

УДК 54.01,546.06

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ ПОРОШКОВОГО СПЛАВА TiNi, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

© 2021 г. С. Г. Аникеев^а, *, Н. В. Аргюхова^а, М. И. Кафтаранова^а, В. Н. Ходоренко^а,
Е. В. Яковлев^б, А. Б. Марков^б, В. В. Промахов^а, О. Р. Мамазакиров^а

^аНациональный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, 634050 Россия

^бТомский научный центр СО РАН, Томск, 634055 Россия

*e-mail: Anikeev_Sergey@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2020 г.

После доработки 28.02.2020 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

Выполнено исследование влияния электронно-пучковой обработки на структурные особенности порошкового сплава TiNi, полученного методом гидридно-кальциевого восстановления. Установлено, что электронно-пучковая обработка приводит к гомогенизации фазово-химического состава поверхностного слоя порошкового сплава TiNi, сглаживанию рельефа поверхности частиц порошка TiNi и залечиванию дефектов на их поверхности. Методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа показано, что в поверхностном слое возрастает концентрация Ti. Это связано с перекристаллизацией данного слоя, содержащего частицы Ti₂Ni, в процессе его переплава под действием высокой плотности энергии электронного пучка при обработке.

Ключевые слова: TiNi, порошковый сплав ПВ–Н55Т45, низкоэнергетический сильноточный электронный пучок, микроструктура, растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021100034

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе никелида титана (TiNi) успешно используются при решении различных задач в науке и технике с момента открытия их уникальных свойств, в основе которых лежат мартенситные превращения [1]. Особое развитие использования материалов на основе TiNi получило в медицинской практике благодаря высоким параметрам их биохимической совместимости, коррозионным свойствам и циклостойкости [2]. Биомеханическая совместимость материала с тканями организма за счет реализации гистерезисного характера формоизменения под нагрузкой делает сплав на основе никелида титана наиболее предпочтительным для создания имплантируемых конструкций [3].

С развитием методик воздействия концентрированными потоками энергии с целью достижения комплекса высоких физических свойств материалов стало возможным создание новых функциональных материалов для использования в имплантологии [4–7]. Примером может служить развитие технологии получения стентов на основе никелида титана с помощью лазерной рез-

ки. Это позволило создавать сложнейшие устройства с особой конфигурацией стенок для успешной фиксации в полых органах человека с сохранением возможности восстановления просвета в поперечном сечении. С точки зрения технологии быстрого прототипирования, данная методика может быть описана субстрактивным процессом получения [6]. Другим (противоположным) направлением успешного применения высокоэнергетических пучков стало получение пористых материалов методами аддитивных технологий [8, 9]. Применение комплексной технологии высокоэнергетических пучков и различных порошковых материалов сформировало основы для развития селективного лазерного спекания (SLM), объемной лазерной наплавки (3D Laser Cladding), трехмерной печати (3D printing), электронно-пучкового плавления (EBM) и др. Применение технологий с концентрированным потоком энергии, одним из которых является EBM, является основополагающим при инжиниринге интеллектуальных устройств [6]. Электронно-пучковая обработка порошкового сплава на основе TiNi на поверхности монолитного материала TiNi позволит увеличить удельную поверхность последнего,

что повысит интеграционные свойства имплантируемого устройства. Известно, что поверхность с развитой объемной структурой имплантата более предпочтительна для прикрепления, развития и жизнедеятельности окружающих биологических тканей при имплантации по сравнению с гладкой структурой поверхности. Использование порошкового сплава никелида титана, полученного методом гидридно-кальциевого восстановления, в данном случае является оптимальным выбором за счет неправильной формы и развитой структуры губчатых частиц порошка.

