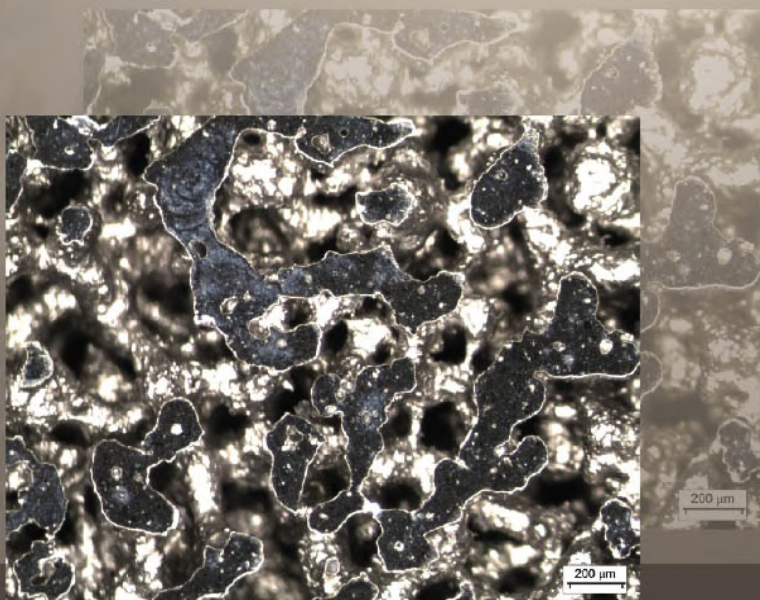


ОСОБЕННОСТИ ПОРИСТОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС

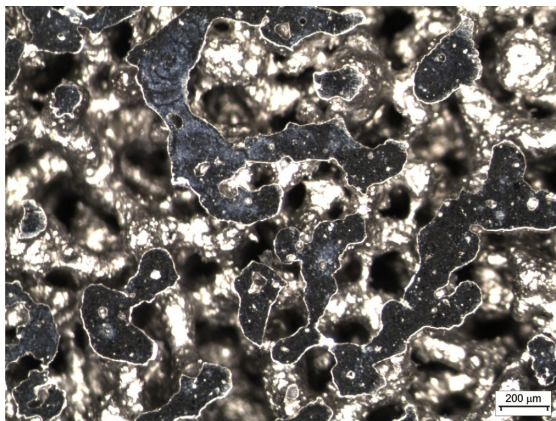
**Структура,
коррозионная стойкость,
биосовместимость**



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Особенности пористого никелида титана, полученного методом СВС

Структура, коррозионная стойкость,
биосовместимость



Томск
Издательство Томского государственного университета
2020



УДК 538.911

ББК 34.2:5

О72

Авторы:

Ю.Ф. Ясенчук, Е.С. Марченко, С.В. Гюнтер, Г.А. Байгонакова, О.В. Кокорев,
В.Э. Гюнтер, Т.Л. Чекалкин, А.В. Обросов, А.А. Радкевич, Е.Б. Топольницкий,
А.А. Клопотов, К.М. Дубовиков, А.А. Шишелова, В.Н. Ходоренко

О72 Особенности пористого никелида титана, полученного
методом СВС. Структура, коррозионная стойкость,
биосовместимость. – Томск : Издательство Томского
государственного университета, 2020. – 114 с.

ISBN 978-5-94621-953-2

В книге представлены новые экспериментальные результаты исследований структуры, свойств пористых сплавов никелида титана, получаемых методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Показано, что особенности вязкоупругого поведения, высокая выносливость и высокая коррозионная стойкость позволяют использовать эти сплавы в качестве остеопластического материала в экспериментальной медицине и клинической практике. Рассмотрены некоторые преимущества коррозионного поведения пористых сплавов, полученных методом СВС, обусловленные металлургией и особенностями структуры сплавов.

Для студентов, ученых и инженеров, изучающих вопросы материаловедения никелида титана и медикобиологические аспекты применения пористых металлических имплантатов.

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, профессор *Ю.Ф. Иванов*;
д-р мед. наук, профессор *Г.Ц. Дамбаев*

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
(проект № 18-12-00073)*

© Авторы, 2020

ISBN 978-5-94621-953-2

© Томский государственный университет, 2020



ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Получение пористого сплава СВС–TiNi	8
1.1. Особенности режима послойного горения СВС при получении пористых сплавов на основе TiNi	8
1.2. Влияние начальной температуры синтеза на анизотропность пористого каркаса TiNi	17
Литература	25
Глава 2. Структурные элементы поверхности пористого сплава СВС–TiNi	30
2.1. Рентгеноструктурный анализ поверхности	31
2.2. Фазовый и элементный состав поверхностной оболочки	42
2.3. Кристаллические включения	48
2.4. Сферические поверхностные капли	53
2.5. Связь структурных элементов поверхности с размерами пор	56
Литература	63
Глава 3. Особенности газовой коррозии пористого сплава СВС–TiNi	67
3.1. Поляризация поверхности пористого сплава TiNi, полученного методом СВС	68
3.2. Структурные особенности газовой коррозии поверхностных фаз никелида титана	71
3.2.1. Исследование структурно-фазового состава окисленной поверхности монолитного сплава TiNi	72
3.2.2. Исследование структурно-фазового состава окисленной поверхности пористого сплава TiNi, полученного методом СВС	75
3.2.3. Исследование структурно-фазового состава поверхности окисленного пористого сплава TiNi, полученного спеканием	80
Литература	85
Глава 4. Биосовместимость	87
4.1. Результаты испытаний биологической совместимости пористого никелида титана, полученного методом СВС	87
4.2. Цитотоксическая активность образцов из пористого никелида титана с различным средним размером пор со стромальными клетками костного мозга	92
4.3. Экспериментальное и клиническое применение имплантатов из пористого никелида титана	95
4.3.1. Экспериментальная реконструкция грудной стенки собак пористыми имплантатами из сплава СВС–TiNi	95



4.3.2. Реконструкция нижней челюсти комбинированными эндопротезами из никелида титана	99
4.3.3. Замещение обширных дефектов средней зоны лица сверхэластичными эндопротезами из пористого никелида титана	103
4.3.4. Применение сверхэластичных спинальных имплантатов из пористого никелида титана в шейном отделе позвоночника	105
Литература	107
Заключение	109



Введение

Пористые сплавы на основе интерметаллида TiNi, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС–TiNi), используются в качестве имплантационного материала на протяжении 30 лет [1–3], однако продолжают оставаться перспективными биосовместимыми материалами для замещения дефектов костных тканей. Они обладают биосовместимостью, которая подтверждена экспериментальными исследованиями на животных и клинической практикой [4, 5]. Пористые сплавы TiNi реологически подобны костным тканям [1], что гарантирует их биомеханическую совместимость при замещении костных дефектов. Пористая структура обеспечивает сплавам TiNi успешную интеграцию в живые биологические ткани и прочную фиксацию.

Чтобы заявлять о биосовместимости материала, необходимо, чтобы реологическое подобие дополнялось коррозионной стойкостью против агрессивного действия биологических жидкостей. Химический состав и реологические свойства сплавов на основе интерметаллида TiNi широко известны и хорошо изучены [6–8]. Коррозионными исследованиями монокристаллических пластин из сплава TiNi установлено, что их коррозионная стойкость повышается при покрытии поверхности карбидами, нитридами и оксикарбонитридами титана, электрохимическим оксидированием, поверхностной обработкой лазером, электронным или ионным пучком [9–11].

Электрохимическая коррозия сплавов на основе TiNi в кислотах, солях и биологических жидкостях активно изучается чаще всего методами анодной поляризации и микроскопии [12–14]. Изучение фазового состава поверхности сплавов методами XRD, SEM, TEM, EDS позволяет интерпретировать особенности поляризационных зависимостей и судить о причинах коррозионной стойкости или ее отсутствия.



Это особенно актуально для пористых сплавов TiNi, полученных методами порошковой металлургии, в связи с крайней неоднородностью фазового состава их пористых каркасов. Тем не менее пористые сплавы обладают памятью формы и сверхэластичностью [1, 15–17]. Это делает их реологически подобными живым костным тканям.

Фазовый состав сплавов на основе TiNi, полученных индукционной плавкой и порошковой металлургией, имеет значительные отличия. Сплавы TiNi, полученные порошковой металлургией, содержат большое количество технологических примесей и отличаются большой фазовой неоднородностью. Доля фазы TiNi в пористых сплавах значительно меньше, чем в сплавах, полученных плавкой.

Исследованию морфологии, фазового состава и структуры пористых сплавов системы Ti–Ni посвящено много работ, в которых показано, что в этих сплавах практически всегда присутствуют включения интерметаллических оксикарбонитридов $Ti_4Ni_2(O,N,C)$, а также оксидов, карбидов и нитридов титана различной стехиометрии [18–21]. Присутствие их обусловлено сложностью и высокой стоимостью очищения сплавов от примесей внедрения.

С другой стороны, повышения коррозионной стойкости поверхности титановых сплавов достигают термохимическими и электрофизическими методами путем создания карбонитридных покрытий [22–26]. Это важно для имплантатов, которые работают в биологических тканях в коррозионно-активной среде и испытывают большие деформации. Фазовый состав поверхности пористого сплава CBC–TiNi имеет важное значение для коррозионной стойкости имплантата.

Есть основания предполагать, что коррозионная стойкость пористых сплавов CBC–TiNi существенно выше, чем у пористых сплавов на основе TiNi, полученных другими методами порошковой металлургии. В сравнении с методами реакционного спекания сплавов на основе TiNi и спеканием порошка TiNi метод CBC



имеет особенности, которые позволяют создавать пористые сплавы с повышенной коррозионной стойкостью [27–29]. Образовавшиеся в процессе СВС поверхностные слои интерметаллических оксикарбонитридов успешно противостоят коррозионному воздействию хлорсодержащей среды. Однако фазовый состав и структура поверхностных слоев пористых сплавов системы Ti–Ni, полученных методом СВС, исследована недостаточно, поэтому работа в этом направлении остается весьма актуальной.

Биохимические аспекты биосовместимости пористых СВС–TiNi исследованы недостаточно. Результаты косвенных исследований электрохимического поведения пористых сплавов СВС–TiNi в электролитах и биологических жидкостях не позволяют однозначно толковать причины высокой коррозионной стойкости этих сплавов. Причиной такого положения является сложность прямого изучения поверхности пористого сплава. Современные физические и электрохимические методики прямого исследования не позволяют получить доступ к поверхности пористого сплава. Поэтому исследования поверхности пористых сплавов на основе TiNi пока еще носят несистемный характер. Тем не менее проведенные исследования позволяют сделать обоснованные предположения, благодаря каким физико-химическим процессам поверхность пористых сплавов СВС–TiNi приобретает высокую коррозионную стойкость.



