

УДК 621.762

В. В. Савич

СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГУБЧАТЫХ ПОРОШКОВ ТИТАНА

На основании анализа литературных источников и собственных результатов исследований определены и рекомендованы методы регулирования параметров пористой структуры спеченных пористых материалов из губчатых порошков титана: формирование шихты с использованием улетучивающегося при спекании порообразователя; использование шихты из смеси сферических и губчатых частиц; формирование с приложением давления к насыпке порошка через эластичную оболочку или облицовку пуансона.

Для регулирования параметров микро- и макроструктур рекомендованы химическая или же электрохимическая обработки спеченных образцов и изделий, позволяющие увеличить толщину оксидного слоя на поверхностях пор и модифицировать текстуру этого слоя вплоть до наноразмерного уровня.

***Ключевые слова:** губчатый порошок, титан, поровая структура, спеченный пористый материал, порообразователь, электрохимическая модификация.*

Введение.

Литературный обзор и постановка задачи

Одним из основных методов производства титана является металлотермическое восстановление из природного рудного сырья рутил, представляющего собой двуокись титана. Этим методом получают губчатые блоки металлического титана, путем переработки которых традиционными металлургическими методами, а также методами порошковой металлургии производят такие заготовки, как листы и прутки. Губка продолжает оставаться главным полуфабрикатом титанового производства и достаточно давно используется для получения относительно недорогих губчатых порошков [1], применяемых при изготовлении пористых порошковых материалов (ППМ) методами обработки давлением и спеканием.

ППМ из губчатых порошков титана обладают комплексом уникальных физических, физико-химических и биохимических свойств, среди которых: слабый, но стабильный бактерицидный эффект [1]; биоцидное действие на микро- и простейшие организмы в водных средах [2]; интимный контакт с костными тканями в процессе остеоинтеграции таких ППМ [3–9] и пр. Эти свойства выделяют их среди ППМ не только из порошков других металлов, но и из порошков титана аналогичного с ними химического состава, однако имеющих иную форму частиц (например, гладкую сферическую). Очевидно, что такие особенности свойств ППМ из губчатых порошков титана определяются морфологией и составом поверхностей частиц самих этих порошков, а, соответственно, и поверхностей пор ППМ из этих частиц [10–12].

Известно, что на новообразовавшейся поверхности чистого титана очень быстро появляется инертная и хорошо срастающаяся с металлом тончайшая (толщиной не более $3 \cdot 10^{-9}$ м) нативная пленка диоксида титана, предохра-

© Савич Вадим Викторович, кандидат технических наук, первый заместитель директора Государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии»; 220005, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Платонова 41; раб. тел. +375-(17)-292-25-26; e-mail: savich@pminstitute.by

няющая его от дальнейшего окисления [13, 14]. В дальнейшем под действием окислителей она становится толще и прочнее, повышая коррозионную стойкость и биосовместимость, а также изменяя иные физико-химические и биохимические параметры поверхностей образцов титана и титановых сплавов [15].

Так, в нашей работе [16] методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было установлено, что полученные магнийтермическим восстановлением губчатые порошки титана марки «ТПП» имеют развитую поверхность, покрытую хаотической сетью пересекающихся микротрещин с шириной 2–5 мкм. Поверхность этих микротрещин, в свою очередь, покрыта микро- и нановыступами, а толщина оксидной пленки на всех поверхностях частиц достигает 80–100 нм – что позволяет костной ткани прирастать к внешней и внутренней поверхностям порового пространства имплантата из такого порошка. Исходя из этого, представляется целесообразным применение губчатых порошков титана марки «ТПП» для производства пористых изделий широкого назначения – имплантатов, фильтров питьевой воды и напитков, аэракторов систем биохимической и физико-химической очистки воды, пористых носителей катализаторов и т.п. При этом следует учитывать, что в таких изделиях требуются ППМ с разными (в широком диапазоне) значениями размеров пор и пористости, и в т.ч. по их сечениям.