Целью настоящей работы является исследование влияния электронно-пучковой обработки на структурные особенности порошкового сплава TiNi, полученного методом гидридно-кальциевого восстановления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом настоящего исследования стал порошковый сплав TiNi, полученный методом гидридно-кальциевого восстановления марки ПВ–Н55Т45, который подвергался электронно-пучковому воздействию. Структурные особенности исходного порошкового сплава TiNi описаны в работе [10]. Порошок имеет двойную морфологию частиц: губчатую и компактную. Губчатые частицы преимущественно состоят из соединения TiNi, которое находится в двухфазном состоянии В2 и В19'. Компактные частицы состоят из укрупненных зерен TiNi, которые окружены соединением Ti₂Ni. Размер частиц порошка находится в интервале 100–140 мкм.

Электронно-пучковую обработку проводили на установке РИТМ–СП (ООО Микросплав, г. Томск) [11]. В состав установки входит источник низкоэнергетических (10–30 кэВ) сильноточных (до 25 кА) электронных пучков (НСЭП) с длительностью импульса 2–4 мкс и диаметром пучка до 80 мм.

Экспериментальные образцы состояли из однородного слоя порошкового сплава TiNi на монокристаллических пластинах. Чтобы исключить миграцию частиц порошка в процессе электронно-пучковой обработки, полученную заготовку с порошком нагревали в электровакуумной печи СНВЭ–1.31/16–И4 до температуры 1200°C при времени выдержки 15 мин. В процессе нагрева между частицами порошка формируются межчастичные контакты, достаточные для того, чтобы исключить его перемещение под действием обработки. Электронно-пучковую обработку полученных заготовок образцов проводили с длительностью импульса 2–4 мкс. Образцы облучались при высокой энергии электронов, равной 30 кэВ, при этом плотность энергии составляла $E_s \approx 6 \text{ Дж/см}^2$, количество импульсов обработки

равно 30. Энергия и количество импульсов электронно-пучкового воздействия определялась экспериментально.

Исследована структура поверхности экспериментальных образцов, а также структура поперечного сечения металлографических образцов, полученных по стандартной методике. Изучение макро- и микроструктуры проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на системе с электронным и сфокусированным ионным пучками Quanta 200 3D в режиме вторичных электронов при ускоряющих напряжениях 20–30 кВ. Элементный состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра EDAX ECON IV в составе растрового электронного микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-пучковая обработка порошкового сплава на основе никелида титана, полученного методом гидридно-кальциевого восстановления, приводит к формированию более однородной структуры поверхности материала по сравнению с исходной макро- и микроструктурой (рис. 1). Отмечается изменение морфологии поверхности отдельных частиц порошка, что выражается в сглаживании рельефа поверхности и залечивании макродефектов (поры, трещины) на их поверхности. Под действием высокой плотности энергии пучка происходит образование расплава на поверхности частиц порошка, площадь межчастичных контактов увеличиваются и после охлаждения формируются новые поверхности перекристаллизованного слоя. В объеме пористого образца участки с выпуклой структурой сглаживаются, а с вогнутой укрупняются, мелкие поры в структуре губчатых частиц порошка залечиваются.

В зависимости от кривизны участка, подвергнутого воздействию, перекристаллизованный слой имеет неравномерную толщину (от 5 до 20 мкм). В металлографических образцах на поперечном сечении после электронно-пучкового воздействия отмечается исходная микроструктура частиц гидридно-кальциевого порошка TiNi, которая характеризуется разориентированным мартенситным рельефом, состоящим из множества кристаллов мартенсита TiNi-B19' с пакетно-пирамидальной морфологией (рис. 2б, участок 2). Размеры благоприятно ориентированных кристаллов лежат в интервале от 7–15 мкм. Структура мартенсита подобной морфологии свидетельствует о наличии полей внутренних напряжений в объеме частицы порошка. Данные кристаллы минимизируют упругие напряжения в объеме зерна за счет разнообразия ориентаций и размеров кристаллов мартенсита [12].

