Сведения о выполненных работах
в период с 01.07.2018 г. по 30.06.2019 г.

по проекту **«Разработка биосовместимых пористо-проницаемых материалов на основе никелида титана с модифицированной поверхностью стенок пор»,**
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 17-79-10123

Руководитель: канд. физ.-мат. наук Аникеев Сергей Геннадьевич

На втором этапе реализации Проекта коллектив молодых ученых выполнил работы согласно разработанному ранее плану. После первого этапа выполнения Проекта, который был сконцентрирован на исследовании структурных характеристик пористых материалов на основе никелида титана с наличием террасовидного рельефа на поверхности стенок, выполнена аттестация физико-механических свойств. Для этого в достаточном объеме получены пористо-проницаемые образцы методом диффузионного однократного (в том числе с добавками Co) и двукратного жидкофазного спекания. С целью получения качественных пористых сплавов на основе никелида титана тщательно подготовлены исходные порошковые материалы, проверено состояние вспомогательного оборудования (кварцевых трубок, заглушек, держателей в печи) и непосредственно систем электровакуумных печей (термопара, вакуумная, охлаждающая системы, уплотнители и электровакуумные клапаны).

Выполнены исследования деформационно-прочностных свойств по анализу диаграмм «напряжение-деформация». Установлено, что максимальный предел прочности имеют сплавы TiNi, полученные методом двукратного диффузионного спекания (T1 = 1200 °C, T2 = 1250 °C), в силу выраженного дисперсионного упрочнения мелкодисперсными когерентными фазами, для всех образцов на кривой σ(ε) отсутствовало плато мартенситного превращения под нагрузкой, что указывает на затруднение реализации мартенситного превращения в сплаве под нагрузкой. Сплавы, полученные методом однократного спекания при температуре T1 = 1250 °C, имеют признаки неудовлетворительного качества спекания. Повышение температуры спекания до T1 = 1260 °C позволило добиться создания пористого материала с более высоким пределом прочности и относительной деформации разрушения с сохранением регулярной пористой структуры. При испытании полученных сплавов на растяжении установлено практические полное отсутствие вклада мартенситного превращения в процесс накопления деформации. При добавлении Co в порошковую шихту гидридно-кальциевого порошка TiNi с последующим спекание при температуре T1 = 1260 °C, получены еще более прочные пористые сплавы на основе никелида титана за счет более полной степени спекания и дисперсионного упрочнения. Для образцов с 1,0 и 1,5 ат. % Co зарегистрировано плато на кривой зависимости «напряжение-деформация».

Показано, что реализация многократного эффекта памяти формы (МЭПФ) в пористо-проницаемых материалах, полученных разными способами диффузионного жидкофазного спекания, затруднена в силу существенных сегрегационных эффектов

титана на свободные поверхности и образования крупных некогерентных частиц, обогащенных титаном – Ti2Ni и Ti4Ni2 (O, N, C).

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены порошок на основе никелида титана и пористые образцы TiNi с целью определения в них фазовых мартенситных превращений и характеристических температур. Установлено наличие прямого и обратного мартенситного фазового превращения в гидридно-кальциевом порошке TiNi. Дальнейшие исследования методом ДСК пористых сплавов на основе TiNi не позволили достоверно определить пики выделения или поглощения теплоты при охлаждении и нагреве.

Для полученных пористых образцов сплава TiNi методом однократного спекания при T = 1260 °C установлено, что мартенситное превращение начинается при низких температурах в области значений Ms = –110 °C и обратный переход заканчивается при температуре Af = –60 °C. Для образцов с Co от 0,5–2 ат. % Co температура начала мартенситного превращения совпадает Ms = –110±10 °C, но существенно отличается Af = 50±10 °C. Происходит гигантское расширение температурного интервала для сплавов с добавками Co. Сравнительный анализ температурной зависимости удельного электросопротивления пористых сплавом без и с добавками Co указывает на то, что потенциал обратного превращения существенно снижается под действием добавок Co, то есть наблюдается явление стабилизации мартенситной фазы. Эти данные находят подтверждение при исследовании фрактограмм разрушения образцов с добавками Co с явными контурами мартенситных кристаллов. Температуры Mf и As не удается определить для всех материалов, так они лежат ниже температуры кипения жидкого азота из-за существенной величины гистерезиса, который характерен для пористых сплавов на основе TiNi.