Кроме того, в нашей работе [12] были показаны некоторые возможности регулирования размеров пор и пористости ППМ путем использования шихты из разных фракций порошков с различными размерами их частиц, а также благодаря применению методов варьирования значений давления прессования и улетучивающихся порообразователей.

А, в свою очередь, в наших работах [17, 18] было показано, что использование эластичной облицовки пуансонов при прессовании образцов из губчатых порошков титана позволяет сформировать анизотропные поровые структуры – с увеличенными на поверхностях, по сравнению с внутренними объемами образцов, размерами пор и пористостью.

Целями же данной работы является обобщение результатов как собственных авторских исследований, так и литературных данных других авторов в области формирования структуры и свойств ППМ из несферических губчатых порошков титана, а также выработка рекомендаций относительно технологических приемов доведения их свойств и характеристик до заданных исследователями параметров.

Материалы и методы исследований

В качестве таковых материалов были выбраны образцы пористых порошковых материалов (ППМ) из губчатого порошка титана марки «ТПП», который получают путем размола такого продукта гидридно-кальциевого или магний-термического восстановления оксида титана, как титановая губка. Для получения шихты использовали порошок титана с размерами частиц 63–100, 200–315, 400–630 и 630–1000 мкм. Кроме того, использовали титановую губку марки «ТГ» с размерами частиц 2000–3000 мкм. Часть образцов получали из шихты, состоящей из порошка титана и такого улетучивающегося при спекании порообразователя, как карбамид в виде гранул с размерами 2–3 мм. Эти гранулы механически измельчали и рассеивали на соответствующие вышеуказанным размерам частиц порошка титана фракции, а потом смешивали (в смесителе типа «пьяная бочка» при разном содержании порообразователя) поро-

шок титана и карбамид одной фракции – что позволяло минимизировать сегрегацию.

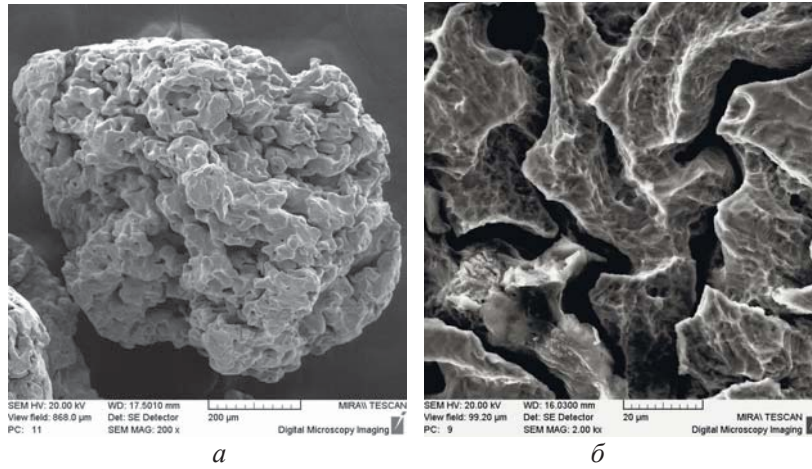
Дальнейшее формование образцов для исследований проводили в металлической пресс-форме под давлением 20–120 МПа. Часть образцов прессовали с использованием эластичной прокладки (из полиуретана с твердостью 90 единиц по Шору А) между пуансоном и засыпкой порошка. Образцы получали в форме дисков с диаметром 30 и толщиной 3,4–3,5 мм. Спекание проводили в вакуумной печи при температуре 1150 °С в течение одного часа. Образцы ППМ из порошка с размерами частиц 63–100 мкм спекали при меньшей температуре – 1130 °С. Морфологию поверхностей этих образцов изучали методом СЭМ на чешском микроскопе высокого разрешения, а микроструктуру их шлифов – на металлографическом микроскопе немецкого производства в отраженном свете. Пористость определяли стандартным методом гидростатического взвешивания, размеры пор – методом пузырька (*bubble point*). В качестве смачивающей жидкости использовали этанол.