Глава 1. Получение пористого сплава СВС–TiNi

1.1. Особенности режима послойного горения СВС при получении пористых сплавов на основе TiNi

Для получения пористых сплавов на основе интерметаллида TiNi методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза используют порошки Ti и Ni. Чаще всего сплав получают в режиме послойного горения, когда синтез проходит в узкой реакционной зоне, которая движется по порошковой заготовке [30–32]. Поэтому способ СВС обладает преимуществами и недостатками, присущими и порошковой металлургии, и зонной плавке. Реакционные процессы в системе Ti–Ni, в результате которых синтезируется интерметаллическая фаза TiNi, изучены в работах, посвященных жидкофазному реакционному спеканию [33], которое имеет сходство и отличия от СВС [34]. При жидкофазном спекании активация системы Ti–Ni достигается за счет смачивания и частичного растворения базовых компонентов Ti и Ni эвтектическим расплавом, который возникает при контактном плавлении частиц реагентов (рис. 1.1). При этом спекание следует делить на два этапа. Первый этап заканчивается после формирования интерметаллических фаз в результате твердофазной реакционной диффузии. Второй этап начинается плавлением эвтектоида (Ti_2Ni+Ti) и заканчивается формированием вторичных пор за счет плавления эвтектоида и твердых растворов на основе Ti и Ni [35–38].

Кинетика процесса СВС в режиме теплового взрыва наиболее близка к жидкофазному реакционному спеканию. Именно поэтому в эксперименте реакционное спекание смеси Ti+Ni при быстром нагреве в вакуумной печи часто переходит в режим теплового взрыва. Кинетика СВС и структура пористого продукта реакции полученного в режиме теплового взрыва из порошков титана и никеля разного гранулометрического состава исследованы в [35].



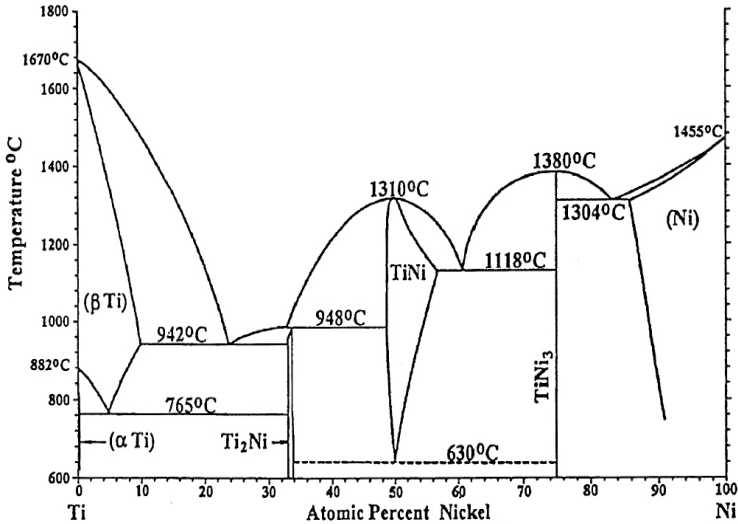


Рис. 1.1. Фазовая диаграмма системы Ti–Ni [1]

За основу исследования взят крупный порошок никеля и мелкий – титана. Недостаточно внимания уделено синтезу с порошками крупного титана и мелкого никеля и средними размерами обоих порошков. Смесь порошков мелкого титана и крупного никеля нагревали до теплового взрыва при температурах 950–1100 °С. Показано, что мелкий титан спекается и превращается в результате реакционной диффузии в фазу Ti₂Ni. Первая порция расплава образуется в температурном интервале 900–950 °С на межфазной границе (Ti-α + Ti₂Ni). Объем эвтектического расплава определяется площадью реакционной поверхности оболочки Ti₂Ni. На границе оболочки TiNi и ядра Ni-γ образуется фаза TiNi₃. Затем при температуре, близкой к 1000 °С она участвует в контактном плавлении фаз (TiNi + TiNi₃). Объем расплава при этом зависит от площади реакционной поверхности никелевого ядра. Показано, что эвтектика (TiNi + TiNi₃) создает меньший объем жидкости, чем

эвтектика ($\text{Ti} + \text{Ti}_2\text{Ni}$). При нагреве смеси из порошков мелкого никеля и крупного титана в результате реакционной диффузии образуется матричная фаза на основе ограниченного твердого раствора $\text{Ni-}\gamma$. На границе матричной фазы с фазой TiNi образуется эвтектика ($\text{TiNi} + \text{TiNi}_3$). На межфазной границе ($\text{Ti-}\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$) с крупным титановым ядром происходит контактное плавление с дальнейшим растворением Ti_2Ni . Показано также, что перитектика ($\text{TiNi} + \text{Ti}_2\text{Ni}$) не образует расплава при нагреве. Этот факт является очень важным. Таким образом, в системе при нагреве до начала теплового взрыва формируются две системы пор за счет плавящихся эвтектик. При этом растекание жидкой фазы и растворение твердых фаз затруднены. В результате экзотермический процесс подавлен и не проходит до конца, оставляя остаточные промежуточные продукты реакционной диффузии. Медленная скорость нагрева приводит к образованию большого объема промежуточных фаз, которые затрудняют прохождение СВС. Наиболее однородный продукт экзотермической реакции с наименьшим количеством остаточных фаз получается при нагреве смеси порошков среднего размера.

В отличие от жидкофазного спекания системы Ni-Ti , при СВС плавящимися компонентами являются: эвтектика ($\text{Ti-}\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$) на начальном этапе реакционного цикла и перитектика ($\text{TiNi} + \text{Ti}_2\text{Ni}$) на конечном этапе. На начальном этапе эвтектическая жидкость образуется путем контактного плавления реагентов порошковой смеси. Далее эвтектическая жидкость растворяет реагенты, значительно ускоряя их взаимодействие. В результате синтезируется новая интерметаллическая фаза TiNi . На конечном этапе синтеза перитектическая жидкость взаимодействует с продуктом синтеза – интерметаллическими зёрнами TiNi , которые аналогичны базовому компоненту при жидкофазном спекании.

При послойном режиме СВС реакционная зона синтеза интерметаллического соединения TiNi перемещается по порошковой смеси в основном благодаря капиллярному растеканию эвтектиче-



ской жидкости ($\text{Ti} + \text{Ti}_2\text{Ni}$), которая осуществляет тепломассоперенос [39–42]. Расплав образуется при контактном плавлении и растворении порошковых реагентов титана и никеля.

При послойном режиме СВС в реакционной зоне реализуется следующая цепь процессов:

- зарождение эвтектической жидкости ($\text{Ti} + \text{Ti}_2\text{Ni}$) в точках контакта частиц титана и никеля;
- растворение порошковых реагентов в эвтектической жидкости, которое увеличивает объем жидкости и приводит к дальнейшему растеканию расплава по реагентам;
- экзотермическая гетерогенная реакция между растворенными реагентами на границе расплава и твердых реагентов и кристаллизация в жидкости интерметаллидов Ti_2Ni , TiNi , TiNi_3 ;
- реакционная диффузия атомов никеля в твердые частицы титана и атомов титана в твердые частицы никеля, сопровождающаяся образованием интерметаллидов;
- эвтектическая жидкость участвует в процессе диссоциации примесей;
- перитектическая жидкость участвует в процессах синтеза поверхностных слоев оксикарбонитридных фаз и селективной кристаллизации сложных оксидов, в том числе шпинелей и силикатов.

После завершения экзотермической реакции синтеза TiNi на формирование структуры сплава большое влияние оказывает перитектическая реакция кристаллизации ($\text{Ж} + \text{TiNi} = \text{Ti}_2\text{Ni} + \text{TiNi}$), которая протекает на границе зерен TiNi . В ходе перитектической кристаллизации зерно TiNi приобретает окончательный химический состав и структуру, так же как и при реакционном жидкофазном спекании.

Обычно при создании моделей СВС, рассматривая вопросы кинетики реакции, не учитывают влияние газов [39–41, 43, 44]. Считается, что макрокинетика реакции безгазового синтеза системы Ti-Ni мало зависит от реакционных газов. Состав и структура реальных продуктов СВС зависят от большого количества факторов, влияние которых в полной мере существующие модели учесть не



в силах. Но влияние реакционных газов на химическую однородность, фазовый состав и структуру синтезированного сплава игнорировать невозможно.

Важным отличием СВС от жидкофазного спекания TiNi-сплавов является выход шлаков на поверхность пористого каркаса в виде включений и пленок. В пористых сплавах СВС–TiNi, как и в обычных отливках, шлаковые включения содержат сложные оксиды примесей: Si, Ca, Fe, Al, Mg, S, Na, Zn, P, в том числе силикаты и шпинели [45–47]. Примеси в сплавах СВС–TiNi могут иметь температуру кристаллизации как выше температуры плавления легкоплавкой фазы Ti_2Ni , так и ниже [48]. Тугоплавкие переохлажденные соединения кристаллизуются в межзеренном расплаве одновременно с образованием зерна TiNi. Легкоплавкие шлаки, как правило, остаются внутри зерен.

Шлаки остаются интегрированными в перитектический расплав, который заполняет межзеренное пространство и покрывает открытую поверхность зерен, образующих поверхность пор. При затвердевании обычных сплошных отливок в литейных формах шлаки в ходе избирательной кристаллизации оттесняются в центр отливки и усадочную раковину.

В пористом сплаве СВС–TiNi примеси вытесняются на поверхность зерен, часть которых образуют поверхность пор. Частичное удаление шлаков возможно только ценой большой потери металла путем стравливания поверхности пор. Поэтому примеси чаще остаются составной частью пористого сплава. Особенность кристаллизации расплава никелида титана состоит в том, что кислород и азот переходят в твердый раствор. Азот образует Ti–N или нитриды с Cr и Ni.

Существующие модели горения относят СВС системы Ni–Ti к безгазовым моделям с плавящимся компонентом [34]. Эти модели не учитывают долю газов в тепломассопереносе, так как в этой системе ни реагенты, ни продукты синтеза не вступают в экзотермическое взаимодействие с газами, как в системах фильтрацион-



ного горения [49]. Однако при СВС пористых сплавов TiNi реакционные газы оказывают заметное влияние на кондуктивно-конвективный механизм теплопередачи, на кинетику реакции синтеза, на макроструктуру и фазовый состав пористого сплава.

Чтобы показать проявление тепловых зон волны синтеза в структуре синтезированного пористого TiNi-сплава, был получен образец в режиме пульсирующего послойного горения (рис. 1.2, *a*). Распределение тепла в волне синтеза показано на рис. 1.2, *b*.

