

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ**

УДК 669.24'295:539.26

**СТРУКТУРА, И СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ
Ni–Ti, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ЛАЗЕРНОМ
СПЕКАНИИ. II. СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА**

© 2002 г. Ю. И. Арутюнов*, Л. В. Журавель*, А. В. Покоев*, И. В. Шишковский**

* Самарский госуниверситет,
443011 Самара, ул. акад. Павлова, 1

** Самарский филиал физического института имени П.Н. Лебедева РАН,
443011 Самара, ул. Ново-Садовая, 221

Поступила в редакцию 10.04.2001 г.

Экспериментально исследованы структура, плотность, водопоглощение, открытая пористость и коррозионные свойства синтезированных объемных образцов из смеси порошков Ni–Ti методом селективного лазерного спекания. Показано, что спекаемые изделия имеют развитую пористость (до 40%), с характерным размером структуры ~2–2.5 мм, низкую плотность ~3.3–4.1 г/см³ и высокую пассивируемость в кислой и щелочной средах. Обсуждаются перспективы использования этих образцов в качестве имплантационного материала.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] нами были обсуждены условия фазообразования интерметаллидов, синтезируемых из смеси порошков Ni и Ti при послышной селективном лазерном спекании (СЛС) в сочетании с дополнительным термическим отжигом.

Сформированные методом СЛС пористые объемные изделия заданной внешней формы могут быть рекомендованы в качестве имплантационного материала при условии их высокой прочности и коррозионной стойкости по отношению к живым тканям. Известно, что монолитный никелид титана [2] обладает такими характеристиками. При этом важно отметить, что электрохимическое поведение никелида титана определяется не только составом и наличием в нем легирующих элементов (Cu, Fe, Ni, Mn, Al), но и способом получения сплава, а также состоянием его поверхности.

Поэтому в продолжение наших исследований [1], в настоящей работе изучались микроструктура, плотность, открытая пористость, водопоглощение и коррозионные свойства синтезированных путем совмещения процессов СЛС- и СВС-образцов.

Наличие эффекта памяти формы, электрофизические и прочностные характеристики объемных изделий планируется проанализировать в ближайшем будущем.

Структуру образцов исследовали на оптическом микроскопе НЕОРНОТ-30.

Плотность, водопоглощение и открытую пористость измеряли пикнометрическим методом.

В частности, если известны массы пористых образцов (m_0 – исходная масса образца на воздухе, m_2 – в дистиллированной H₂O, m_1 – на воздухе, насыщенная дистиллятом после кипячения в течение 40 мин), то плотность – ρ , водопоглощение – W и открытая пористость – N определяются по формулам

$$\rho = \frac{m_0 \rho_{H_2O}}{m_1 - m_2}, \quad W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%,$$

$$N = \frac{m_1 - m_0}{m_1 - m_2} \times 100\%, \quad N = W \frac{\rho}{\rho_{H_2O}}.$$

Измерение электродных потенциалов проводили в кислой (водный раствор HCl с pH = 6.0) и щелочной (водный раствор KOH с pH = 7.9) средах, имитирующих свойства тканевых жидкостей. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе KCl типа ЭВЛ-1МЗ. ЭДС гальванического элемента, составленного из двух полуэлементов, соединенных электролитическим мостиком, проводили компенсационным методом Поггендорфа с использованием высокоомного потенциометра постоянного тока типа ППТВ-1. Одним из полуэлементов был исследуемый образец, погруженный в кислую или щелочную среду, другим – тестовый хлорсеребряный электрод. В момент компенсации при измерении ЭДС проходили электрические токи не более 10⁻⁸ А, что обеспечивает практически равновесные условия протекания окислительно-восстановительных реакций в элементе.