Кристаллы мартенсита TiNi-B19' образуются под действием напряжения, связанного с наличием частиц Ti_3Ni_4 в структуре порошка TiNi [13]. Данные напряжения внутри кристаллов фазы TiNi-B2 возникают вследствие несовпадения параметров кристаллической решетки мелкодисперсных частиц Ti_3Ni_4 и матрицы. Дополнительная причина наличия упругих напряжений во внутреннем пространстве кристалла связана с тем, что фаза Ti_3Ni_4 , в отличие от фазы TiNi-B2, не способна к реализации мартенситных превращений [14].

Исследование химического состава перекристаллизованного слоя и основного объема порошкового сплава TiNi показало обогащение поверхностных участков по Ti (рис. 2б–2г). Содержание Ti в приповерхностных слоях возрастает по сравнению с участками в объеме порошкового материала до 52,79 ат. % Ti. При этом на спектрах рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) не отмечаются максимумы интенсивности легких примесных элементов O, N, C, что объясняется десорбцией легких элементов с поверхности при высокоэнергетическом электронно-пучковом воздействии.

Установлено, что в условиях электронно-пучковой обработки происходит формирование принципиально новой структуры поверхностного слоя пористой структуры образца (участок 1, рис. 2б), свободной от выделений вторичных фаз (в отличие от участка 2). Повышенное содержание Ti в поверхностном слое связано с плавлением частиц Ti_2Ni и $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ под действием высоких температур электронно-пучковой обработки и образованием однородной структуры, обогащенной Ti в ходе кристаллизации. Таким образом, показано, что частицы вторичных фаз Ti_2Ni и $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ растворяются в основной матричной фазе в процессе перекристаллизации.

Полученные результаты согласуются с данными работами [15–17], где также установлен факт гомогенизации поверхностных слоев монолитных материалов на основе TiNi в результате электронно-пучкового воздействия. Также находит подтверждение явление смещения атомного состава поверхностных слоев, подвергнутых воздействию НСЭП, в сторону обогащения титаном. Отмечается, что в перекристаллизованном слое образуется аустенитная фаза с отличающимся параметром решетки за счет изменения химического состава по сравнению с исходной B2 фазой. Обнаруженная особенность влияет на ход мартенситных превращений в полученном модифицированном порошковом сплаве TiNi.

Предложенная обработка поверхности эффективно влияет на поверхностную структуру частиц порошка размером 5–20 мкм. Использование смеси порошков с фракцией 100–140 мкм или бо-