Для исследования распределения пористости и размеров пор в тонких слоях по сечениям ППМ был использован предложенный нами в работе [19] способ, включающий получение оцифрованного изображения поверхности шлифа с разрешением не менее 100 *ppi* и увеличением, обеспечивающим пребывание в поле зрения не менее 20–50 частиц исходного порошка, а также анализ и обработку изображения (его перевод в бинарное состояние, определение цвета пикселя, подсчет в строках файла количества последовательностей пикселей одного цвета и самих пикселей в них) с последующей обработкой данных, позволяющей установить численные значения структурных параметров поровой структуры.

С целью же определения пористости проводили деление соответствующего порам количества пикселей черного цвета на общую численность пикселей в строке. Для определения среднего размера пор в строке делали выборку длин последовательностей пикселей черного цвета, соответствующих интервалу $(0,4-0,6) \cdot d_{\max}$ (где d_{\max} – максимальная длина последовательности пикселей черного цвета в строке), с последующим выведением из отобранных значений их среднего арифметического.

Результаты исследований и их обсуждение

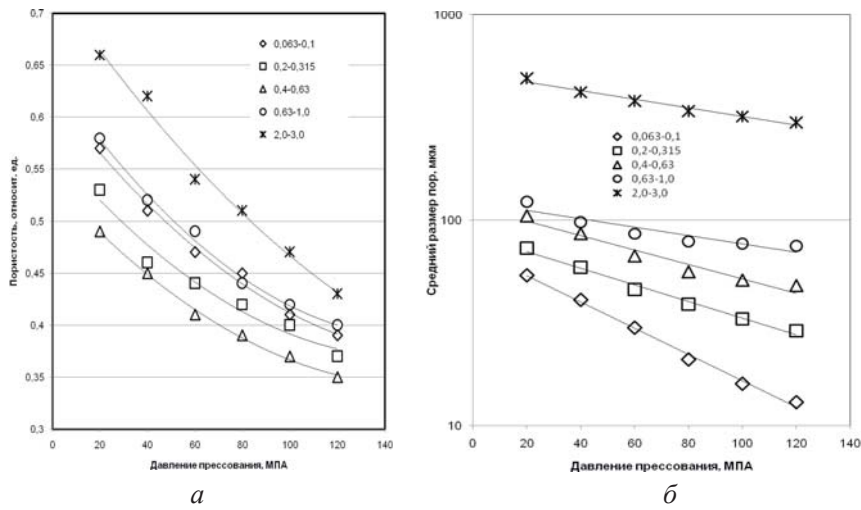
На рис. 1 представлены результаты исследования (методом СЭМ) поверхностей частиц губчатого порошка титана при различных увеличениях. Как видим, поверхность частиц покрыта хаотичной пересекающейся сетью микротрещин шириной 2–5 мкм, а их внутренняя поверхность, в свою очередь, текстурирована (с размерами выступов и впадин на уровне около 1 мкм). Так, толщина оксидной пленки на поверхностях губчатых частиц порошка титана марки «ТПП» достигает 80–100 нм [16], намного превышая толщину нативной оксидной пленки на поверхности компактного титана. Такая развитая структура поверхностей губчатых частиц наследуется и состоящими из них ППМ в целом, формируя и у них соответствующие поверхности поровых пространств.



увеличение: x200 (а); x2000 (б)

Рис. 1. Морфология поверхности губчатых частиц порошка титана

В свою очередь, на рис. 2 показано изменение пористости и средних размеров пор образцов ППМ в зависимости от размеров губчатых частиц порошка титана и давления прессования при различных размерах этих частиц прессуемого порошка. Как видим из рисунка, пористость ППМ определяется и размерами частиц, и давлением прессования, а также присутствует значительное влияние на эту величину внутричастичной пористости титановой губки. Средние же размеры пор образцов в большей степени зависят от размеров частиц прессуемого порошка, чем от давления прессования, причем при изменении размеров частиц изменяются и размеры пор.