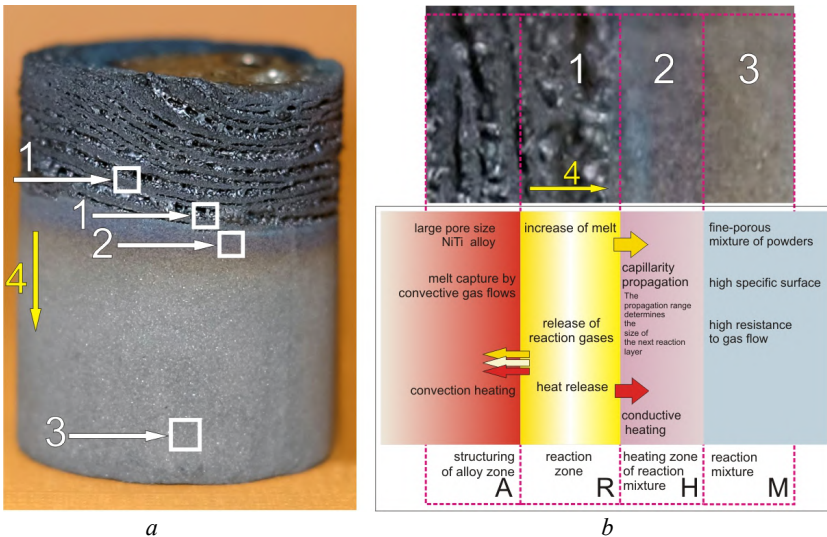


Рис. 1.2. Расположение зон СВС на примере пористого образца TiNi с остановленным фронтом реакции: *a* – пористый образец после остановки СВС;

1 – одиночный слой пористого TiNi-сплава, соответствующий реакционному слою; 2 – участок порошковой смеси прогретой, но не вступившей в реакцию; 3 – прессованная реакционная смесь, которая не участвовала в СВС; 4 – направление движения фронта реакции синтеза; *b* – схема тепломассопереноса из зоны реакции: А – зона структурирования пористого TiNi-сплава; R – зона реакции;

Н – зона прогрева реакционной смеси; М – холодная реакционная смесь; стрелками показано направление переноса: желтой – расплава;

белой – реакционных газов; красной – теплоэкзотермической реакции



Фронт реакции синтеза TiNi-сплава распространялся в послойном пульсирующем режиме в направлении, указанном стрелкой 4. Реакция самопроизвольно остановилась в верхней части образца из-за недостатка тепла для поддержания режима распространения.

Нагрев образца внешним нагревателем до температуры 250 °C оказался недостаточным для поддержания и распространения экзотермической реакции. Слишком быстрый отток тепла из зоны 2 в зону 3 и недостаток аддитивного тепла от нагревателя и от экзотермической реакции привели к остановке фронта реакции и прекращению реакции синтеза.

Основные зоны распределения тепла при СВС пористого образца показаны на рис. 1.2, *b*: R – зона экзотермической реакции; Н – зона прогрева реакционной смеси; М – зона холодной реакционной смеси; А – зона структурирования пористого TiNi-сплава.

Тепло, выделяемое зоной экзотермической реакции, распределяется между зоной прогрева и зоной структурирования, как показано на схеме тепломассопереноса. Основная часть тепла эвтектического расплава переносится из реакционной зоны в зону прогрева путем смачивания и капиллярного растекания по порошковой смеси. Другая часть тепла расплава переносится в виде аэрозоля расплава из реакционной зоны конвективными потоками горячих реакционных газов.

В пульсирующем режиме горения синтезируется пористый сплав с толстыми реакционными слоями, которые разделены большими межслойными пустотами. Такой сплав не пригоден для применения в качестве имплантата, но хорошо демонстрирует структуру реакционного слоя, который формируется при послойном горении. Одиночный слой 1 пористого сплава, полученного послойным горением, наследует размеры, форму и структуру реакционного слоя. Зона прогрева реакционной смеси 2 имеет размеры, сопоставимые с размерами реакционного слоя и отличается в данном примере цветом окисленного порошка от остального массива смеси 3, не вступившего в реакцию.



Реакционные газы истекают из горячей зоны повышенного давления в зону пониженного давления. В зоне структурирования слияние и укрупнение пор уменьшают удельную поверхность пористой среды и снижают ее сопротивление фильтрации газов. Перед фронтом реакции находится мелкопористая порошковая смесь с высокой удельной поверхностью, которая оказывает большее сопротивление газам, чем крупнопористая зона в тылу реакционной зоны. Таким образом, формируется градиент сопротивления газам и задается направление движения реакционных газов из реакционной зоны в зону структурирования.

Тепломассоперенос расплавом в зону прогрева влияет на скорость реакции и учитывается существующими физико-химическими моделями СВС. Тепло газов и расплава, которое переносится в зону структурирования сплава, не влияет на скорость распространения фронта реакции и поэтому не учитывается существующими моделями. Но оно оказывает значительное влияние на формирование фаз в зоне структурирования.

Распространение расплава из зоны реакции в зону прогрева подчиняется закономерностям капиллярной пропитки в сочетании с давлением реакционных газов. Распространение расплава из зоны реакции в зону структурирования в виде аэрозоля вместе с реакционными газами подчиняется закономерностям конвективного тепломассопереноса.

Пульсирующий режим распространения экзотермической реакции устанавливается в результате конкуренции механизмов конвективного и кондуктивного тепломассопереноса из зоны реакции. Конвективный механизм тепломассопереноса реализуется путем выделения газифицирующихся примесей и термокапиллярного переноса расплава. Действие кондуктивного механизма тепломассопереноса через частицы металлического порошка прекращается в результате смачивания частиц порошка эвтектическим расплавом. После смачивания происходит агрегация частиц и образование пустот между смоченной и не смоченной частями.



В реакционной зоне мелкие зерна TiNi формируются на основе мелких частиц титана или осколков крупных, которые вступают в гетерогенную реакцию с эвтектическим расплавом.

Кинетика этого процесса зависит от температуры реакционной зоны, количества расплава, интенсивности теплоотвода, дисперсности реагентов и ряда других факторов. В свою очередь эти кинетические факторы сильно зависят от структурных особенностей реакционной ячейки. Затем на этапе структурирования пористого сплава вокруг пор в зонах перитектической кристаллизации происходит рост зерен TiNi по конкурентному механизму путем поглощения мелких зерен растущими крупными (рис. 1.3).

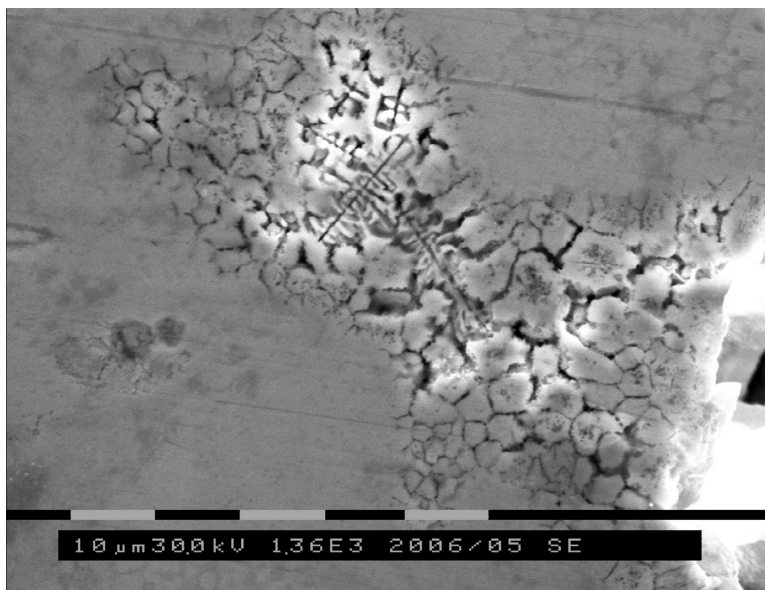


Рис. 1.3. Конкурентный рост зерен в зоне перитектической кристаллизации

При этом все зерна взаимодействуют с межзерненным перитектическим расплавом. Интенсивность этого процесса находится в



зависимости от тепла реакционных газов, которые обогревают поверхность открытых пор, протекая из реакционной зоны в зону структурирования.

1.2. Влияние начальной температуры синтеза на анизотропность пористого каркаса TiNi

Фазовая структура и макроструктура пористых сплавов никелида титана, полученных методом СВС, зависят от ряда факторов: загрязненности порошков Ti и Ni примесями, в том числе окислами; гранулометрического состава порошков; морфологии порошков; плотности сырой порошковой заготовки; разбавления реакционной смеси инертными и легирующими добавками; давления инертных газов в реакторе; кинетики режима синтеза, в том числе начальной температуры синтеза и скорости течения реакционных газов [50–53]. Наибольшее влияние на макро- и микроструктуру сплава оказывают распределение температуры в нагретой пористой заготовке и распределение реакционного тепла между зонами прогрева, синтеза и структурирования. При прочих равных условиях тепловые факторы полностью определяют, какой из кинетических режимов реакции синтеза будет реализован: послойный пульсирующий либо постоянный.

Сплав с однородным пористым каркасом получали и при послойном режиме с широкой и узкой зоной синтеза, при некоторых критических температурах начала синтеза. При высоких температурах нагрева (450–480 °C) в широкой зоне горения образуется пористый сплав с изотропной структурой, а при низких (250–300 °C) в результате пульсирующего режима горения – слоистый пористый сплав с анизотропными свойствами (рис. 1.4).

При этом средний размер пор меняется нелинейно в пределах 50–200 мкм. Здесь мы описываем обобщенную закономерность и не уточняем значения температур, так как они сильно зависят от



таких параметров порошков, как: способ получения, гранулометрический состав, морфология, степень окисленности и могут сильно меняться от партии к партии и даже в процессе хранения.

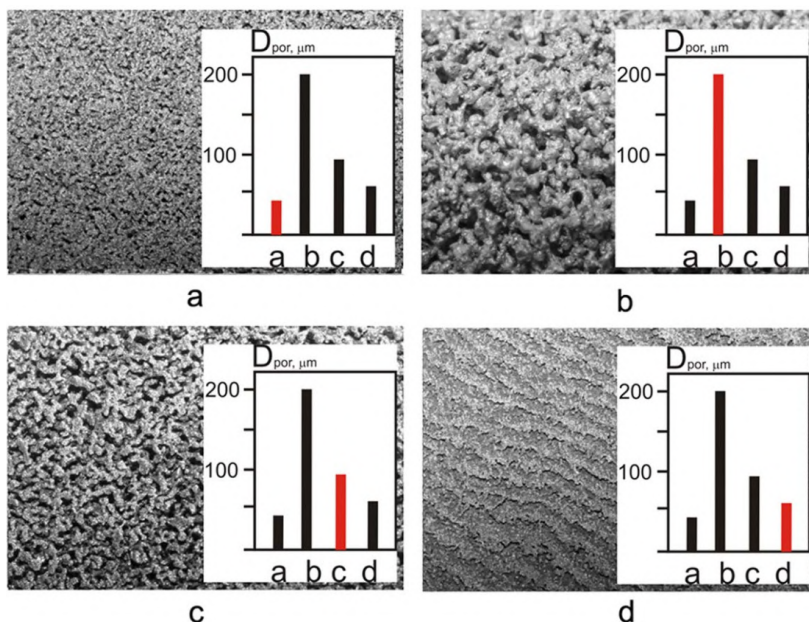


Рис. 1.4. Морфология пористого каркаса никелида титана, полученного при разных режимах послойного синтеза: *a–c* – изотропного; *d* – анизотропного; *a* – с широкой зоной синтеза; *b–d* – с узкой зоной синтеза

Верхняя критическая температура начала синтеза обусловлена резким переходом от узкой к широкой зоне синтеза послойного режима. Для широкой зоны характерно образование однородного изотропного каркаса с минимальными открытыми порами (рис. 1.4, *a*).

