

СИНТЕЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

В.И. Шиманский¹⁾, М.В. Асташинская¹⁾, О.В. Рева²⁾, А.М. Кузьмицкий³⁾

<sup>1)Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь,
тел. 8 (017) 2095512, e-mail: uglov@bsu.by, shymanskiv@mail.ru</sup>

<sup>2)Командно-инженерный институт,
ул. Машиностроителей, 25, 220118, Минск, Беларусь,
e-mail: volha107@rambler.ru</sup>

<sup>3)Институт физики им. Б.И. Степанова НАНБ,
пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Беларусь,
тел. 8 (017) 2841065, e-mail: ast@imaph.bas-net.by</sup>

В работе представлены результаты исследования фазового состояния поверхностных слоев титана, легированного атомами никеля воздействием компрессионными плазменными потоками. Методом рентгеноструктурного анализа выявлено образование никелида титана (TiNi), который является перспективным материалом в области биоматериаловедения. Установлено, что образование TiNi происходит при плотности поглощенной энергии не превышающей 19 Дж/см² (при толщине покрытия никеля 4 мкм), что обеспечивает концентрацию никеля в модифицированном слое свыше 33 ат. %. Образование наряду с никелидом титана интерметаллида Ti₂Ni и твердого раствора β-Ti(Ni) позволяет увеличить микротвердость поверхностного слоя в 3 – 3,5 раза.

Введение

Одним из активно развивающихся направлений современного материаловедения является создание новых биосовместимых материалов. К числу таких материалов относится титан и его сплавы, которые нашли широкое применение в качестве искусственных имплантатов и хирургических инструментов. Особый интерес представляет сплав на основе титана и никеля эквивалентного состава – никелид титана (TiNi), для которого характерен эффект памяти формы, реализующийся благодаря мартенситным превращениям, происходящих при фазовых переходах [1]. Наиболее распространенными способами формирования никелида титана являются непосредственное сплавление никеля и титана, а также спекание порошков с последующим образованием пористого никелида титана.

Однако во многих практических случаях свойства изделий определяются в основном их поверхностным слоем. В связи с этим представляется интересным синтезировать поверхностные слои биосовместимого никелида титана, что позволит существенным образом снизить затраты материалов. Ряд последних работ показали возможность формирования сплавов в поверхностном слое различного рода материалов (сталь, титан, кремний) в результате их жидкофазного легирования с помощью предварительного нанесения металлического покрытия и последующего воздействия компрессионными плазменными потоками (КПП) [2]. Изменять состав формируемых сплавов можно как за счет изменения энергии, передаваемой образцу при воздействии КПП, так и за счет изменения толщины наносимого покрытия. Более того, процессы, происходящие при взаимодействии плазменного потока с образцом, позволяют существенным образом модифицировать структуру последнего, что позволит осуществить дополнительное упрочнение легирования слоя.

Таким образом, целью данной работы являлось установление основных закономерностей структурно-фазового состояния поверхностных слоев титана, легированного никелем воздействием КПП и определить оптимальные параметры такого воздействия, способствующие формированию поверхностного слоя никелида титана.

Методика эксперимента

В качестве основы, на которой формировался поверхностный слой TiNi, был выбран технически чистый титановый сплав марки BT1-0, содержащий минимальное количество примесей по сравнению с другими сплавами титана. На поверхность предварительно отполированных образцов (размером 10x10x3 мм) наносилось покрытие никеля электрохимическим осаждением из слабокислого раствора типа электролита Уотса. Состав электролита: NiCl₂ – 26 г/л, NiSO₄ – 165 г/л, H₃BO₃ – 30 г/л (pH=3,5–4,5). Осаждение проводилось при температуре 50 – 55°C. Толщина покрытия никеля составляла 4 мкм. В последствии сформированные системы «покрытие-подложка» подвергались воздействию КПП, генерация которых происходила в атмосфере азота. Плотность энергии, поглощенной образцом (Q), изменялась от 13 до 23 Дж/см², что достигалось за счет изменения расстояния между срезом электрода и поверхностью образца от 12 до 8 см соответственно при постоянном напряжении на системе накопительных конденсаторов (4,0 кВ).