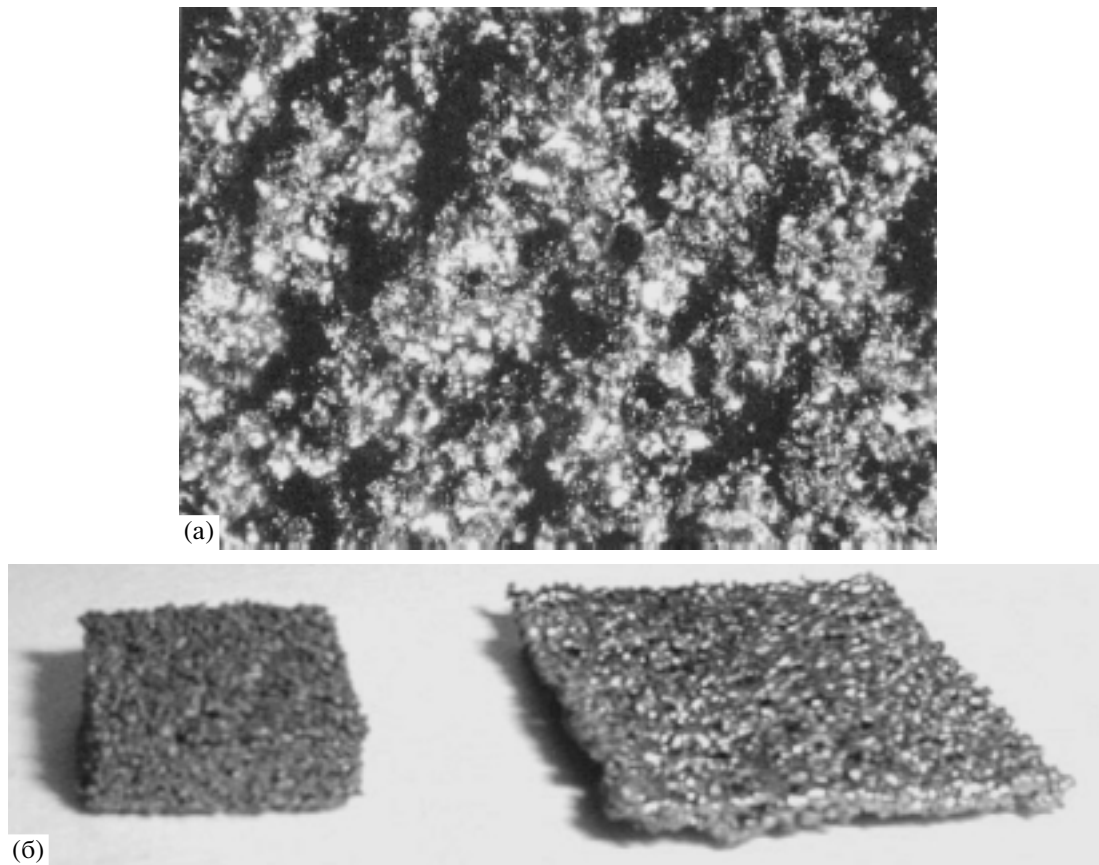


Рис. 1. Структура, увеличение $\times 16$ – (а) и внешний вид (б) объемного изделия и монослоя, синтезированного при СЛС. Режим ЛВ: смесь № 2, лазерная мощность $P = 16.3$ Вт, $V = 2.1$ см/с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1а изображена структура поверхности пористых образцов, полученных при контролируемой лазерным источником нагрева экзотермической реакции СВС. Видно, что морфология спекаемой поверхности представлена чередованием темных и светлых областей. Поверхность образцов волнистая и наблюдаются сплошные борозды, в основном вдоль направления хода лазерного луча. Соединяющиеся темные зоны соответствуют развитой структуре пор, а крупные сферической формы включения светлого цвета – синтезированные интерметаллидные фазы (NiTi , NiTi_2 и т.д.). Характерный размер коагулированных из расплава капель составляет $\sim 2\text{--}2.5$ мкм, что

больше чем на порядок превышает исходный размер смешиваемых порошковых композиций (см. табл. 1 [1]). Это свидетельствует о том, что времени ЛВ достаточно для процесса коагуляции отдельных частиц расплава в более крупные образования. Развитая внутренняя и внешняя пористость синтезированных образцов имеет ряд преимуществ при использовании их в качестве имплантантов [3]. Можно ожидать, что наличие такой губчатой структуры (в виде пор и щелевидных пространств) создает условия для врастания в поры остеогенной ткани и обрастания протезов костной тканью [4], позволит инфильтровать поры стерилизующими препаратами [5], а в результате будет способствовать повышению биологической совместимости и активизировать процесс зажив-