Выше критической температуры при горении в широкой зоне синтеза наступает быстрый перегрев зоны структурирования теплом реакционных газов, которые двигаются по пути наименьшего сопротивления из реакционной зоны в зону структурирования. Пе-



регрев реакционной зоны приводит к образованию избыточного расплава, снижению вязкости зоны структурирования и формированию крупных продольных каналов, которые нарушают изотропность пористого каркаса [54–56].

Ниже верхней критической температуры происходит нарушение изотропности пористого каркаса. Благодаря смачиванию расплавом узкой зоны прогрева формируются изолированные узкие реакционные слои, в которых накапливается тепло экзотермической реакции и развиваются диссипативные процессы. Толщина реакционных слоев и разрывов между ними вблизи верхней критической температуры сравнима с размерами пор реакционного слоя. Поэтому, благодаря переносу расплава реакционными газами, возникают перемычки между реакционными слоями, которые заполняют разрывы между реакционными слоями и преодолевают анизотропию пористого каркаса.

Для этого режима характерно повышение температуры в зоне структурирования под действием тепла реакционных газов. При этом поры сливаются и укрупняются и пористый каркас снова приобретает макроскопическую изотропность (см. рис. 1.4, *b*).

Дальнейшее понижение начальной температуры синтеза ведет к сокращению продолжительности фильтрации реакционных газов и процесса укрупнения пор. Средний размер пор каркаса при этом уменьшается (рис. 1.4, *c*).

Дальнейшее снижение начальной температуры синтеза ведет к плавному снижению скорости распространения фронта горения, плавному росту толщины реакционных слоев и разрывов между ними. Приближение к нижней критической температуре приводит к такому увеличению разрывов между слоями, что они превышают размер пор в реакционных слоях. Благодаря этому в соответствии с изменившимся сопротивлением меняется направление движения газов в пористом каркасе. Продольное движение – через пористые слои продукта реакции – меняется на поперечное – между реакционными слоями. Движение газов между реакционными слоями



прекращает возникновение перемычек между ними. Двигаясь между слоями по пути наименьшего сопротивления, горячие реакционные газы усиливают расслоение и анизотропию пористого каркаса (см. рис. 1.4, *d*).

Смена режимов послойного горения постоянный в широкой зоне – постоянный в узкой зоне – пульсирующий в узкой зоне усиливает анизотропию пористого каркаса и меняет его фазовую структуру. Рост анизотропии пористого каркаса хорошо заметен при визуальном исследовании. Изменения фазовой структуры заметны только при рентгеноструктурных исследованиях, световой микроскопии, SEM, ТЕМ с применением сложной пробоподготовки. Поэтому влияние начальной температуры синтеза на фазовый состав поверхности СВС–TiNi все еще изучено недостаточно.

Отдельные слои пористого сплава СВС–TiNi, полученного в пульсирующем режиме, могут существенно менять толщину, но сохраняют характерный признак – различие микрорельефа и количества неметаллических включений на фронтальной и тыльной сторонах. Тыльная сторона имеет более крупный рельеф и на ней всегда присутствуют многочисленные шлаковые включения размером 1–10 мкм (рис. 1.5).

Путем EDS тыльной и фронтальной сторон реакционного слоя установлено, что элементный состав основной фазы (рис. 1.5, *b, f*) близок к стехиометрии интерметаллида TiNi. Обнаружено, что на тыльной поверхности реакционного слоя в состав неметаллических включений входят: Al, Mg, Na, Ca, K, Cl, Si. Очевидно, что эти включения являются многокомпонентными шлаковыми образованиями на основе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с примесями хлоридов Na, K и S.

Градиентное распределение включений является следствием градиентного распределения аддитивной температуры по толщине реакционного слоя. С повышением температуры уменьшается вязкость жидкой составляющей слоя и шлаковые включения перемещаются в менее вязкую тыльную часть слоя. Фронт реакционного слоя отдает тепло в зону прогрева кондуктивно-конвективным пе-



реносом, а тыльная сторона получает дополнительное тепло в результате конвективного теплопереноса реакционными газами и излучением от предыдущего реакционного слоя. Поскольку при пульсирующем режиме теплоперенос газами происходит между реакционными слоями, он существенно увеличивает температурный градиент и градиентное распределение включений в реакционном слое.

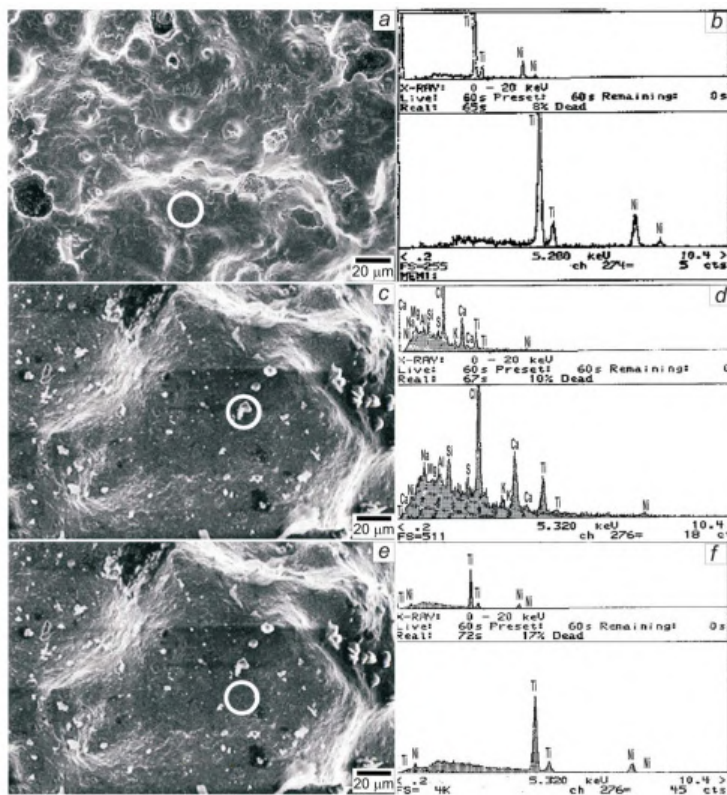


Рис. 1.5. Рельеф и элементный состав поверхности реакционного слоя CBC–TiNi. SEM реакционного слоя: *a* – фронтальная сторона, включения отсутствуют; *c*, *e* – тыльная сторона, присутствуют многочисленные включения. Спектральный состав: *b*, *f* – основной поверхности реакционного слоя; *d* – включения на тыльной поверхности слоя

В результате исследования методом SEM образцов CBC–TiNi, полученных при объемном горении и при постоянном режиме послойного горения, обнаружено, что образцы не имеют реакционных слоев, а неметаллические включения в них распределены равномерно по всей поверхности. Методом EDS исследованы плоские сечения и поверхности гранул пористого каркаса (рис. 1.6).

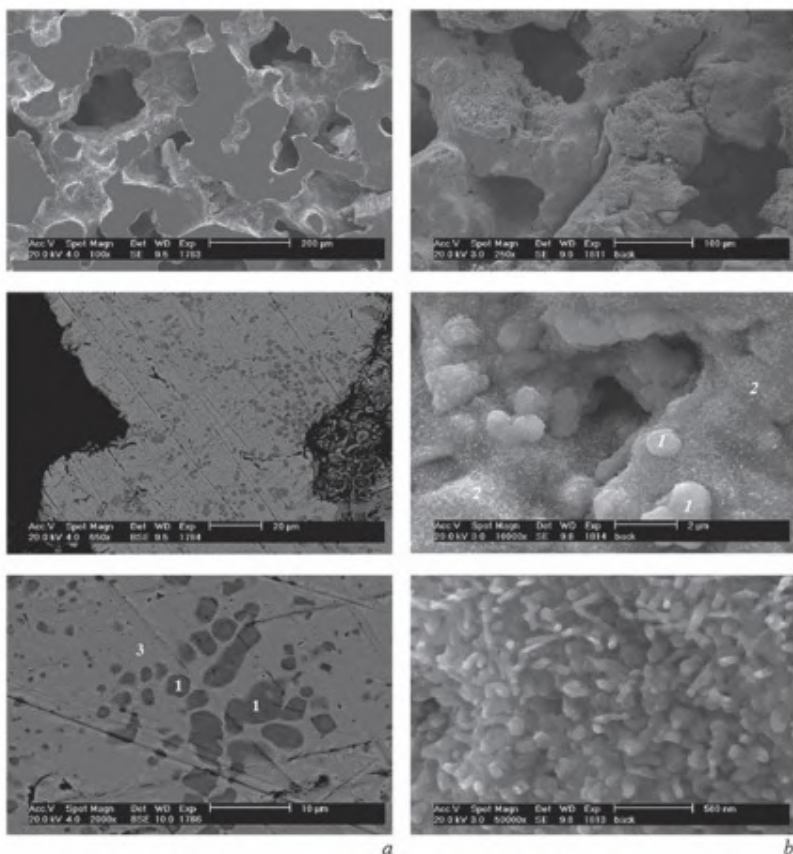


Рис. 1.6. SEM CBC–TiNi: *a* – поперечное сечение гранулы;
b – поверхность гранулы



Полученные результаты элементного состава матрицы и поверхности образцов СВС–TiNi показаны в табл. 1.1

Таблица 1.1

Химический состав поверхностных фаз, ат. %

	Ti	Ni	O	Si	S
Phase 1	39.9 ÷ 42.5	7 ÷ 9.4	46.7 ÷ 51.8	~1	~0.001
Phase 2	60.6 ÷ 65.4	19.8 ÷ 22.5	9.1 ÷ 16.3	0.7 ÷ 1.4	1.8 ÷ 2.4
Phase 3	53.8 ÷ 55.7	46,2,8 ÷ 44.3	—	—	—

Установлено, что фаза 1 распределена в объеме матричной фазы TiNi равномерно в виде скоплений одиночных или сросшихся включений, частично выходящих на поверхность. Состав выделений фазы 1 соответствует стехиометрии интерметаллического соединения Ti_2Ni . Стехиометрия поверхностной фазы 2 предположительно соответствует комплексу $Ti_4Ni_2O-SiO_2$ с примесями серы. Игольчатая призматическая форма кристаллов фазы 2, преимущественная ориентация нормально к подложке и размер 50×250 нм свидетельствуют об эпитаксильном росте нанокристаллов из газовой фазы [57–61]. Вероятно, поверхностные нанокристаллы образованы на этапе охлаждения и структурирования СВС–TiNi в результате конденсации из реакционных газов, кремния и серы.

Состав матричной фазы 3 соответствует обогащенным никелем стареющим сплавам никелида титана.

Сравнение микрофотографий и результатов EDS анализа показало, что распределение шлаковых выделений по поверхности при пульсирующем и постоянном режиме синтеза существенно различаются. При пульсирующем режиме распределение выделений обусловлено градиентом температуры в реакционном слое. При постоянном режиме синтеза такого влияния не обнаружено. Вероятно, следы этого влияния исчезают в процессе структурирования сплава.



При структурировании сплава после прохождения фронта реакции идут процессы слияния зерен и пор, которые уменьшают удельную поверхность пористого каркаса. В процессе сокращения поверхности благодаря капиллярному эффекту заполняются перемычками расплава разрывы между фронтальной и тыльной сторонами реакционных слоев. Поверхностный массоперенос захватывает поверхностные шлаковые включения и повышает однородность их распределения. Данное исследование показало, что размеры, элементный состав и структура шлаковых включений разнообразны и недостаточно исследованы.