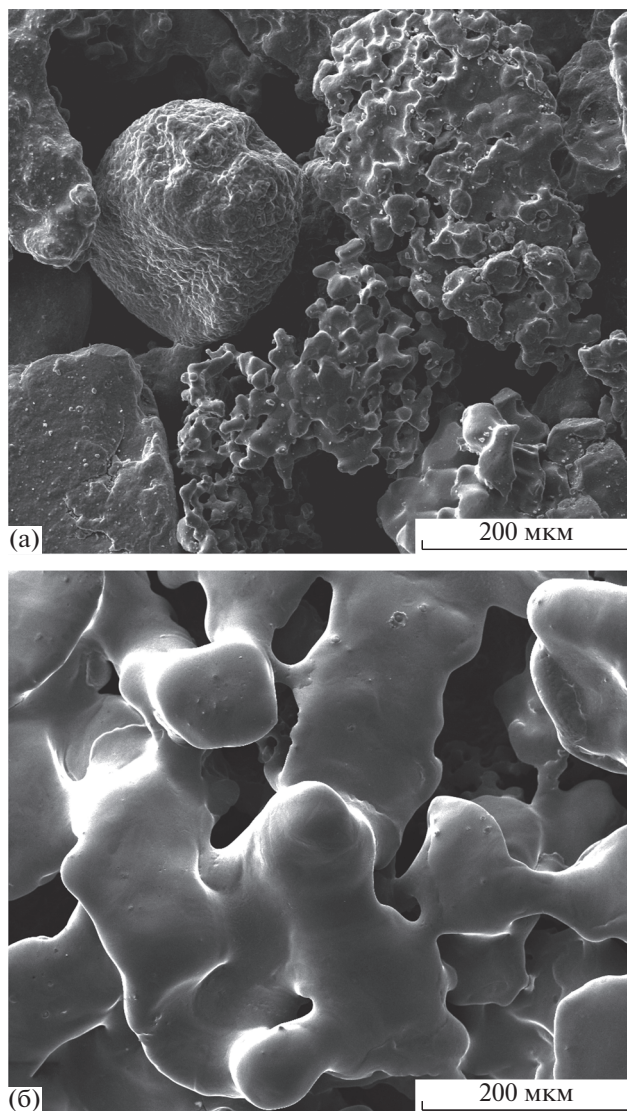


Рис. 1. РЭМ-изображения порошкового сплава на основе никелида титана до (а) и после (б) электронно-пучкового воздействия ($\times 500$).

лее приведет к получению дифференцированной структуры поверхности материала. А именно, созданию материала со сглаженной макро- и микроструктурой поверхности от взаимодействия с электронным пучком. При этом в недоступной для модификации области сохранилась развитая макроструктура губчатых частиц порошка