

06

Участие газов в формировании поверхности при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе пористого никелида титана

© Ю.Ф. Ясенчук, Н.В. Артюхова, В.А. Новиков, В.Э. Гюнтер

Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова
Национального исследовательского Томского государственного
университета
E-mail: yasenchuk.yuri@gmail.com

Поступило в Редакцию 13 апреля 2014 г.

Исследовано участие газов в формировании поверхности при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе пористых сплавов никелида титана. С использованием методов оптической и растровой микроскопии проанализирована структура сплавов. Обнаружен поверхностный плотный слой, сформированный под влиянием газов двойного происхождения. Установлено, что примесные газы, переносящие тепло из зоны реакции в зону структурирования пористого сплава, вызывают ликвацию и образование поверхностного расплава, обогащенного титаном. Сделано предположение, что химическая пассивность исследованных пористых сплавов обеспечивается обнаруженным поверхностным слоем тугоплавких мелкокристаллических карбооксинитридов, образованных в результате взаимодействия поверхностного расплава, с примесями защитной газовой атмосферы реактора.

Свойства поверхности имеют большое значение для биосовместимости пористых имплантатов из никелида титана [1]. Коррозионная стойкость, усталостная прочность и биосовместимость с живыми клетками зависят от микрорельефа, структурно-фазового состава и физико-химических свойств поверхности, которые в свою очередь зависят от способа получения пористого сплава. Пористые сплавы на основе никелида титана получают такими методами порошковой металлургии, как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), реакционное и диффузионное спекание. При спекании, которое проводится

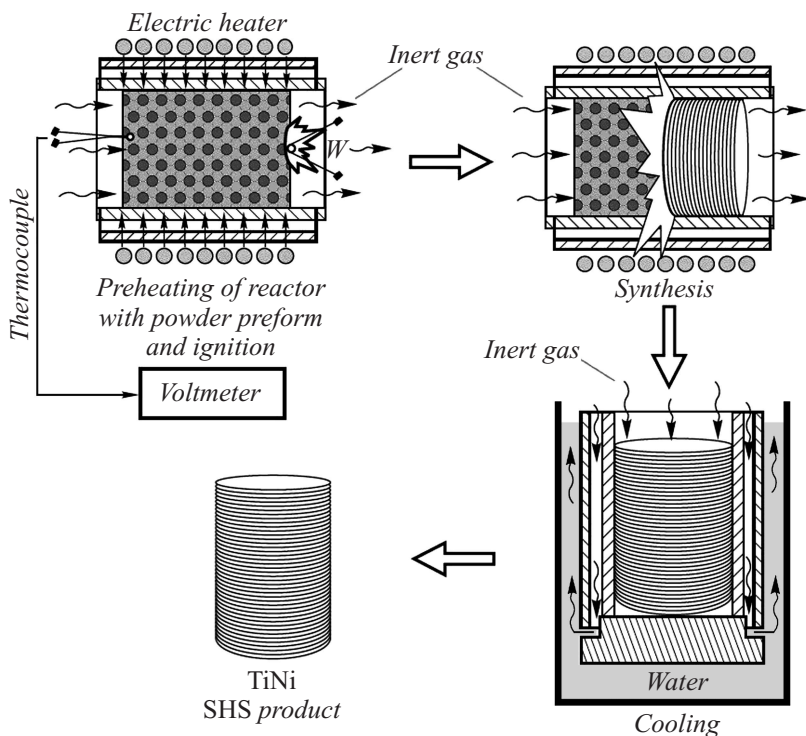


Рис. 1. Схема получения пористого никелида титана методом СВС в защитной среде инертного газа.

в вакууме на протяжении десятков минут, роль газов минимальна. При СВС, когда процесс синтеза занимает десятки миллисекунд, проходит в газовой среде с интенсивным выделением тепла, роль газов, напротив, чрезвычайно велика [2–4]. При СВС никелида титана применяют инертный газ, который, фильтруясь через шихту и продукты реакции под небольшим избыточным давлением (0.01–0.05 МПа), вытесняет атмосферный воздух, таким образом, защищая шихту и продукт реакции (рис. 1) [1,3]. Еще одним источником газов при СВС являются выделяющиеся в реакционной зоне газообразные примеси,

которые играют важную роль в формировании поверхности пористого сплава.