Таким образом, процесс СВС пористого никелида титана имеет ряд особенностей, отличающих его от индукционной плавки и реакционного жидкофазного спекания.

1. При реакционном жидкофазном спекании процесс синтеза медленно протекает по всему объему одновременно и может переходить в режим теплового взрыва. Спекание активируется небольшим количеством расплава, который появляется на контактных участках реагентов. СВС в режиме теплового взрыва проходит также, но с большей скоростью. При СВС реакционные процессы происходят так же быстро, как и при плавке, но сосредоточены в узкой реакционной зоне, которая перемещается по пористому слитку с некоторой скоростью. При выплавке сплава и СВС диссоциация и синтез происходят после растворения твердых реагентов в расплаве. Диссоциации и рекомбинации примесей при спекании не происходит. Они остаются равномерно распределены по всему объему пористого сплава.

2. При реакционном сверхсолидусном спекании пористого сплава количество жидкой фазы ограничено, она играет роль только активатора спекания. При СВС жидкая фаза является агентом тепломассопереноса самораспространяющейся реакции синтеза. Количество расплава при СВС больше, чем при спекании, но несравнимо меньше, чем при индукционной плавке.

3. Роль легкоплавкой фазы в системе Ti-Ni выполняют эвтектическая и перитектическая жидкости. Эвтектическая жидкость



выполняет функцию растворителя реагентов и примесей. В ней формируется первичная фаза TiNi. Перитектическая жидкость участвует в перекристаллизации фазы TiNi и минеральных фаз.

4. Зона ликвации монолитной отливки содержит основную массу шлаковых выделений и удаляется. При порошковой металлургии все примеси остаются в пористом сплаве. Движение расплавленной реакционной зоны при СВС, которого нет при жидкофазном спекании, вызывает ликвацию примесей, формирование шлаковых включений и сосредоточение их вблизи поверхности пор в зонах перитектической кристаллизации. При реакционном спекании примеси распределены в объеме пористого сплава более равномерно.

5. При пульсирующем режиме горения состав шлаков на поверхности пористого сплава значительно разнообразнее, а фаза TiNi содержит заметно меньше растворенных примесей, чем при постоянном.

6. Реакционные газы оказывают тепловое воздействие на поверхность пористого сплава при фильтрации из зоны синтеза в зону структурирования. Благодаря этому вблизи поверхности формируются зоны ликвации и перитектической кристаллизации в виде двухфазного зернистого слоя.

7. При взаимодействии с реакционными газами поверхность перитектического расплава модифицируется. В результате образуется ультратонкая нанокристаллическая поверхностная пленка. Это происходит благодаря склонности интерметаллида Ti_2Ni к насыщению примесями внедрения и аморфизации.

Литература

1. Gunther V., Dambaev G., Sysoliatin P. et al. Delay Law and New Class of Materials and Implants in Medicine. Northampton, UK : STT, 2000.
2. Bansiddhi A., Sargeant T., Stupp S., Dunand D. Porous NiTi for bone implants: A review // Acta Biomater. 2008. № 4. P. 773–782.
3. Yuan B., Zhu M., Chung C.Y. Biomedical porous shape memory alloys for hard-tissue replacement materials // Materials. 2018. № 11. P. 1716.



4. Yasenchuk Y., Marchenko E., Gunther V. Biocompatibility and clinical application of porous tiny alloys made by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) // *Materials*. 2019. № 12. P. 2405.
5. Munroe N., Pulletikurthi C., Haider W. Enhanced biocompatibility of porous Nitinol // *J. Mater. Eng. Perform.* 2009. № 18. P. 765–767.
6. Chotard-Ghodsni R., Verdier C. Rheology of living materials. Birkhäuser Boston, 2007.
7. Niinomi M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2008. Vol. 1, № 1. P. 30–42.
8. Munroe N., Pulletikurthi C., Haider W. Enhanced biocompatibility of porous Nitinol // *J. Mater. Eng. Perform.* 2009. № 18. P. 765–767.
9. Czarnowska E., Sowińska A., Borowski T., Oleksiak J., Kamiński J., Tarnowski M., Wierzchoń T., Lełątko J. Structure and properties of nitrided surface layer produced on NiTi shape memory alloy by low temperature plasma nitriding // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 334. P. 24–31.
10. Liu X., Chu P.K., Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications // *Mat. Sci. Eng R.* 2004. Vol. 47. P. 49–121.
11. Tan L., Crone W.C. Surface characterization of NiTi modified by plasma source ion implantation // *Acta Mater.* 2002. Vol. 50, № 18. P. 4449–4460.
12. Li Y.H., Rao G.B., Rong L.J., Li Y.Y., Ke W. Effect of pores on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid // *Materials Science and Engineering A*. 2003. Vol. 363. P. 356–359.
13. Carroll W.M., Kelly M.J. Corrosion behavior of nitinol wires in body fluid environments // *Journal of Biomedical Materials Research*. 2003. Vol. 67A, № 4. P. 1123–1130.
14. Ryhanen J., Niemi E., Serlo W., Niemel E., Sandvik P., Pernu H., Salo H.T. Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures // *J. BioMed Mater. Res.* 1998. Vol. 35. P. 451–457.
15. Lu X., Wang C., Li G., Liu Y., Zhu X., Tu S. The mechanical behavior and martensitic transformation of porous NiTi alloys based on geometrical reconstruction // *Int. J. Appl. Mech.* 2017. Vol. 9. P. 1–15.
16. Chung J.C.Y., Chu L., Wang S.D. Porous TiNi shape memory alloy with high strength fabricated by self-propagating high-temperature synthesis // *Materials Letters*. 2004. Vol. 58, № 11. P. 1683–1686.
17. Yamauchi K., Ohkata I., Tsuchiya K., Miyazaki S. Shape Memory and Superelastic Alloys. 1st ed. Woodhead Publishing, 2011.
18. Aihara H., Zider J., Fanton G., Duerig T. Combustion synthesis porous nitinol for biomedical applications // *Int. J. Biomater.* 2019. Vol. 2. P. 21–31.
19. Saldan I., Frenzel J., Shekhaha O., Chelmowski R., Birkner A., Wölla Ch. Surface of Ti–Ni alloys after their preparation. 2009. *J. Alloys Compd.* Vol. 470. P. 568–573.



20. Meisner L.L., Markov A.B., Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E., Meisner S.N., Yakovlev E.V., Poletika T.M., Girsova S.L., Semin V.O. // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 302. P. 495–506.
21. Toro A., Zhou F., Wu M.H., Van Geertruyden W., Misiolek W.Z. Characterization of non-metallic inclusions in superelastic NiTi tubes // *J. Mater Eng Perform.* 2009. Vol. 18, № 5–6. P. 448–458.
22. Ju X.X., Dong H. Plasma surface modification of NiTi shape memory alloy // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 1542–1547.
23. Mehta K., Gupta K. *Fabrication and Processing of Shape Memory Alloys.* Cham : Springer, 2018.
24. Liu X., Chu P.K., Ding S. Surface modification of titanium plate with anodic oxidation and its application in bone growth // *Mater. Sci. Eng., A.* 2004. Vol. 47. P. 49–121.
25. Sha W., Malinov S. *Titanium Alloys: Modelling of Microstructure, Properties and Applications.* Cambridge, UK : Woodhead Publishing, 2009.
26. Chen H., Kong D. Effect of Laser Remelting Power on Immersion Corrosion of Amorphous Al–Ti–Ni // *Coatings.* 2018. Vol. 8. P. 46.
27. Whitney M., Corbin S.F., Gorbet R.B. Investigation of the influence of Ni powder size on microstructural evolution and the thermal explosion combustion synthesis of NiTi // *Intermetallics.* 2009. Vol. 17. P. 894–906.
28. Artyukhova N.V., Monogenov A.N., Yasenchuk Y.F., Gyunter V.E. // *Russ. J. Non-ferrous Metals.* 2012. Vol. 53, № 1. P. 95–100.
29. Artiukhova N.V., Yasenchuk Y.F., Chekalkin T.L., Gyunter V.E., Kaftaranova M.I., Kang Ji-Hoon, Kim Ji-Soon. Phase transformations in the reaction cell of TiNi-based sintered systems // *Mater. Res. Express.* 2018. Vol. 5. P. 105702.
30. Kaya M., Orhan N., Tosun G. The effect of the combustion channels on the compressive strength of porous TiNi shape memory alloy fabricated by CBC as implant material // *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 2010. № 14. P. 21–25.
31. Tay B.Y., Goh C.W., Gu Y.W., Lim C.S., Myint M.H. Porous TiNi fabricated by self-propagating high-temperature synthesis of elemental powders // *Journal of materials processing technology.* 2008. № 202. P. 359–364.
32. Tosun G., Kilic M., Ozler L., Tosun N. Characterization of a porous nickel-titanium alloy // *Materials and technology.* 2018. Vol. 52, № 4. P. 435–442.
33. Whitney M., Corbin S.F., Gorbet R.B. Investigation of the influence of Ni powder size on microstructural evolution and the thermal explosion combustion synthesis of TiNi // *Intermetallics.* 2009. Vol. 17, № 11. P. 894–906.
34. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2013.
35. Novak P., Pokorny P., Vojtech V., Knaislová A., Školáková A., Čapek J., Karlík M., Kopeček J. Formation of Ni-Ti intermetallics during reactive sintering at 500–650°C // *Mater. Chem. Phys.* 2015. Vol. 155. P. 113–121.
36. Murray J.L. *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys.* ASR international, 1991.



37. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М. : Машиностроение, 1996–2000.
38. Cluff D.R., Corbin S.F., Gharghour M.A. Investigating the influence of Ti powder purity on phase evolution during NiTi sintering using in-situ neutron diffraction // *Intermetallics*. 2017. Vol. 83. P. 43–54.
39. Bratchikov A.D., Merzhanov A.G., Itin V.I. Self-propagating high-temperature synthesis of titanium nickelide // *Powder Metall. Met. Ceram*. 1980. Vol. 19. P. 5–8.
40. Moore J.J., Yi R.S. Combustion Synthesis of Ni-Ti-X Shape Memory Alloys // *Symposium M – Shape-memory materials and phenomena--fundamental aspects and applications*. 1991. Vol. 246. P. 331.
41. Itin V.I., Bratchikov A.D., Merzhanov A.G., Doronin V.N. Relation between combustion parameters and phase diagram for the systems Ti-Co and Ti-Ni // *Combust Explos Shock Waves*. 1982. Vol. 18. P. 536–539.
42. Li B.Y., Rong L.J., Li Y.Y., Gjunter E. Synthesis of porous Ni–Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure // *Acta Mater*. 2000. Vol. 48. P. 3895–3904.
43. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Y.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis. History, Theory, Technology and Products. Elsevier Inc., 2017.
44. Varma A., Rogachev A., Mukasyan A., Hwang S. Complex behavior of self-propagating reaction waves in heterogeneous media // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1998. Vol. 95. P. 11053–11058.
45. Aliya D., Lampman S. Physical metallurgy concepts in interpretation of microstructures: in ASM handbook metallography and microstructures // *Materials Park, OH: ASM International*. 2004. Vol. 9. P. 44–70.
46. Boyer R, Collings E.W., Welsch G. (ed.) *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. Materials Park, OH: ASM International, 2007.
47. Bramfitt B., Benschoter A. *Metallographer's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels*. Ohio : ASTM International, 2002.
48. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // *Progress in materials science*. 2005. Vol. 50, № 5. P. 511–678.
49. Borovinskaya P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Yu.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. History, Theory, Technology, and Products. 1st ed. Amsterdam : Elsevier, 2017.
50. Zhou D., Gao Y., Lai M. Fabrication of NiTi shape memory alloys with graded porosity to imitate human long-bone structure // *J. Bionic Eng.* 2015. № 12. P. 575–582.
51. Love B. Metallic biomaterials // *Biomaterials*. 2017. Vol. 7. P. 159–183.
52. Bansiddhi A., Sargeant T.D., Stupp S.I., Dunand D.C. Porous NiTi for bone implants: a review // *ActaBiomater*. 2008. Vol. 4. P. 773–782
53. Yasnuchuk Y., Marchenko E., GuntherV., Radkevich A., Kokorev O., Gunther S., Baigonakova G., Hodorenko V., Chekalkin T., Kang J.H., Weiss S., Obrosof A.