Результаты измерения электронных потенциалов

V , см/с	P , Вт	$\Delta\phi$ (В)/кислая среда/, после механической очистки	$\Delta\phi$ (В)/кислая среда/, после обработки горячей H_2SO_4	$\Delta\phi$ (В)/щелочная среда/, после обработки горячей H_2SO_4
6.3	16.3	+0.265	+0.173/+0.189/+0.229	+0.172/+0.195/+0.225
2.1	16.3	+0.274	+0.2/+0.188/+0.253	+0.189/+0.185/+0.235
1.3	16.3	+0.281/+0.27 (без мех. очистки)	+0.194/+0.186/+0.24	+0.183/+0.183/+0.259

ления. Внешний вид объемного образца и отдельного монослоя представлен на рис. 1б.

Результаты пикнометрических измерений представлены на рис. 2 для образцов смеси № 1 (см. по статье [1]). Анализ показывает, что с увеличением скорости сканирования ЛИ, т.е. уменьшением энерговклада от лазерного источника, плотность образцов закономерно падает. При этом увеличивается их водопоглощающая способность и открытая пористость. Влияние длительного отжига (2 часа) или изменение состава смеси (№ 2–4) сказывается на результатах измерений незначительно. Интервал значений плотности (3.3–4.1) г/см³ пористых образцов практически в 2 раза меньше известной плотности монолитного никелида титана (6.45 г/см³). Такая низкая плотность более соответствует плотности костной (хрящевой) ткани, что также полезно с точки зрения биосовместимости. Однако прочностные свойства интерметаллидных образцов будут, видимо, значительно ниже, чем у твердых сплавов на основе никелида титана.

Основные трудности при измерении электродных потенциалов были связаны также с большой пористостью поверхности образцов. Пористость способствует капиллярному подъему жидкого электролита к контактам и отрицательно сказывается на результатах измерений, увеличивая их погрешность. Кроме того, в процессе измерений было выявлено наличие окисной пленки на не прореагировавших при СВС частичках Ni и Ti, которая сдвигает потенциал в область положительной полярности, повышая пассивируемость образцов (что, безусловно, положительно во время их использования [7], но сказывается на истинности результатов измерения).

Поэтому перед измерением электродных потенциалов ($\Delta\phi$) образцы подвергали механической очистке наждачной бумагой, а также, учитывая, что оксиды никеля и титана реагируют с кислотами [6], обрабатывали горячим водным раствором H₂SO₄ (98 г/л) в течение 1.5 ч при температуре 85–90°C. В таблице представлены результаты измерений для образца, синтезированного из смеси № 1. В столбцах 4 и 5 через черточку последовательно указаны значения $\Delta\phi$ после горячей обработки в растворе H₂SO₄, повторной горячей обработки через час и измерения, сделанные через сутки после обработки. Из таблицы видно, что если механическая чистка незначительно изменяет электродный потенциал (это обусловлено высокой поверхностной пористостью), то горячая обработка серной кислотой существенно снижает $\Delta\phi$, который, однако, спустя сутки практически восстанавливается. Другими словами, поверхность образцов окисляется вновь. Уменьшение скорости сканирования ЛИ увели-