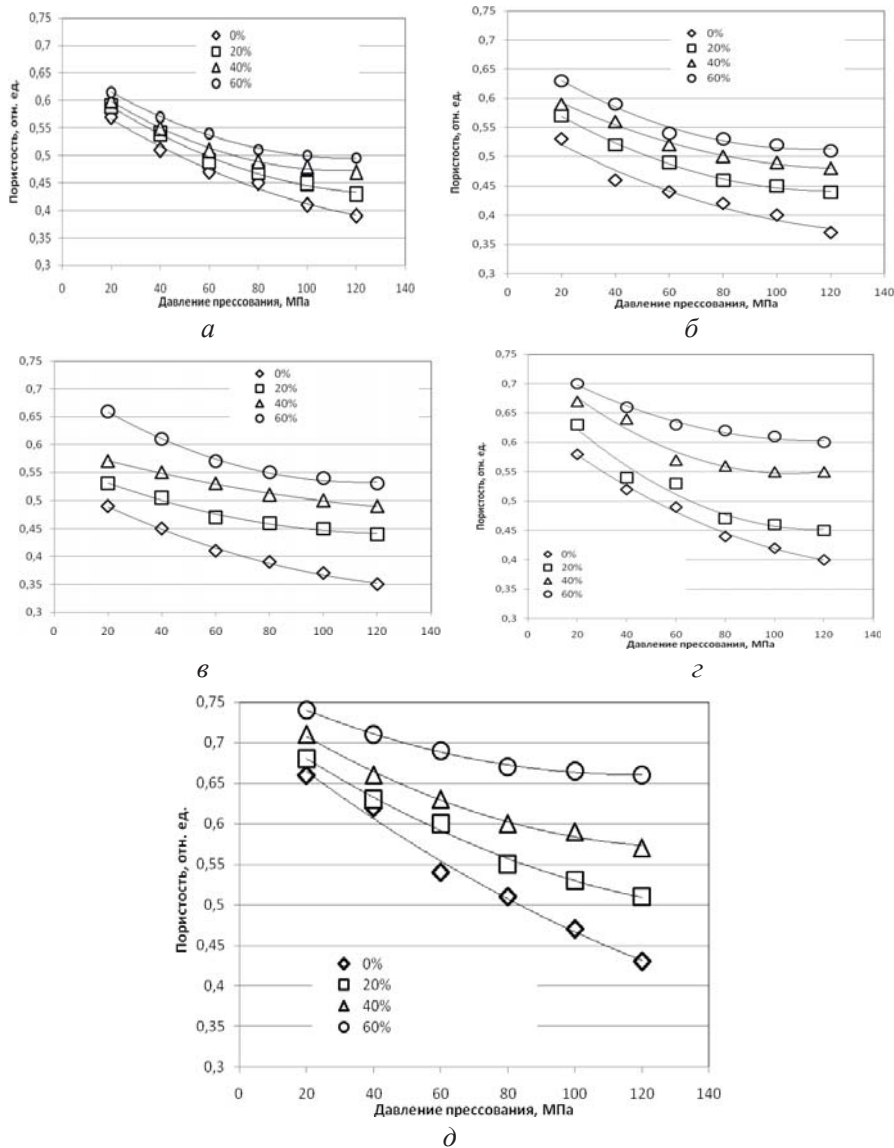


а – пористость; б – средние размеры пор

Рис. 2. Влияние размеров губчатых частиц порошка титана и давления прессования на свойства спеченных образцов ППМ

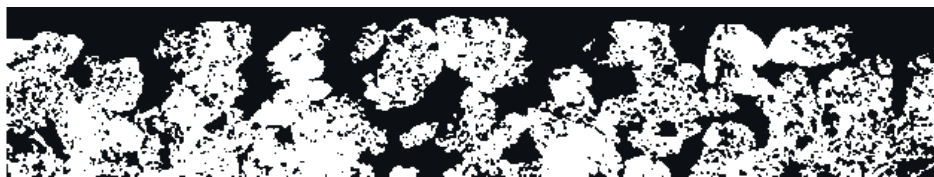
Проведенное же нами исследование влияния порообразователя на интегральную пористость ППМ показало (рис. 3), что с ростом размеров частиц и увеличением содержания порообразователя ожидаемо возрастает и пористость, причем из-за наличия внутричастичной пористости титановой губки несколько выше и значения пористости образцов ППМ из нее.