Для исследования структуры и фазового состава модифицированных поверхностных слоев были применены методы растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгеноструктурного анализа. Механические свойства обработанных образцов изучались на основе измерения микротвердости по методике Виккерса на микротвердомере MVD402 при нагрузках от 0,25 до 0,50 Н.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как было установлено ранее, при воздействии КПП с выбранными значениями плотности поглощенной энергии происходит плавление как титана, так и никеля. Длительность действия импульса плазмы составляет ~ 100 мкс, что обеспечивает плавление тонкого поверхностного слоя, глубина которого увеличивается с повышением плотности поглощенной энергии и составляет 10 – 25 мкм. Интенсивный отвод теплоты на объем всего образца приводит к образованию высокого градиента температуры, обеспечивающего сверхскоростную кристаллизацию расплава. Изменяющиеся при этом силы поверхностного натяжения в расплаве обуславливают формирование циклических конвективных вихрей, что приводит к жидкофазному перемешиванию и легированию всего расплавленного слоя атомами никеля.

Фазовый состав закристаллизовавшегося поверхностного слоя определяется содержанием в нем никеля, которое характеризуется неравномерным распределением вдоль поверхности. Интервалы концентрации никеля в образце, определенные с помощью локального рентгеноспектрального микроанализа, в зависимости от плотности поглощенной энергии представлены в таблице.

Таблица. Элементный состав поверхностных слоев титана, легированного никелем воздействием КПП

Плотность поглощенной энергии, Дж/см ²	Интервал концентрации никеля, ат. %
13	36 – 58
19	25 – 38
23	10 – 12

Согласно равновесной диаграмме состояния системы «титан-никель» область гомогенности соединения TiNi лежит в пределах 49 – 53 ат. % Ni. Эвтектическая смесь Ti₂Ni+TiNi существует в диапазоне концентраций 33 – 49 ат. %. Таким образом, ожидать образование никелида титана TiNi возможно при воздействии КПП с плотностью поглощенной энергии от 13 до 19 Дж/см².

Действительно, рентгеноструктурным анализом выявлено формирование никелида титана при воздействии КПП с плотностью поглощенной энергии 13 – 19 Дж/см², которому соответствуют дифракционные линии при углах дифракции $2\theta=42.6, 61.6$ и 77 градуса (рис.1). Данное соединение кристаллизуется в кубическую структуру B2, представляющую собой ОЦК решетку, параметр которой равен 0,3013 нм. Необходимо заметить, что при плотности поглощенной энергии 19 Дж/см² дифракционная линия (110) никелида титана незначительно уширяется, что может указывать на частичный переход структуры B2 в R структуру, которая характеризуется ромбоэдрической кристаллической решеткой и образуется вследствие мартенситного превращения [3].

Помимо интерметаллида TiNi в системе образуется интерметаллид, обогащенный титаном –

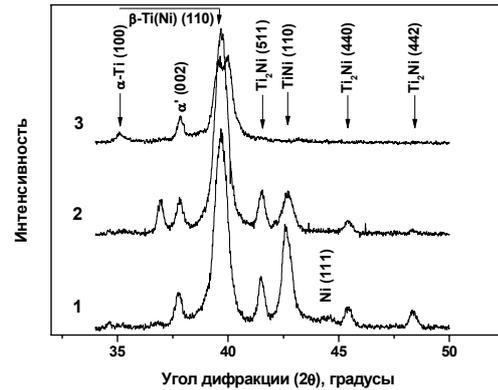


Рис. 1. Участки рентгенограмм системы «никель-титан» после воздействия КПП с плотностью поглощенной энергии 13 Дж/см² (1), 19 Дж/см² (2) и 23 Дж/см² (3)

Ti₂Ni, который также формируется при плотностях поглощенной энергии от 13 до 19 Дж/см². Относительная интенсивность дифракционных линий интерметаллидов Ti₂Ni и TiNi снижается с увеличением плотности поглощенной энергии, что позволяет заключить об уменьшении их концентрации в поверхностном слое.

Наиболее интенсивная дифракционная линия при угле дифракции $2\theta=39,5$ градуса соответствует твердому раствору никеля в решетке высокотемпературной фазы титана β -Ti(Ni), параметр решетки которого составляет 0,3209 нм. Стабилизация высокотемпературной фазы титана происходит вследствие подавления мартенситного перехода высокоскоростной кристаллизацией, которая препятствует диффузионному перераспределению примесных атомов. Несмотря на это, часть твердого раствора β -Ti(Ni), где имеется пониженная концентрация никеля, переходит в твердый раствор на основе низкотемпературной фазы титана – мартенситная фаза (α'), образование которой наблюдается во всем исследуемом интервале плотности поглощенной энергии.

При плотности поглощенной энергии 23 Дж/см² концентрация никеля резко снижается и образуются области, в которых его локальная концентрация недостаточна для стабилизации высокотемпературной фазы. В этом случае образуется низкотемпературная фаза титана, о чем свидетельствует появление дифракционных максимумов при углах дифракции $2\theta=40,2$ и $35,1$ градуса (рис.1).