TiNi со сложной микроструктурой поверхности за счет террасовидного рельефа и фаз Ti_2Ni . Предложенная разработка позволяет создавать на поверхности монолитного материала пористый порошковый массив с различной комбинацией структурных элементов на разном масштабном уровне. С точки зрения воздействия предложенной электронно-пучковой обработки на структурные особенности получаемого порошкового материала

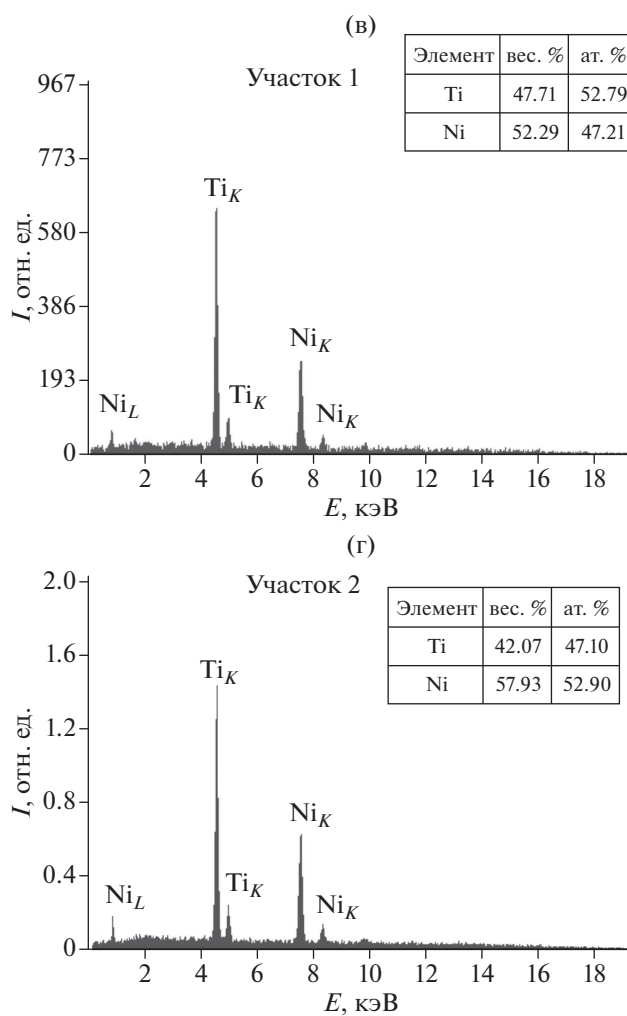
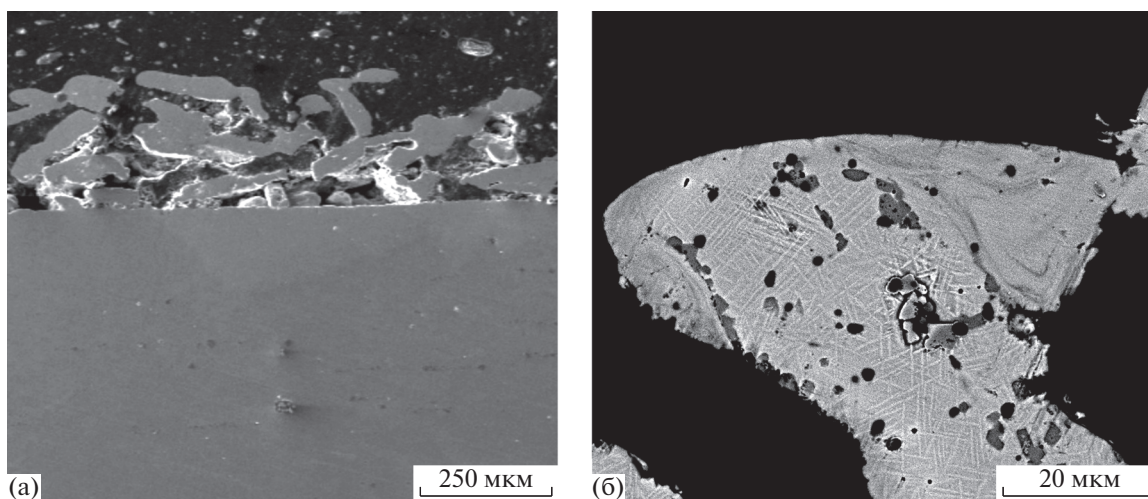