Вместе с тем, заслуживает внимания и дальнейшего изучения также то, что применение порообразователя позволяет сгладить и уменьшить влияние давления прессования на интегральную пористость образцов ППМ: если при прессовании шихты из губчатых порошков титана без порообразователя с ростом давления сближаются кривые зависимости пористости от давления прессования сближаются (рис. 2, *a*), то при наличии порообразователя они расходятся (рис. 3, *a–д*), причем коэффициент достоверности аппроксимации R^2 для всех представленных на рис. 3 зависимостей интегральной пористости от содержания порообразователя имеет диапазон значений от 0,962 до 0,995 – подтверждая хорошую достоверность полученных нами результатов.

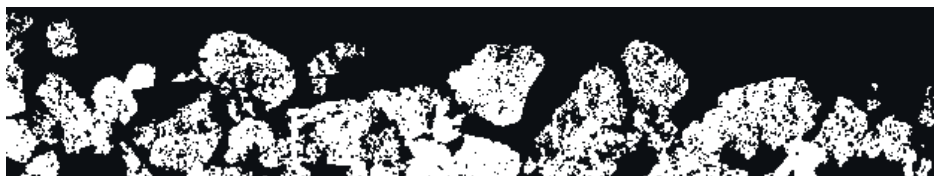


размеры частиц, мм: *a* – 0,063–0,1; *б* – 0,2–0,315; *в* – 0,4–0,63; *г* – 0,63–1,0; *д* – 2,0–3,0
 Рис. 3. Влияние содержания порообразователя на интегральную пористость ППМ из порошка титана (рядом с маркерами – процентные содержания порообразователя в исходной шихте)

В свою очередь, на рис. 4 представлены панорамные фотографии шлифов образцов ППМ, спрессованных стальным пуансоном (а) и с использованием эластичной прокладки (б) из полиуретана с твердостью 90 единиц по Шору А между стальным пуансоном и засыпкой из порошка с размером частиц 0,63–1,0 мм. Из рисунка хорошо видно, что использование эластичной прокладки при прессовании образцов из губчатых порошков титана позволяет сформировать анизотропную поровую структуру ППМ – с увеличенными на поверхности, по сравнению с внутренним объемом образца, размерами пор и пористостью.



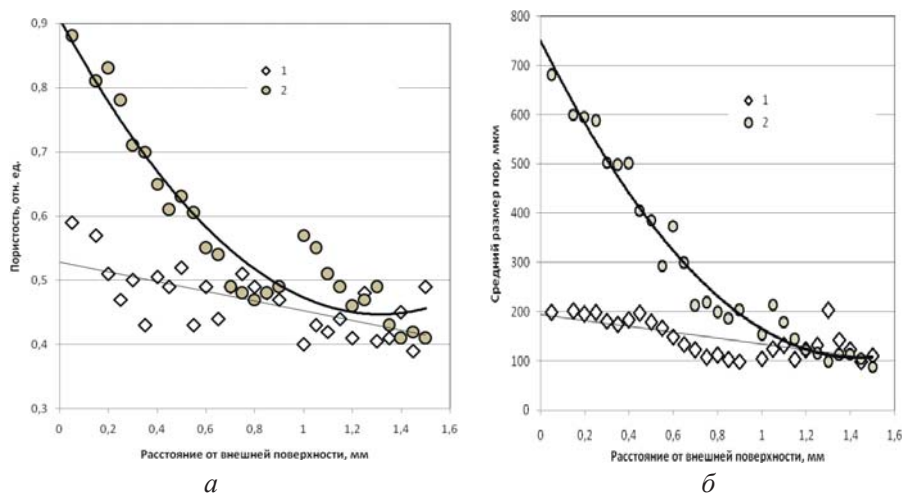
а



б

Рис. 4. Панорама шлифов образцов ППМ, спрессованных стальным пуансоном (а) с эластичной облицовкой из полиуретана с толщиной 2 мм и твердостью 90 ед. по шкале Шора А (б)