При СВС пористого никелида титана экспериментально наблюдали различную скорость прохождения реакции синтеза и переменную пористость продукта реакции на участках, находящихся в разных температурных условиях в процессе синтеза. В частности, при большем прогреве процессы формирования структуры, в том числе коалесценция пор, сегрегация титана к поверхности и внутризеренная ликвация идут с большей интенсивностью. Сильная зональная ликвация и существенные различия в размерах пор являются следствием неравновесности процесса СВС, когда даже небольшие неоднородности химического состава, плотности и соответственно теплопроводности порошковой заготовки становятся критическими, способными привести к заметным качественным изменениям в режиме синтеза.

При микроскопическом исследовании образцов никелида титана наряду с основной фазой I типа твердого раствора выделили участки дендритной ликвации II, представляющие собой дендриты первичных кристаллов $TiNi$, окруженные перитектической фазой Ti_2Ni (рис. 2, b). Зоны II толщиной 20–50 μm располагаются преимущественно вблизи поверхности крупных и средних пор, реже встречаются в толще гранул. Дендритные структуры формируются при кристаллизации сплава по перитектическому типу на участках твердожидкой смеси, обогащенных титаном в результате зонной ликвации. На участках, близких к эквиаtomному составу, при минимальной внутризеренной ликвации кристаллизуются зерна твердого раствора $TiNi$ без прослоек расплава. При этом мелкие дендриты встречаются в мелкопористом сплаве, а крупные — в крупнопористом, и особенно вдоль поверхности пор. Это свидетельствует о единой причине укрупнения пор и дендритов, а именно, тепловом воздействии газов, фильтрующихся по крупным порам из горячей реакционной зоны. Следовательно, крупные дендриты образуются путем слияния мелких одновременно со слиянием пор и уменьшением удельной поверхности сплава.

Для укрупнения пор большое значение имеет жидкая зернограничная прослойка расплава перитектической фазы Ti_2Ni . Зональная ликвация способствует росту слоя расплава и сглаживанию рельефа поверхности макропор, которую покрывает сеть мелких пор, играющих благоприятную роль для биосовместимости пористого сплава. Мелкие поверхностные поры удается сохранить путем снижения интенсивности

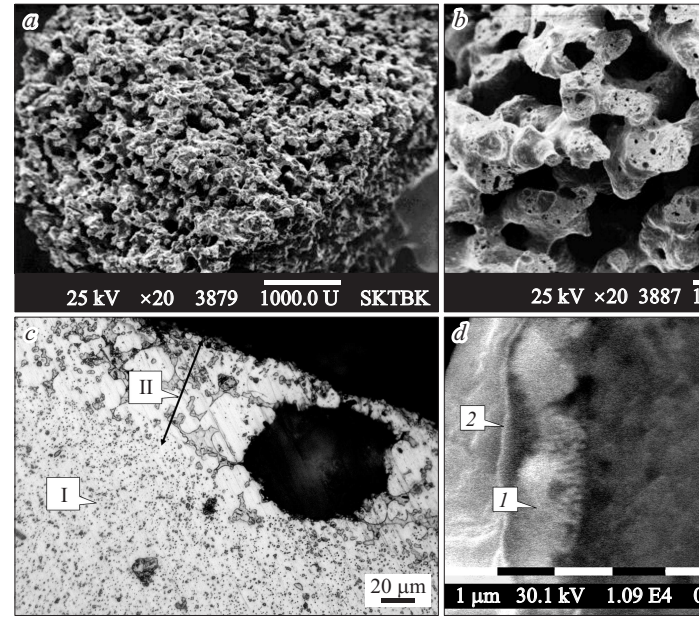


Рис. 2. Микрофотографии пористого никелида титана, полученного методом мелкопористого (РЭМ); *b* — макроструктура крупнопористого (РЭМ); *c* — приповерхностная структура (ОМ), I — зона твердого раствора, II — зона дендритной ликвации, сформированная в результате диффузионного взаимодействия перитектического расплава с газовой средой (РЭМ), 2 — тугоплавкий нанокристаллический слой.

газовыделения в реакционной зоне за счет удержания температуры нагрева шихты вблизи критического значения 835 ± 3 К, оставляющего примерно 60% от температуры плавления эвтектики ($\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{TiNi}$), выше которого реакция переходит в режим теплового взрыва.