Biocompatibility and clinical application of porous TiNi alloys made by self-propagating high-temperature synthesis (CBC) // *Materials*. 2009. Vol. 12. P. 2405.

54. Fredericci C., Zanolto E.D., Ziemath E.C. Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. № 273. P. 64–75.

55. Chen W., Wang P., Chen D., Zhang B., Jiang J., Cheng Y., Yan D. Synthesis of (Ca, Mg)- α -sialon from slag by self-propagating high-temperature synthesis // *J. Mater. Chem.* 2002. № 12. P. 1199–1202.

56. Jung S., Fruehan R.J. Thermodynamics of titanium oxide in ladle slags // *ISI International*. 2001. Vol. 41, № 12. P. 1447–1453.

57. Yang D.W., Park W.I. Epitaxial growth of three-dimensional ZnO and GaN light emitting crystals // *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2018. Vol. 55. P. 108–115.

58. Mokari T., Sztrum C.G., Salant A., Rabani E., Banin U. Formation of asymmetric one-sided metal-tipped semiconductor nanocrystal dots and rods // *Nat. Mater.* 2005. Vol. 4. P. 855–863.

59. Shi W. A general approach to binary and ternary hybrid nanocrystals // *Nano Lett.* 2006. Vol. 6. P. 875–881.

60. Yu H. Dumbbell-like bifunctional Au-Fe₃O₄ nanoparticles // *Nano Lett.* 2005. Vol. 5. P. 379–382.

61. Casavola M. Topologically controlled growth of magnetic-metal-functionalized semiconductor oxide nanorods // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. P. 1386–1395.



Глава 2. Структурные элементы поверхности пористого сплава СВС–TiNi

В параграфе 1.2. было показано влияние начальной температуры синтеза на размер пор синтезированного сплава. Поэтому, исследуя пористый сплав системы Ti–Ni и глядя на размер его пор, можно приблизительно оценить температурный режим его получения.

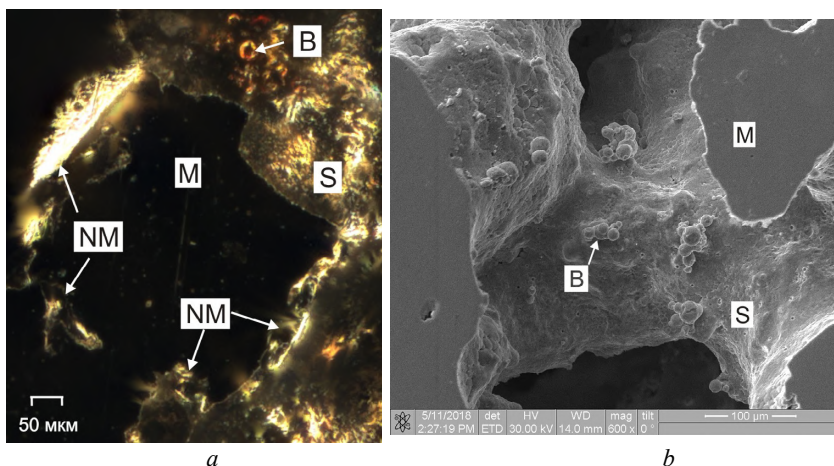


Рис. 2.1. Оптическая и растровая микроскопия поверхности пористого сплава СВС–TiNi: *a* – оптическая микроскопия; *b* – SEM-изображение; NM – неметаллические кристаллы, М – матричная фаза; В – сферические капли; S – непрерывный поверхностный слой

Крупнопористый сплав формируется благодаря более интенсивному, в сравнении с мелкопористым сплавом, тепломассопереносу из реакционной зоны. Следует напомнить, что крупные поры формируются путем слияния мелких пор. Слияние пор является



следствием слияния перемычек пористого каркаса в результате воздействия горячих реакционных газов на поверхность пористого каркаса. При этом укрупняются все структурные элементы пористого сплава: зерна фазы TiNi , межзеренная перитектическая фаза Ti_2Ni , поверхностная зона перитектической кристаллизации, поверхностные слои отложений газового конденсата и поверхностные неметаллические включения.

Методами энергодисперсионного анализа, световой и электронной растровой микроскопии на поверхности открытых пор обнаружены неметаллические фазы трех типов, которые имеют разное происхождение: тонкая оболочка пористого каркаса – S; кристаллические включения – NM; сферические капли – В (см. рис. 2.1).

2.1. Рентгеноструктурный анализ поверхности

Метод GIXRD относится к самым надежным и широко распространенным методам исследования атомной структуры сверхтонких пленок и поверхностных эпитаксиальных слоев. Однако ограниченный доступ к поверхности пор осложняет исследование поверхности пористого каркаса CBC-TiNi стандартными методиками GIXRD и делает дифрактограммы малоинформативными.

GIXRD анализ гранул пористых сплавов, полученных при разных начальных температурах синтеза CBC

Сравнительный рентгеноструктурный анализ поверхностных фаз крупнопористого и мелкопористого каркасов является основным доказательством количественных и качественных изменений фазового состава при укрупнении пористого каркаса.

Для облегчения доступа рентгеновского луча к поверхности пористые образцы были дезинтегрированы на гранулы (рис. 2.2). Мелкие гранулы получали дезинтеграцией сплава с мелкими по-



рами 50–100 мкм, крупные гранулы – дезинтеграций сплава с крупными порами 100–400 мкм.



Рис. 2.2. Крупные и мелкие гранулы CBC–TiNi

Получены дифрактограммы с крупных и мелких гранул CBC–TiNi по стандартной методике GIXRD под углами 0,3 и 1,0° к поверхности (рис. 2.3).

Обнаружено, что структурно-фазовый состав поверхности крупных и мелких гранул отличается. Характерной структурной особенностью поверхностных слоев крупных гранул на глубине около 30 и 100 нм является присутствие рентгеноаморфной и кристаллических фаз $Ti_4Ni_2O(C,N)$ и TiO . Под влиянием примесей O, N, C, Si, Al в зоне структурирования слой перитектического расплава вокруг зерен TiNi покрывается тонкой аморфной пленкой. Затем под тепловым воздействием реакционных газов пленка кри-



сталлизуется, сохраняя остаточную аморфную фазу, и становится аморфно-нанокристаллической.

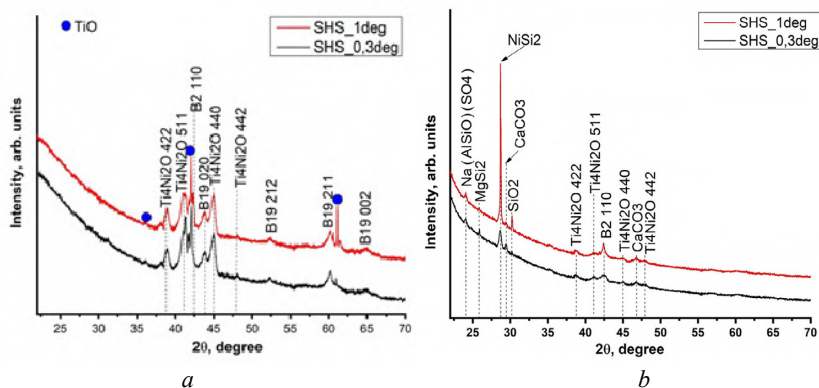


Рис. 2.3. GIXRD спектры, полученные с поверхности крупных (*a*) и мелких (*b*) гранул CBC–TiNi под скользящим углом 0,3° (черная кривая) и 1° (красная кривая)

Степень кристалличности поверхностных слоев уменьшается от поверхности в глубину. Интерметаллическая нанокристаллическая оксикарбонитридная фаза $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$ является основной фазой поверхностных слоев крупных гранул. Кроме того, на дифрактограммах выявлены дифракционные отражения от двух состояний интерметаллической матрицы TiNi(B2, R). Их присутствие объясняется тем, что при дезинтеграции сплава появляются сколы пористого каркаса, свободные от поверхностной оксикарбонитридной оболочки. Обнаружено, что интенсивность рефлексов от матричных фаз на глубине ≈ 30 и 100 нм заметно отличается (рис. 2.3, *a*; табл. 2.1).

Поверхностность мелких гранул отличается от крупных низкой степенью кристалличности, малым содержанием нанокристаллической интерметаллической фазы $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$ и практически отсутствием фаз матрицы TiNi. Отличительной особенностью структурно-фазового состава поверхности мелких гранул является

наличие стекло- и металлокерамических фаз различного состава: NiSi_2 , $\text{NaAlSiO}(\text{SO}_4)$, SiO_2 , MgSi_2 , CaCO_3 (см. рис. 2.3, *b*; табл. 2.2).

Таблица 2.1

**GIXRD данные с поверхности крупных гранул CBC–TiNi,
полученные по стандартной методике съемки**

Скользкий угол, °	Степень кри- сталличности %	Фазы поверхности	Содержа- ние, об. %	Фазы матрицы TiNi	Содержа- ние, об. %
0,3	70	$\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$ TiO Аморфная фаза	44 4 30	B2 B19'	9 13
1	65	$\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$ TiO Аморфная фаза	46 6 35	B2 B19'	5 8

Примечание. Погрешность содержания фаз ± 2 об. %.

Таблица 2.2

**Прецизионные GIXRD данные с поверхности крупных гранул CBC–TiNi,
полученные по стандартной методике съемки**

Скользкий угол, °	Степень кристаллич- ности, %	Фазы поверхности	Содержа- ние, об. %	Фаза мат- рицы TiNi	Содержа- ние, об. %
0,3	25	$\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$ $\text{NaAlSiO}(\text{SO}_4)$ KAlSiO_4 MgSi_2 CaCO_3 Аморфная фаза	5 3 7 Следы Следы 75	B2	5
1	40	$\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$ $\text{NaAlSiO}(\text{SO}_4)$ MgSi_2 CaCO_3 KAlSiO_4 SiO_2 Аморфная фаза	7 3 Следы Следы 15 3 60	B2	8

Примечание. Погрешность содержания фаз ± 2 об. %.