А на рис. 5 представлены количественные зависимости изменения пористости и средних размеров пор по толщине в зависимости от их расстояния от внешних поверхностей образцов ППМ обоих вышеупомянутых типов.



а

б

Рис. 5. Изменение пористости (а) и средних размеров пор по толщине (б) образцов ППМ, спрессованных стальным пуансоном (1) и стальным пуансоном с эластичной облицовкой из полиуретана толщиной 2 мм и твердостью 90 ед. по шкале Шора А (2)

Из рис. 5 хорошо видно, что при расстоянии от внешней поверхности на сопоставимую со средним размером частиц порошка глубину пористость спрессованного с использованием эластичной прокладки между стальным пуансоном и засыпкой порошка образца ППМ изменяется с 0,80–88 до 0,4–0,5, а средние размеры пор с 600–700 до 100–200 мкм – тогда как для полученного с применением традиционной технологии прессования образца эти же характеристики поровой структуры изменяются совсем незначительно, а именно с 0,5–0,6 до 0,4–0,5 и с 200 до 100–120 мкм соответственно.

Выводы

Проведенные нами при выполнении данной работы исследования позволили определить диапазон доступных структурных свойств ППМ из губчатых порошков титана. В частности, было установлено, что при давлении прессования порошков разных фракций на уровне 20 МПа пористость находится в пределах 0,48–0,57, а средние размеры пор, в зависимости от размеров частиц, составляют 90–110 мкм, тогда как при давлении прессования 120 МПа – эти характеристики имеют значения 0,35–0,40 и 20–80 мкм соответственно. Вместе с тем, для ППМ из титановой губки эти свойства выше: пористость составляет 0,66 при давлении прессования 20 МПа, а 0,43 – при 120 МПа; средние размеры пор – около 700 и 300 мкм соответственно.

Также нами установлено, что введение в шихту на основе губчатого порошка титана порообразователя той же фракции позволяет увеличить диапазон доступной пористости до 0,55–0,70 при давлении прессования 20 МПа, а при 120 МПа – до 0,40–0,50. Для ППМ же из титановой губки пористость еще выше: 0,65–0,75 при давлении прессования 20 МПа, а при 120 МПа – 0,44–0,65.

Кроме того, было установлено, что использование эластичной прокладки между стальным пуансоном и засыпкой порошка позволяет сформировать анизотропную структуру ППМ: при расстоянии от внешней поверхности на сопоставимую со средним размером частиц порошка глубину пористость спрессованного с использованием эластичной прокладки между стальным пуансоном и засыпкой порошка образца ППМ изменяется с 0,80–0,88 до 0,4–0,5, а средние размеры пор с 600–700 до 100–200 мкм, тогда как для образца, полученного традиционной технологией прессования, эти характеристики поровой структуры изменяются совсем незначительно – с 0,5–0,6 до 0,4–0,5 и с 200 до 100–120 мкм соответственно.

Благодарность

Автор благодарит за участие в наших исследованиях в разные годы, предоставление отдельных результатов и их обсуждение коллег и сотрудников НИЛ № 25 ГНУ «Институт порошковой металлургии» Л. П. Пилиневича, М. В. Тумиловича, С. А. Беденко, А. М. Тарайковича, Г. А. Шеко и А. И. Шелухину.

На підставі аналізу літературних джерел і власних результатів досліджень визначено й рекомендовано методи регулювання параметрів пористої структури спечених пористих матеріалів із губчастих порошків титану: формування шихти з використанням пороутворювача, який вивітряється при спіканні; використання шихти з суміші сферичних і губчастих частинок; формування з прикладанням тиску до насипки порошку через еластичну оболонку або облицювання пуансона.