Такой критический режим послойного горения характеризуется особыми структурными характеристиками и физико-механическими свойствами продукта реакции: минимальным средним размером пор, одномодальным распределением пор по размерам, минимальной ликвацией, как зональной, так и внутризеренной, минимальной фазовой неоднородностью, высокими характеристиками памяти формы и сверхэластичности. Послойное горение переходит в критический режим тогда, когда капиллярное растекание эвтектического расплава из реакционной зоны в прогретую шихту достигает максимальной скорости. Это влечет за собой ряд важных последствий. Быстрое растекание ограниченной порции расплава по прогретому слою ведет к захвату максимальной площади реакционного слоя при минимальной его толщине. В свою очередь, смачивание и агломерация слоя порошка малой толщины формируют соответствующей толщины разрыв между смоченным реакционным слоем и несмоченной шихтой. Таким образом, преграда распространению тепла из реакционного слоя в прогреваемый слой шихты становится минимальна. Напротив, доля тепла экзотермической реакции, расходуемая на кондуктивный прогрев шихты, достигает максимума, а доля конвективных потерь на подогрев зоны структурирования — минимума, что в свою очередь приводит к снижению ликвации, уменьшению количества перитектического расплава и соответственно коалесценции.

Исследованиями жидкофазного спекания никелида титана с карбидами и нитридами титана установлено образование устойчивого композита из карбонитрида титана и никелида титана, а в случае избытка титана — еще и выделения фазы Ti_2Ni [5]. Кроме того, известны исследования по реакционной диффузии углерода и азота в никелид титана, приводящей к формированию поверхностной слоистой структуры из фазы TiN , дисперсных фаз TiNi и TiNi_3 , а также фазы Ti_2Ni [6]. Перечисленные исследования позволяют нам допустить, что тонкий поверхностный слой, который мы наблюдаем в пористых сплавах никелида титана после СВС (рис. 2, *d*), является результатом реакционной диффузии в процессе синтеза газовых примесей углерода, азота и кислорода в поверхность расплава фазы Ti_2Ni и стабилизации ее.

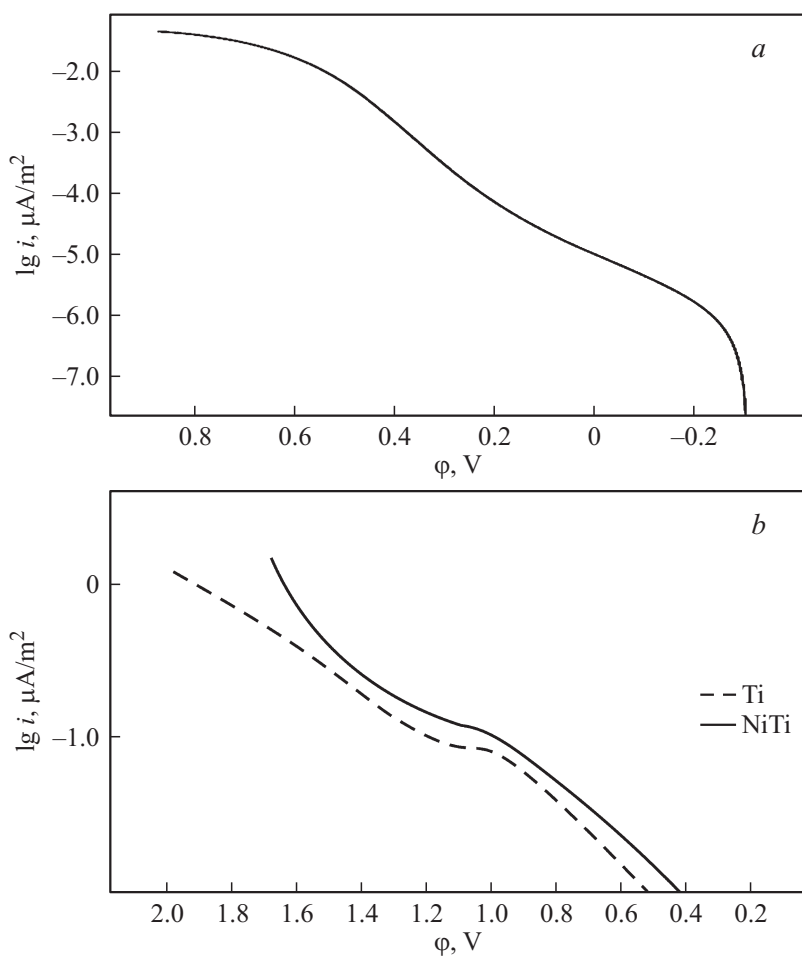


Рис. 3. Анодное поведение: *a* — пористого никелида титана без дополнительной обработки; *b* — монокристаллических образцов титана и никелида титана, модифицированных анодной полировкой и последующей ионной имплантацией азота.