Так как генерация плазменных потоков происходила в атмосфере азота, то в процессе их воздействия на титан образуется нитрид титана δ -TiN_x, дифракционные линии которого расположены при углах дифракции $2\theta=37$ и $42,5$ градуса, причем последний из них характеризуется слабой интенсивностью.

Легирование никелем поверхностного слоя титана приводит к его упрочнению, что проявляется в увеличении его микротвердости до 6 – 7 ГПа, т.е. в 3 – 3,5 раза по сравнению с нелегированным титаном (рис. 2).

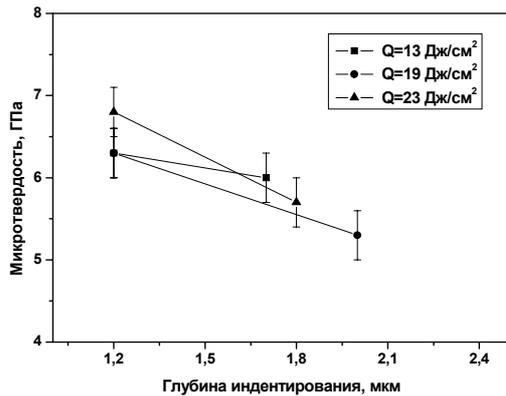


Рис. 2. Зависимость микротвердости от глубины индентирования поверхностного слоя системы «никель-титан» после воздействия КПП при различной плотности поглощенной энергии (Q)

Следует отметить, что величина микротвердости практически не зависит от плотности поглощенной энергии. Отсюда можно сделать вывод, что основной вклад в упрочнение в данном случае вносит формирование твердого раствора β -Ti(Ni), который формируется при всех плотностях поглощенной энергии.

Также на величину упрочнения, по-видимому, оказывают влияние дисперсионный механизм упрочнения, связанный с образования дисперсных включений интерметаллидов и нитридов, а также зернограницный механизм упрочнения, обусловленный мелкокристаллической структу-

рой, формируемой вследствие высокоскоростной закалки из расплава.

Заключение

Таким образом, в работе показана возможность синтеза биосовместимого никелида титана в результате легирования поверхностного слоя титана атомами никеля воздействием компрессионными плазменными потоками. Показано, что при толщине никелевого покрытия 4 мкм формирование никелида титана происходит при плотности поглощенной энергии не превышающей 19 Дж/см². Образование твердого раствора на основе высокотемпературной фазы титана и мелкокристаллических включений интерметаллидов обеспечивает упрочнение поверхностного слоя в 3 – 3,5 раза.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке молодежного гранта БРФФИ (№ Ф11М-068)

Список литературы

1. Малыгин Г.А. // Физика твердого тела. – 2003. – 9. – С.1700.
2. Углов В.В., Черенда Н.Н., Шиманский, Шостак Н.В., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М. // Перспективные материалы. – 2010. – 1. – С.24.
3. Гюнтер В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: МИЦ, 2006. – 296 с.

SYNTHESIS OF TITANIUM NICKELIDE SURFACE LAYER BY COMPRESSION PLASMA FLOWS

V.I. Shymanski¹⁾, M.V. Astashynskaya¹⁾, O.V. Reva²⁾, A.M. Kuzmitski³⁾

¹⁾Belarusian State University

Belarus, Minsk, 220030, Nezavisimosty ave, 4

Tel. 8 (017) 2095512, e-mail: uglov@bsu.by, shymanskiv@mail.ru

²⁾Command-engineering institute

Belarus, Minsk, 220118, Mashinostroiteley str., 25

e-mail: volha107@rambler.ru

³⁾B.I. Stepanov's Institute of Physics

Belarus, Minsk, 220072, Nezavisimosty ave, 68

Tel. 8 (017) 2841065, e-mail: ast@imaph.bas-net.by

The results of phase composition investigation of the titanium surface layers alloyed with nickel by compression plasma flows influence. X-ray diffraction method allowed to reveal the formation of titanium nickelide (TiNi) that is a perspective material in biomedical industry. The TiNi formation occurs at absorbed energy density up to 19 J/cm² (at the nickel coating thickness 4 μ m). In this case the nickel concentration is higher than 33 at. % in the modified layer. The synthesis of solid solution β -Ti(Ni) and both intermetallics TiNi and Ti₂Ni result in microhardness increase in 3 – 3,5 times.