Для регулювання параметрів мікро- і макроструктур рекомендовано хімічну або же електрехімічну обробку спечених зразків та виробів, які дозволяють збільшити товщину оксидного шару на поверхнях пор і модифікувати текстуру цього шару аж до нанорозмірного рівня.

Ключові слова: губчастий порошок, титан, порова структура, спечений пористий матеріал, пороутворювач, електрохімічна модифікація.

Based on the analysis of literature and own research results, methods for the control parameters of porous structure of the sintered porous material from the sponge titanium powder identified and recommended: molding charge by using volatilizing blowing agent under sintering; the use of the charge from the mixture of spherical and spongy particles; molding by applying pressure to the powder application phase through elastic envelope or trim of the punch.

To control the micro- and macrostructures parameters, the chemical or electrochemical machining of sintered samples and products which allow increasing the thickness of an oxide layer on the surfaces of pores, as well as modifying the texture of this layer up to a nanoscale level has been recommended.

Keywords: sponge powder, titanium, porous structure, sintered porous material, pore former, electrochemical modification.

1. *Kushibe A.* Antibacterial and Deodorizing Performances of a Photocatalytic Titanium Alloy / A. Kushibe, T. Ogawa, T. Hasegawa et al. // *Titanium Material of the XXI Century: booklet of the abstracts of 9th World Conference on Titanium (Saint-Petersburg (Russia), June 7–11, 1999).* – Saint-Petersburg, 1999. – P. 4–5.
2. *Wagner V.* Nanobiotechnologie II: Anwendungen in der Medizin und Pharmazie / V. Wagner, D. Wechsler // *Technologieanalyse.* Herausgeber: Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH. – Düsseldorf, 2004. – S. 194–196.
3. *Савич В. В.* Разработка технологии изготовления и конструкции бесцементного тотального эндопротеза тазобедренного сустава системы SLPS (Self Locking Porous System) // *IOP'97. – I Symposium «Inżynieria Ortopedyczna i Protetyczna» (Białystok (Poland), 23–24 czerwca 1997).* – Białystok, 1997. – S. 515–525.
4. *Ilyuschenko A. F.* Porous and Nonporous Titanium for Surgical Implants of Various Applications / A. F. Ilyuschenko, V. V. Savich // *Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (Granada (Spain), October 18–22, 1998).* – Granada, 1998. – Vol. 5. – P. 352–354.
5. *Артюшкевич А. С.* Морфологические особенности заживления кости при использовании пористых титановых имплантатов в эксперименте / А. С. Артюшкевич, И. А. Швед, Е. В. Мишустина и др. // *Современная стоматология.* – 2002. – № 2. – С. 43–45.
6. *Савич В. В.* Современные материалы хирургических имплантатов и инструментов / В. В. Савич, М. Г. Киселев, А. И. Воронович // Минск: Технопринт, 2003. – 119 с.
7. *Pilinevich L. P.* Implants of Sponge Titanium Powder with Anisotropic Porous Structure to Cure Defects of Cervical and Thoracic Vertebrae Bodies / L. P. Pilinevich, V. V. Savich, M. V. Tumilovich et al. // *Proceedings of Powder Metallurgy Congress & Exhibition (Valencia (Spain), October 20–23, 2003).* – Valencia, 2003. – Vol. 2. – P. 415–421.
8. *Savich V. V.* Powder Metallurgy Technology in Production of Medical Implants. Why? // *Proceedings of European Powder Metallurgy Congress & Exhibition (Prague (Czech Republic), October 2–5, 2005).* – Prague, 2005. – Vol. 1. – P. 537–543.
9. *Савич В. В.* Влияние морфологии поверхности частиц порошка титана на остеоинтеграцию образцов пористых имплантатов из них // *Пористые проницаемые материалы. Технологии и оборудование на их основе: материалы докладов международного симпозиума (21–22 октября 2008 г., Минск).* – Минск: Институт порошковой металлургии Государственного научно-производственного объединения порошковой металлургии (ИПМ ГНПО ПМ) НАН Беларуси, 2008. – С. 345–360.
10. *Савич В. В.* Пористые материалы из губчатого порошка титана – технология, свойства, применение // *Труды международной научно-технической конференции «Научные идеи С. Т. Кишкина и современное материаловедение» (Москва, 25–26 апреля 2006 г.).* – М.: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ), 2006. – С. 323–329.
11. *Савич В. В.* Влияние морфологии поверхности частиц порошка титана на свойства пористых материалов из них / *Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка.* – Ч. 2 // *Материалы Международного симпозиума в рамках 12-й межд. выставки «Порошковая металлургия–2009» (Минск, 25–27 марта 2009 г.).* – Минск: ИПМ ГНПО ПМ НАН Беларуси, 2009. – С. 248–259.