Рис. 2. РЭМ-изображения металлографического образца из порошкового сплава TiNi на монолитной пластине: общий вид (а), увеличенный фрагмент порошковой части (б). Данные РСМА для участков на поверхности (в) и объеме (г) порошкового сплава на основе никелида титана после электронно-пучкового воздействия.

на основе никелида титана, можно сделать ряд предположений:

1. Использование различных режимов НСЭП и различного гранулометрического состава порошковой смеси создаст предпосылки для разработки эффективного инструмента для управления параметрами шероховатости в широком диапазоне значений.

2. Растворение частиц вторичных фаз Ti_2Ni и $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ в процессе перекристаллизации в перспективе должно положительно повлиять на коррозионные свойства материала, так как данные частицы являются источниками питтинговой коррозии при знакопеременных нагрузках в агрессивных средах, к которым в том числе относятся тканевые жидкости организма человека. Обогащенные по титану включения не способны совместно деформироваться с основным соединением $TiNi$, что приводит к появлению трещин на некогерентной межфазной границе $Ti_2Ni-TiNi$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследовании показано влияние электронно-пучковой обработки на структурные особенности порошкового сплава $TiNi$, полученного методом гидридно-кальциевого восстановления. Электронно-пучковая обработка приводит к гомогенизации фазово-химического состава поверхностного слоя порошкового сплава $TiNi$. Микроструктура при электронно-пучковой обработке имеет явные преимущества перед микроструктурой без нее, так как представляет собой однородный твердый раствор фазы $TiNi$ без вторичных выделений Ti_2Ni и $Ti_4Ni_2(O,N,C)$. Установлено, что в поверхностном слое переменной толщины происходит повышение концентрации Ti до 52.79 ат. % за счет плавления частиц Ti_2Ni и перекристаллизации структуры под действием высокой плотности энергии пучка при обработке. Показано, что электро-пучковое воздействие приводит к сглаживанию микрорельефа поверхности частиц порошкового сплава $TiNi$ и залечиванию дефектов на их поверхности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10045).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buehler W.J., Gilfrich J.W., Wiley R.C.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 1475. <https://doi.org/10.1063/1.1729603>
2. *Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л. и др.* Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы. Т. 1. Томск: Изд-во МИЦ, 2011. 534 с.
3. *Гюнтер В.Э.* Термодинамические закономерности и особенности деформационного поведения биологических тканей и металлических материалов: Методическое пособие. Томск: Изд-во МИЦ, 2017. 50 с.
4. *Yan X.J., Gugel H., Huth S., Theisen W.* // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 2934. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.040>
5. *Zhu S.L., Yang X.J., Hu F., Deng S.H., Cui Z.D.* // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 2369. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.02.017>
6. *Шишковский И.В.* Лазерный синтез функциональных мезоструктур и объемных изделий. М.: Физматлит, 2009. 424 с.
7. *Bartolo P.J., Bidanda B.* Bio-Materials and Prototyping Applications in Medicine. Springer, 2008. P. 216.
8. *Chua C.K., Leong K.F., Lim C.S.* Rapid Prototyping: Principles and Applications. 3rd Edition. World Scientific Pub Co, 2010. P. 540.
9. *Shishkovsky I.V., Scherbakov V.I., Morozov Y.G., Kuznetsov M.V., Parkin I.P.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 91. P. 427. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8353-8>
10. *Anikeev S.G., Garin A.S., Artyukhova N.V., Khodorenko V.N., Gunther V.E.* // Russ. Phys. J. 2018. V. 61. P. 749. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1456-9>
11. *Markov A.B., Mikov A.V., Ozur G.E., Padei A.G.* // Instrum. Exp. Tech. 2011. V. 54. P. 862. <https://doi.org/10.1134/S0020441211050149>
12. *Wayman C.M.* // Proc. Int. Symp. SMA-86. Beijing, China. 1986. P. 59.
13. *Панченко Е.Ю.* Закономерности термоупругих мартенситных превращений, механизмы эффекта памяти формы и сверхэластичности в гетерофазных монокристаллах никелида титана: автореф. Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Томск: ТГУ, 2004. 17 с.
14. *Khalil-Allafi J., Dlouhy A., Eggeler G.* // Acta Mater. 2002. V. 50. P. 4255. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00257-4)
15. *Миронов Ю.П., Мейснер Л.Л., Лотков А.И.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. № 7. С. 118.
16. *Мейснер Л.Л., Остапенко М.Г., Лотков А.И., Нейман А.А.* // Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 5. С. 77.
17. *Мейснер С.Н., Дьяченко Ф.А., Яковлев Е.В., Мейснер Л.Л.* // Известия вузов. Физика. 2016. Т. 59. № 7/2. С. 159.

Influence of Electron-Beam Treatment on the Structure of Powder TiNi Alloy Obtained by Calcium Hydride Reduction

S. G. Anikeev^{1, *}, N. V. Artyukhova¹, M. I. Kaftaranova¹, V. N. Khodorenko¹, E. V. Yakovlev²,
A. B. Markov², V. V. Promakhov¹, O. R. Mamazakirov¹

¹National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

²Tomsk Scientific Center SB RAS, Tomsk, 634055 Russia

*e-mail: Anikeev_Sergey@mail.ru

The study of the influence of electron-beam treatment on the structural features of TiNi powder alloy obtained by the method of hydride-calcium reduction is carried out. It was found that electron-beam processing leads to homogenization of the phase-chemical composition of the surface layer of the TiNi powder alloy, smoothing of the surface relief of TiNi powder particles, and healing of defects on their surface. It was shown by energy dispersive X-ray spectral microanalysis that the Ti concentration in the surface layer increases. This is due to the recrystallization of this layer containing Ti₂Ni particles during its remelting under the influence of the high energy density of the electron beam during processing.

Keywords: TiNi, powder alloy ПВ–H55Т45, low-energy high-current electron beam, microstructure, scanning electron microscopy.