-(Ar) сплава – $2,03 \pm 0,3 \%$, а для TiNi-(N) сплава – $1,53 \pm 0,3 \%$. Оценка гемолитической активности показывает способность того или иного вещества повреждать мембраны красных кровяных клеток и, в итоге, вызывать их гибель. Таким образом, пористый TiNi-(N) оказывает наименьшее токсическое воздействие на клетки эритроцитов, что говорит о его тенденции к лучшей биосовместимости.

Таким образом, установлено, что атмосфера азота в процессе синтеза TiNi сплава и соответствующее появление большего количества хрупких фаз $Ti_2Ni + Ti_4Ni_2O(N)$, не влияет на мартенситные превращения, вызванные изменением температуры. Однако это отражается при действии нагрузки в снижении величины обратимой накопленной деформации и увеличении ширины температурного гистерезиса. Получение TiNi в атмосфере азота приводит к снижению гемолитического индекса образца. Следовательно, у образцов, полученных в атмосфере азота, имеется тенденция к более лучшей цитосовместимости.

Работа выполнена в рамках проекта Госзадание Минобрнауки России проект № FSWM-2020-0022.

1. Shabalovskaya S., Anderegg J., Van Humbeeck J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications // Acta biomaterialia. 2008. №. 3. P. 447–467.
2. Yashchuk Y. et al. Biocompatibility and clinical application of porous TiNi alloys made by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) // Materials. 2019. №. 15. P. 2405.
3. Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis // Journal of Materials Chemistry. 2004. №. 12. P. 1779–1786.