12. *Savich V. V.* Porous Materials from Sponge and Spherical Titan Powders: production technologies and main properties // Proceedings of European Powder Metallurgy Congress & Exhibition (Copenhagen (Denmark), october 12–14, 2009). – Copenhagen, 2009. – Vol. 2. – P. 281–286.
13. *Кубашевский О.* Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Металлургия, 1965. – 428 с.
14. *Vaquila I.* Chemical Reactions at Surfaces: titanium oxidation / I. Vaquila, L. Vergara, M. Passeggi et al. // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 122, No. 1. – P. 67–71.
15. *Савич В. В.* Технологии оксидирования поверхности образцов титана и титановых сплавов / Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка. – Ч. 1 // Материалы Международного симпозиума в рамках 12-й межд. выставки «Порошковая металлургия–2009» (Минск, 25–27 марта 2009 г.). – Минск: ИПМ ГНПО ПМ НАН Беларуси, 2009. – С. 98–121.
16. *Савич В. В.* Микро- и наноструктура поверхности губчатых частиц порошка титана и ее влияние на свойства пористых материалов из них / В. В. Савич, А. И. Бобровская, А. М. Тарайкович, С. А. Беденко // Труды Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» – НФМ 12 (Санкт-Петербург, 2012). – СПб: Изд-во Политехнического университета, 2012. – С. 523–529.
17. *Savich V. V.* Porosity Anisotropy of Sintered Sample Obtained by Pressure Moulding of Sponge Titanium Powder with Steel Punch with Elastic Lining / V. V. Savich, A. I. Sheluhina // Proceedings of European Powder Metallurgy Congress & Exhibition (Gothenburg (Sweden), september 5–18, 2013). – Gothenburg, 2013. – Vol. 3. – P. 277–282.
18. *Savich V. V.* Formation of Anisotropic Structure of Porous Vertebral Implants by Compacting Spongy Titanium Powder through the Elastic Punch Facing / V. V. Savich, A. I. Sheluhina, G. A. Sheko et al. [Эл. ресурс. Режим доступа: <http://pm2014.epma.com/new-materials-and-applications-2/biomaterials-18>] // Proceedings of European Powder Metallurgy Congress & Exhibition (Salzburg (Austria), september 21–24, 2014). – Salzburg (Austria), 2014 [Эл. ресурс. Режим доступа: <http://pm2014.epma.com/new-materials-and-applications-2/biomaterials-18>].
19. *Савич В. В.* Способ определения распределения пористости и размеров пор по сечению пористых порошковых материалов: заявка 20131540 (2013.01), Республика Беларусь. – МПК 7 G01N 15/08; G01N 15/14; G01N 33/20 / В. В. Савич, А. И. Шелухина, С. А. Беденко, А. М. Тарайкович, В. Т. Минченя // Заявка № 20131540 (2013.01), Республика Беларусь; МПК 7 G01N 15/08; G01N 15/14; G01N 33/20. – Опубл. 19.12.2013.