Уширенные малоинтенсивные дифракционные максимумы отражений фазы $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$ на разной глубине поверхности свидетельствуют о малом размере кристаллитов в нанокристаллическом состоянии. В микропористых сплавах влияние реакционных газов минимально, поэтому объемная доля поверхностного оксикарбонитридного слоя $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C}, \text{N})$ значительно ниже.

Использование стандартного метода GIXRD с применением к профилю дифрактограммы метода Ритвелда и фильтров [1] для исследования сверхтонких слоев на поверхности гранул CBC–TiNi оказалось малоинформативным. Первичная обработка сглаживанием и вычитанием фона с малоинтенсивными дифракционными отражениями от фаз с объемным содержанием до 5% привела к потере информации о наличии группы других неметаллических фаз в поверхностном слое. Обработывая дифрактограмму с пониженным фоном, статистически незначительные пики автоматически исключались. Для решения этой проблемы была экспериментально подобрана индивидуальная методика съемки рельефной поверхности при фокусировке по схеме Брэгга–Брентано в геометрии скользящего луча при угле скольжения 1° без вычитания фона и сглаживания рентгенограммы. Рельефная поверхность рассеивала большую часть падающих лучей, поэтому для повышения разрешения структурных рефлексов в дифракционной картине индивидуально выбирали следующие режимы: размер отклоняющей DS и рассеивающей щели SS одинаковый 1° ; ширина приемной щели RS 0,3 мм; шаг угла 0,01, экспозиция 4 с в точке, что увеличило время съемки в 4 раза. Представленные результаты относятся только к поверхностным слоям материала, которые взаимодействуют с рентгеновскими лучами на глубине до 80–100 нм. Полученная дифрактограмма с прецизионным структурным анализом представлена на рис. 2.4.

Повышенная интенсивность фона на начальных углах $2\Theta < 35^\circ$ дифрактограммы, полученной с поверхности гранул в скользящем пучке, почти параллельном поверхности, была обусловлена рент-



геноаморфным рассеянием. Общий высокий уровень фона обусловлен:

1) диффузным рассеянием характеристического рентгеновского излучения на шероховатой поверхности гранул в направлениях, для которых не выполняется условие Вульфа–Брэгга.

2) некогерентным рассеянием характеристического рентгеновского излучения атомами от центра неплоской поверхности образца;

3) рассеянием рентгеновского излучения краями гранул.

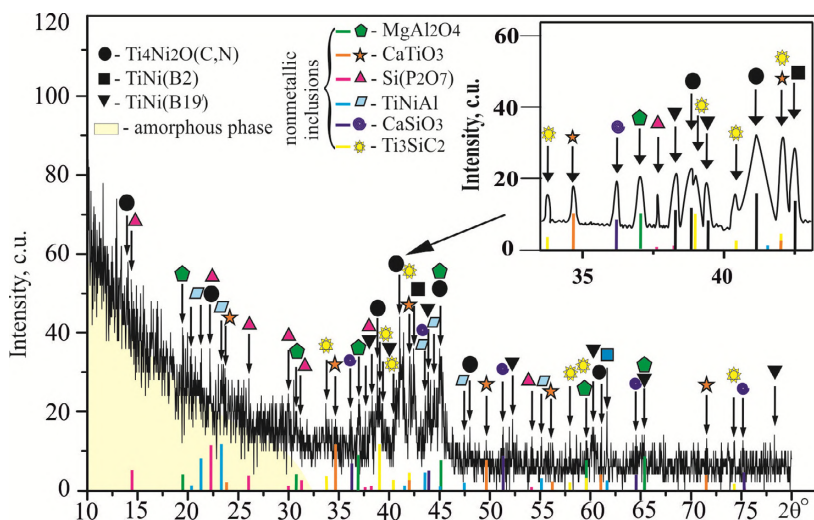


Рис. 2.4. GIXRD спектр, полученный с крупных гранул CBC–TiNi под скользящим углом 1° по индивидуальной методике

Несмотря на высокоинтенсивный уровень фона, на дифрактограмме кроме основной поверхностной аморфно-нанокристаллической интерметаллической фазы $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C},\text{N})$ удалось обнаружить большое количество искомых низкоинтенсивных стекло- и металлокерамических фаз: CaTiO_3 , $\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)$, CaSiO_3 , MgAl_2O_4 , TiNiAl , включая металлокерамическую трехкомпонентную МАХ-фазу карбосилицида титана Ti_3SiC_2 . Известно, что CBC является



одним из основных методов получения слоистых МАХ-фаз, так как макрокинетика гетерогенной послойной химической реакции способствует формированию их структуры [2–4]. Структура наноламината придает МАХ-фазам необычное сочетание химических, физических, электрических свойств, проявляет характеристики, свойственные для металлов и керамик, в том числе квазипластичность [5, 6]. Синтез тройных МАХ-фаз при СВС сложнее, чем синтез двойных соединений [7]. Порошки технической чистоты содержат примеси: О, N, С, Al, Ca, Si, Mg, K, Na, Cl, S, Р, которые термически диссоциируют в зоне реакции и, попадая в виде реакционных газов в зону структурирования, конденсируются на поверхности пористого каркаса в виде различных тройных соединений.

GIXRD анализ шлифов СВС–TiNi сплавов, полученных при разных начальных температурах синтеза

Методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии скользящего под углом 1° луча провели сравнительный анализ фазового состава поверхности шести шлифованных образцов пористых сплавов СВС–TiNi с разным средним размером пор и разной пористостью, полученных при разных начальных температурах синтеза (рис. 2.5).

Анализ дифрактограмм пористых образцов СВС–TiNi показал их качественное подобие (рис. 2.6). Обнаружено некогерентное рассеяние почти параллельного характеристического рентгеновского излучения от кристаллических областей матрицы на плоской шлифованной поверхности образцов и аморфной поверхности пористого каркаса. Аморфное рассеяние в области углов $2\theta = 10\text{--}20^\circ$ сильнее выражено из-за большей удельной поверхности пор в образцах с мелкими порами. В образцах с крупными порами из-за затенения значительной части поверхности пористого каркаса доступ излучения к поверхностным аморфно-нанокристаллическим слоям ограничен. Полуколичественные GIXRD результаты по степени кристалличности поверхности шести образцов СВС–TiNi с разными размерами пор приведены в табл. 2.3.



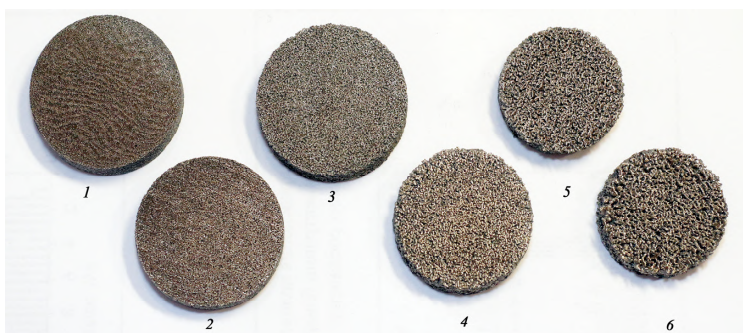


Рис. 2.5. Пористые образцы CBC-TiNi, полученные при разных начальных температурах синтеза: 1 – 300; 2 – 550; 3 – 500; 4 – 450; 5 – 400 и 6 – 350 °C

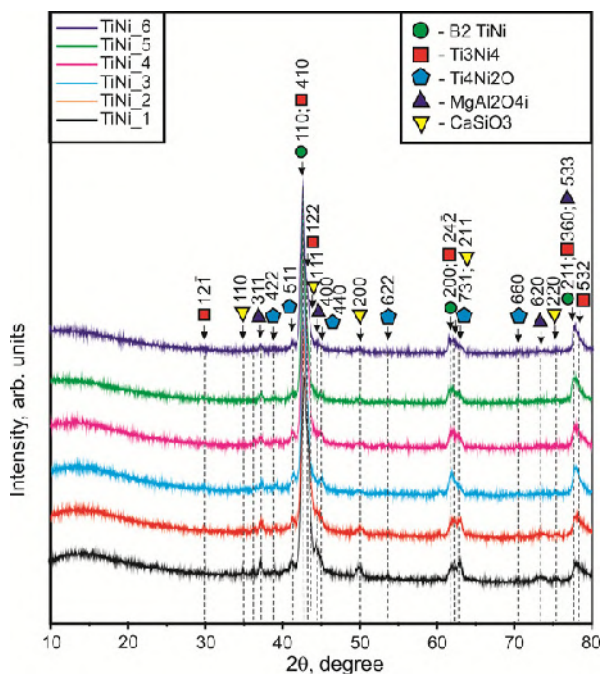


Рис. 2.6. GIXRD спектры, полученные с поверхности плоских образцов пористых сплавов CBC-TiNi, полученных при разных начальных температурах синтеза: 1 – 300; 2 – 550; 3 – 500; 4 – 450; 5 – 400 и 6 – 350 °C.



На дифрактограммах, снятых с поверхности пористых образцов СВС–TiNi с разными средними размерами пор, основными структурными составляющими являются фаза аустенита TiNi(B2) и зернограничная фаза Ti_3Ni_4 . Об этом свидетельствуют высокоинтенсивные дифракционные отражения $(110)_{B2}$ и $(410)_{Ti_3Ni_4}$ в диапазоне углов $2\theta = 41\text{--}44^\circ$. Суммарная объемная доля этих фаз на поверхности шлифов СВС–TiNi не превышает 65 об. %. При детальном анализе профилей фазы TiNi(B2) обнаружено, что снижению размера пор образцов соответствует сдвиг структурных линий (110) , (200) и (211) на 1° в область малых углов. Данный факт указывает на изменение параметра элементарной ячейки ОЦК TiNi(B2) фазы и хорошо согласуется с рассчитанными значениями параметров решетки (табл. 2.3). Уменьшение размера пор соответствует монотонному уменьшению значения параметра решетки a_{B2} от 3,032 до 3,005 Å. Данные результаты согласуются с литературными данными, в которых показано, что фаза аустенита TiNi(B2) может изменять параметры решетки при изменении концентрации в интервале гомогенности [8, 9]. Основная поверхностная фаза Ti_4Ni_2O на дифрактограммах шлифов представлена малоинтенсивными структурными рефлексами (до 6 об. %).