На основе проведенной работы по изучению физико-механических свойств описанной выше необходимо было найти объяснение полученным результатам. Определен концентрационный состав соединения B2–TiNi методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, находящееся в аустенитном состоянии. Установлено, что соотношение титана и никеля в матрице сплава (в ее объемной части – более 1000 мкм от поверхности стенок пор) в основном лежит в интервале 51–52 ат. % Ni, имеются участки со значительным обогащением по никелю вплоть до 53 ат. % Ni. К этому приводит явление сегрегации Ti на свободные поверхности и образование целого класса крупных частиц Ti2Ni, Ti4Ni2 (O, N, C) на поверхности стенок пор и по границам зерен в сплаве.

Установлено, что на поверхности стенок пор образцов, полученных методом диффузионного спекания, формируется аморфный слой оксида титана TiO2 в рутиловой модификации толщиной около 40-60 нм. На дифракционной картине присутствуют аморфное гало TiO2(110) и TiO2 (211). В структуре поверхностного слоя можно выделить глобулярную форму частиц, которые образуют поверхностный слой толщиной 20–30 нм, структура вещества в данном слоя не отличается от основного слоя.

Таким образом, в ходе выполнения научно-прикладного исследования разработана и запатентована технология создания пористо-проницаемого сплава на

основе никелида титана с высокими конструкционными свойствами за счет получения развитой шероховатой структуры поверхности стенок пор с террасовидной морфологией, что являлось основной целью настоящего Проекта. Согласно исследованиям методом ртутной порометрии, вклад террасовидных структур в величину удельной поверхности стенок пор составляет около 35 %. Впервые для сплавов на основе TiNi описаны структурные особенности террасовидных структур на поверхности стенок пор и определены основные факторы, влияющие на их формирование. Полученные результаты исследований физико-механических свойств и приведенный анализ процессов и явлений, ответственных за снижение функциональных свойств, позволили заложить обширную базу для дальнейшей работы и развития текущей научно-исследовательской траектории работы, которая будет продолжена в будущем.

В ходе выполнения второго этапа Проекта опубликована статья, рецензируемая в базах Web of Science [Anikeev SG, Artyukhova NV, Khodorenko VN, Garin AS, Gunther VE) Production of Biocompatible TiNi-based Porous Materials with Terraced Surface of Pore Walls Shape Memory Alloys. SMA 2018 (2018 г.)]. Руководителем Проекта уделено особое внимание представлению научных результатов на ведущих российских и мировых мероприятиях специализирующихся на изучении свойств сплавов с эффектом памяти формы. Представлен устный доклад на III Международной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы» (16–20 августа 2018 г). За весь период реализации Проекта накоплены обширные научные результаты, которые самостоятельно полученые коллективом молодых ученых представлены Аникеевым С.Г., 13–17 мая 2019 года на международной конференции Shape Memory and Superelastic Technologies (Констанц, Германия), являющейся ведущей мировой конференцией и выставкой по технологиям и материалам с эффектом памяти формы. Гарин А.С. представил устный доклад на XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, Томск, 23–26 апреля 2019 г).

В конце 2018 года разработана заявка № 2018141736 на патент «Способ получения пористого сплава на основе никелида титана». 27 марта 2019 получено положительное решение о выдаче патента с датой приоритета 26.11.2018. Авторы: Аникеев С.Г., Ходоренко В.Н., Гюнтер В.Э., Артюхова Н.В., Гарин А.С., Матюнин А.Н. Получаемый по заявляемому способу пористый материал с увеличенной за счет субмикронного рельефа удельной поверхностью может найти применение в различных областях медицинской имплантологии.

Проведена работа по разработке научно-популярных материалов для публикации в средствах массовой информации. Совместно с сотрудниками СМИ подготовлено два материала с описанием работы по Проекту, поддержанного РНФ, в итоге результаты Проекта были представлены в более чем 9 источниках.