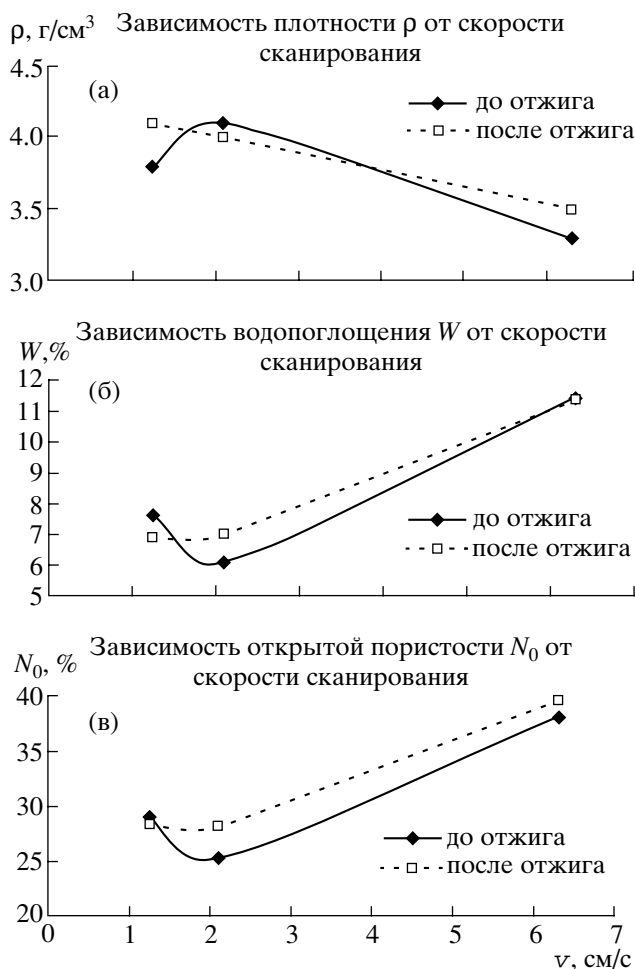


Рис. 2. Зависимость плотности ρ (г/см³) (а), водопоглощения W % (б) и открытой пористости N_0 % (в) от скорости сканирования V (см/с) лазерного луча до и после длительного термического отжига. Смесь № 1, мощность ЛВ $P = 16.3$ Вт.

чивает электродный потенциал. Значение $\Delta\phi$ в кислой и щелочной средах сопоставимы.

На рис. 3 представлена динамика изменения потенциала поляризованного электрода в зависимости от времени. Измерения проводили при среднем токе катодной поляризации ~50–60 мкА, в кислой и щелочной средах, на смесях № 1 и 3, в сравнении с чистым титаном (кривая – 7). Видно, что смесь № 1 имеет более низкий электрохимический потенциал. Это обусловлено большим содержанием свободного Ni после реакции СВС, который легко окисляется, повышая пассивируемость образцов. В смеси № 3 после СЛС присутствуют, в основном, интерметаллидные фазы и динамика изменения $\Delta\phi$ в этих образцах от времени подобна поведению $\Delta\phi$ для чистого титана. На рис. 4 изображена зависимость $\Delta\phi$ от скорости сканирования ЛИ после 20 мин катодной поляризации и ее отключения (выдержка 60–80 с). Образцы с наиболь-

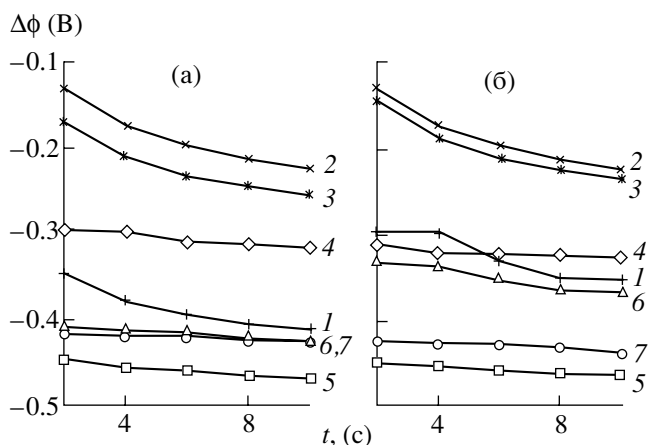


Рис. 3. Изменение потенциалов поляризованных электродов $\Delta\phi$ (В) с течением времени t (с):

а – кислая среда; б – щелочная среда; кривые 1–3 – смесь № 3, мощность ЛВ $P = 16.3$ Вт, 4–6 – смесь № 1, мощность ЛВ $P = 14.7$ Вт; кривые 1, 4 – скорость сканирования ЛИ $V = 6.3$; 2, 5 – 2.1; 3, 6 – 1.3 см/с.