Это приводит к кристаллизации тугоплавких продуктов реакционной диффузии, тормозящих дальнейшую диффузию примесей [3]. В исследо-

вании по быстрой кристаллизации сплавов на основе никелида титана состава ПН55Т45 из жидкого состояния зерна размером 20–170 nm образовывали сплошной поверхностный слой [7]. В работе [8] показана раздельная кристаллизация карбидов, нитридов и оксидов на основе фазы Ti_2Ni , так как энтальпия их образования различается с понижением от карбидов к оксидам $Ti_4Ni_2C > Ti_4Ni_2N > Ti_4Ni_2O$. Соответствующее отличие в температуре их кристаллизации должно приводить к расслоению, что мы и наблюдаем в эксперименте. Таким образом, на этапе структурирования пористого продукта СВС на его поверхности кристаллизуются тонкий сплошной слой толщиной примерно 50–100 nm, предположительно карбонитридов, и микродендритный слой, предположительно оксинитридов.

Именно эти тонкие слои твердых растворов на основе фазы Ti_2Ni придают поверхности пористого сплава с памятью формы на основе никелида титана химическую пассивность, обнаруженную экспериментально в ходе электрохимических и клинических исследований [1,9].

В электрохимических ячейках путем потенциодинамической поляризации было исследовано анодное поведение пористого никелида титана в фосфатном буферизованном физиологическом растворе при температуре тела и монолитных образцов титана и никелида титана, модифицированных анодной полировкой и последующей ионной имплантацией азота (рис. 3). Сравнительный анализ показал, что образцы монолитного сплава никелида титана, модифицированные оксидированием и имплантацией ионов азота с примесью карбидов титана, ведут себя в хлорсодержащих средах подобно пористому никелиду титана, не подвергавшемуся никаким дополнительным обработкам. Таким образом, электрохимические исследования косвенно подтверждают наши предположения о присутствии на поверхности пористого никелида титана, полученного методом СВС, поверхностных слоев карбооксинитридов, придающих ему высокую коррозионную стойкость, присущую металлокерамикам. Такой уникальный комплекс высоких физикомеханических и физикохимических свойств делает пористый никелид титана, полученный методом СВС, ценным материалом для применения в различных областях медицины [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке „Программы повышения конкурентноспособности Томского государственного университета“.

Список литературы

- [1] Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы: В 14 т. / Под ред. В.Э. Гюнтера. Томск: Изд-во МИЦ, 2011. Т. 1. 534 с.
- [2] Андриевский Р.Ф. Порошковое материаловедение. М.: Металлургия, 1991. 205 с.
- [3] Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Томского университета, 1989. 210 с.
- [4] Ясенчук Ю.Ф., Гюнтер В.Э., Стоянова Н.Я. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2008. В. 8. С. 67–72.
- [5] Мишарина И.В., Аникина П.В., Андрусенко Е.А., Ермаков А.Н., Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г. // XVI Российская молодежная научная конференция, посвященная 85-летию со дня рождения профессора В.П. Кочергина. 25–28 апреля 2006. 172 с.
- [6] Jian Zhang, Gentian Fan, Yumei Zhou et al. // Acta Materialia. 2007. V. 55. P. 2897–2905.
- [7] Русинов П.О., Бледнова Ж.М., Балаев Э.Ю. // Известия Самарского научного центра РАН. 2013. Т. 15. № 4 (2). С. 484–488.
- [8] Saldan I., Frenzel J., Shekhah O., Chelmowski R., Birkner A., Woll Ch. // J. Alloys Compd. 2009. V. 330–332. P. 568–573.
- [9] Jasenchuk Yu.F., Gjunter V.E. // 1st International Symposium on Advanced Biomaterials (ISAB). October 2–5, 1997. Montreal, Canada. P. 41.