шим содержанием никелида титана (кривая 2) имеют более низкий потенциал и, следовательно, менее подвержены коррозии спустя 20 мин измерений $\Delta\phi$. После отключения поляризации начинается интенсивная пассивация поверхности электродов и их потенциалы практически выравниваются для приведенных условий эксперимента.

Таким образом, в настоящей работе были экспериментально исследованы структура, плотность водопоглощение (открытая пористость) и коррозионные свойства синтезированных объемных образцов из смеси порошков Ni–Ti методом СЛС. Показано, что спекаемые изделия имеют развитую пористость (до 40%), с характерным размером структуры ~ 2 – 2.5 мкм, низкую плотность ~ 3.3 – 4.1 г/см³ и высокую пассивируемость в кислой и щелочной средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ в рамках программы “Научные исследования высшей школы в области производственных технологий” (раздел “Лазерные технологии”) и Администрации Самарской области в рамках Региональной программы по поддержке науки и техники (грант № 01-10-A2000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуреев Д.М., Емелина О.Г., Журавель Л.В. и др. Структура и свойства интерметаллидных фаз сис-

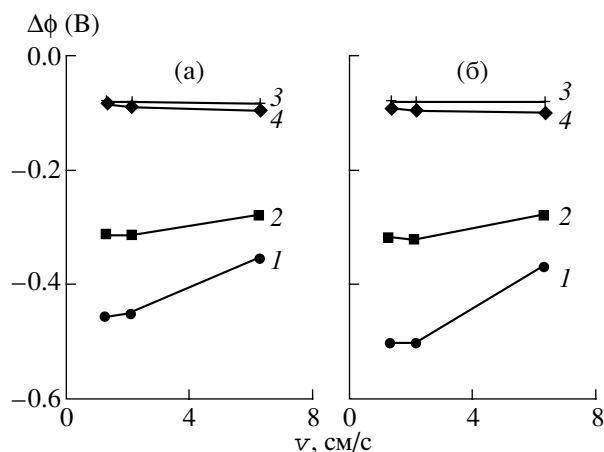


Рис. 4. Зависимость потенциала поляризованного электрода $\Delta\phi$ (В) от скорости сканирования ЛИ V (см/с) в смеси № 3:

а – кислая среда; б – щелочная среда; кривые 1, 2 – после 20 мин; 3, 4 – после отключения поляризации; кривые 1, 3 – мощность ЛВ $P = 14.7$ Вт, 2, 4 – $P = 16.3$ Вт.

темы Ni–Ti, синтезированных при селективном лазерном спекании. 1. Рентгеновский фазовый анализ. См. наст. вып.

2. Гафаров В.Э., Кузьменко Т.Г., Васильев В.Ю. и др. Электрохимическое поведение сплавов на основе никелида титана // Известия вузов. Серия Физика. Деп. № 8088. М.: ВИНТИ. 1985. 18 с.
3. Кошкин Г.А. Шестнадцатимесячное наблюдение за мостовидными протезами с дистальной опорой на имплантант из пористого никелида титана. Всесоюзная научная конференция “Сверхупругость, эффект памяти формы и их применение в новой технике”. Тезисы докл. Томск. 1985. С. 192.
4. Поленичкин В.К., Волянский Ю.Л., Чичков Г.А. Стерилизация имплантантов из пористого никелида титана для челюстно-лицевой хирургии. Всесоюзная научная конференция “Сверхупругость, эффект памяти формы и их применение в новой технике”. Тезисы докл. Томск. 1985. С. 193.
5. Итин В.И., Гюнтер В.Э. и др. Ножка эндопротеза из пористого материала с эффектом памяти формы. Всесоюзная научная конференция “Сверхупругость, эффект памяти формы и их применение в новой технике”. Тезисы докл. Томск. 1985. С. 190.
6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1978. С. 88 и 106.
7. Сузов О.Н. Зубное протезирование на имплантантах. М.: Медицина. 1993. 208 с.