Т а б л и ц а 2.3

**GIXRD данные, полученные на плоских образцах пористого сплава
СВС–TiNi с разной пористостью**

№ образца	Пористость, %	Степень кристалличности, %	Обнаруженные фазы	Содержание, об. %	Параметр решетки, Å
1	71	83	TiNi(B2)	37	$a = 3,0351$
			Ti_3Ni_4	26	$a = 4,085$
			Ti_4Ni_2O	6	—
			$MgAl_2O_4$	8	—
			$CaSiO_3$	6	—
			Аморфная фаза	17	—
2	69	85	TiNi(B2)	37	$a = 3,0296$
			Ti_3Ni_4	30	$a = 4,0845$



№ образца	Пористость, %	Степень кристалличности, %	Обнаруженные фазы	Содержание, об. %	Параметр решетки, Å
			Ti ₄ Ni ₂ O	5	—
			MgAl ₂ O ₄	8	—
			CaSiO ₃	5	—
			Аморфная фаза	15	—
3	67	85	TiNi(B2)	39	a = 3,0196
			Ti ₃ Ni ₄	30	a = 4,0845
			Ti ₄ Ni ₂ O	5	—
			MgAl ₂ O ₄	6	—
			CaSiO ₃	5	—
			Аморфная фаза	15	—
4	65	86	TiNi(B2)	41	a = 3,0123
			Ti ₃ Ni ₄	31	a = 4,0845
			Ti ₄ Ni ₂ O	5	—
			MgAl ₂ O ₄	4	—
			CaSiO ₃	5	—
			Аморфная фаза	14	—
5	64	90	TiNi(B2)	43	a = 3,0093
			Ti ₃ Ni ₄	33	a = 4,0845
			Ti ₄ Ni ₂ O	5	—
			MgAl ₂ O ₄	4	—
			CaSiO ₃	4	—
			Аморфная фаза	10	—
6	62	92	TiNi(B2)	44	a = 3,0051
			Ti ₃ Ni ₄	35	a = 4,0845
			Ti ₄ Ni ₂ O	5	—
			MgAl ₂ O ₄	4	—
			CaSiO ₃	4	—
			Аморфная фаза	8	—

Примечание. Погрешность при определении содержания фаз ± 2 об. %.

Качественный анализ дифракционных картин с плоскости шлифов СВС–TiNi позволил выявить кроме дифракционных рефлексов фаз B2 и Ti₃Ni₄, открытых для рентгеновского излучения, структурные отражения, соответствующие неметаллическим фазам MgAl₂O₄ и CaSiO₃, которые были обнаружены также на по-



верхности гранул. В диапазонах углов $62\text{--}64^\circ$ и $76\text{--}78^\circ$ широкие дифракционные отражения представляют собой суперпозицию наложенных размытых рефлексов фаз B_2 , Ti_3Ni_4 , Ti_4Ni_2O , $MgAl_2O_4$, $CaSiO_3$, находящихся в отражающем положении. Оценить размер кристаллитов фаз $MgAl_2O_4$, $CaSiO_3$ по ширине рефлексов очень сложно, так как их объемная доля мала, они накладываются и перекрываются. Оценка объемной доли фаз $MgAl_2O_4$, $CaSiO_3$ показала, что их содержание в шлифованных образцах выше, чем в пористых гранулах. Так, в поверхностном слое пористых гранул суммарная объемная фаз $CaSiO_3$, $MgAl_2O_4$ не превышает $3\text{--}5\%$, а на поверхности пористых шлифов объемная доля этих фаз составляет $8\text{--}10\%$. Фазы $CaSiO_3$, $MgAl_2O_4$ нечасто обнаруживаются в гранулированных образцах на всей глубине проникновения характеристического рентгеновского излучения. На плоской поверхности шлифов поверхностный слой оксикарбонитридов удален, поэтому эти фазы становятся доступными для рентгеновского излучения.

В мелкопористом образце № 1 с пористостью 71% интенсивность структурных рефлексов всех фаз максимальна. Для всех шлифованных образцов степень кристалличности поверхностного анализируемого слоя толщиной до 100 нм составляет $80\text{--}90\%$. Объемная доля аморфной и нанокристаллической $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ фаз в поверхностных слоях суммарно не превышает 20% в сравнении с дифрактограммой гранулированного образца. В гранулах эти фазы являются основными структурными составляющими поверхностного слоя с содержанием $65\text{--}75\%$. Это доказывает то, что на глубине до 100 нм от поверхности пористый каркас сплавов $SVC\text{--}TiNi$ в основном состоит из аморфно-нанокристаллических интерметаллических оксикарбонитридов $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ с неметаллическими включениями различного структурного состава и разного характера происхождения.



2.2. Фазовый и элементный состав поверхностной оболочки

Фазовый и элементный состав поверхности пористого сплава CBC–TiNi исследовали методами световой, растровой, просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного элементного картирования (EDS).

Методом световой микроскопии в темном поле с применением дифференциально-интерференционного контраста (DIC) получено изображение шлифа пористого CBC–TiNi, где отчетливо виден сплошной поверхностный слой S, покрывающий основную матричную фазу М (рис. 2.7).

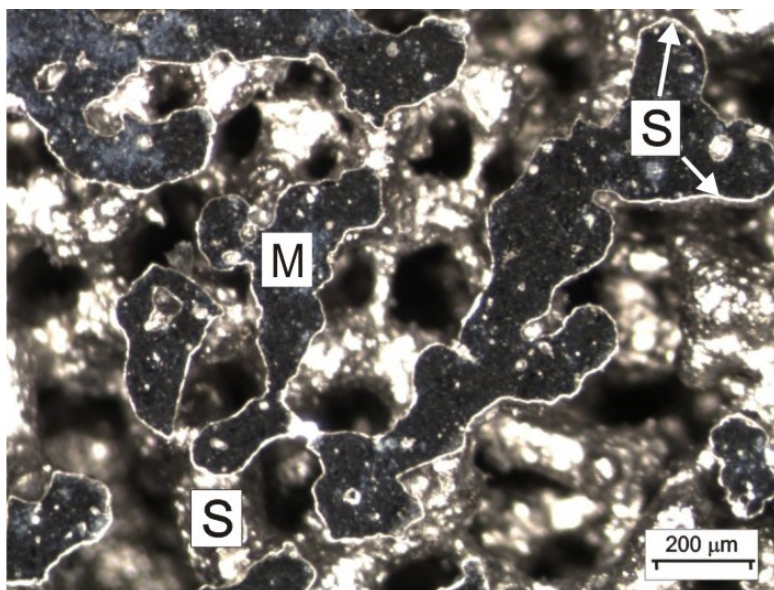


Рис. 2.7. Оптическая микрофотография шлифа пористого сплава CBC–TiNi. Непрерывный поверхностный слой S покрывает основную матричную фазу М. Темное поле. DIC контраст. $\times 10$



Применение конфокальной микроскопии с применением лазера облучения с характеристической длиной волны возбуждения 405 нм позволило обнаружить в образцах пористого сплава СВС–TiNi поверхностный слой в виде зеленой пленки на нешлифованной поверхности пор (рис. 2.8).

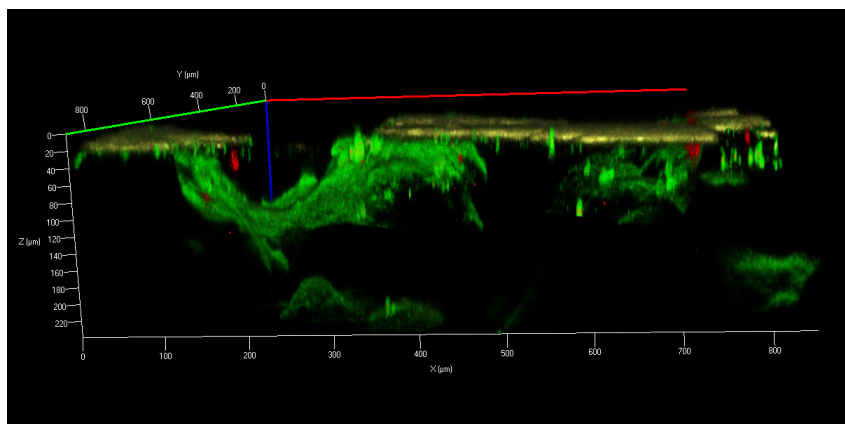


Рис. 2.8. Участок поверхности пористого образца. Конфокальная микроскопия. Зеленый цвет – поверхностный слой и покрытые пленкой включения, красный – неметаллические включения

Шлифованная часть пористого образца, где пленка отсутствует, отображается желтым цветом. Часть включений, покрытых пленкой, отображается зеленым цветом, другая часть непокрытых включений – красным цветом.

Исследование поверхностного слоя методами SEM, STEM показало, что слой имеет сложное строение (рис. 2.9). На шлифованной поверхности сечения образца после анодного травления видна двухслойная структура внешней оболочки пористого сплава (рис. 2.9, а). Плотный и тонкий примерно 0,1 мкм слой 1 покрывает более толстый и рыхлый слой 2, который является частью пористого каркаса и имеет дендритное строение.



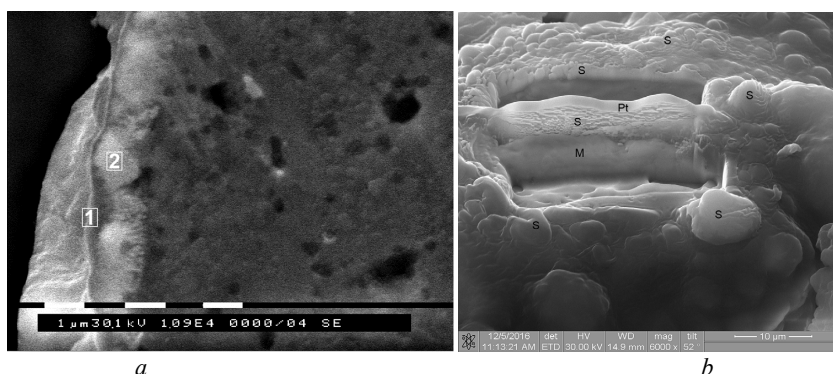


Рис. 2.9. Структура поверхностных слоев пористого CBC-никелида титана: *a* – двойной поверхностный слой (1/2). Philips SEM 515; *b* – общий вид вырезанной ламели с рыхлыми наслоениями S на поверхности матрицы M. QUANTA 200 3D

На поверхности открытых макропор методом ионного фрезерования подготовлены ряд ламелей с целью определения элементного состава и структуры поверхностной оболочки. Перед обработкой ионным пучком на поверхность поры нанесли защитный слой платины Pt (рис. 2.9, *b*). На поперечном срезе хорошо заметно, что внешний слой S пористого сплава имеет сложный рельеф и многослойную внутреннюю структуру с толщиной слоев менее 0,1 мкм. Надо отметить, что по контуру удаленной области, где проводили ионное фрезерование, слоистая структура внешней оболочки не видна, а в центральной части, где проводили дополнительное утонение ламели в режиме ионной полировки, слоистая структура отложений конденсата хорошо видна. На поверхности присутствуют многочисленные слоистые бугры, характерные для термокапиллярных процессов [10]. Слоистая внешняя оболочка, очевидно, образуется при конвективном переносе из реакционной зоны газифицированных примесей и расплава в виде аэрозоля. Наиболее массивный слой S в крупных открытых порах. В закрытых порах наслоения S отсутствуют. Крупные открытые поры отличаются от других пор большей толщиной поверхностных насло-



ений. Конденсат приносят реакционные газы из тупиковых пор через открытые поры меньшего размера. Крупные открытые поры подвергаются более длительному воздействию реакционных газов, чем поры меньшего размера. Поэтому и количество конденсата, приносимого реакционными газами, в них также больше.

Полученные ионным фрезерованием ламели исследованы методами SEM, STEM, TEM, EDS (рис. 2.10).

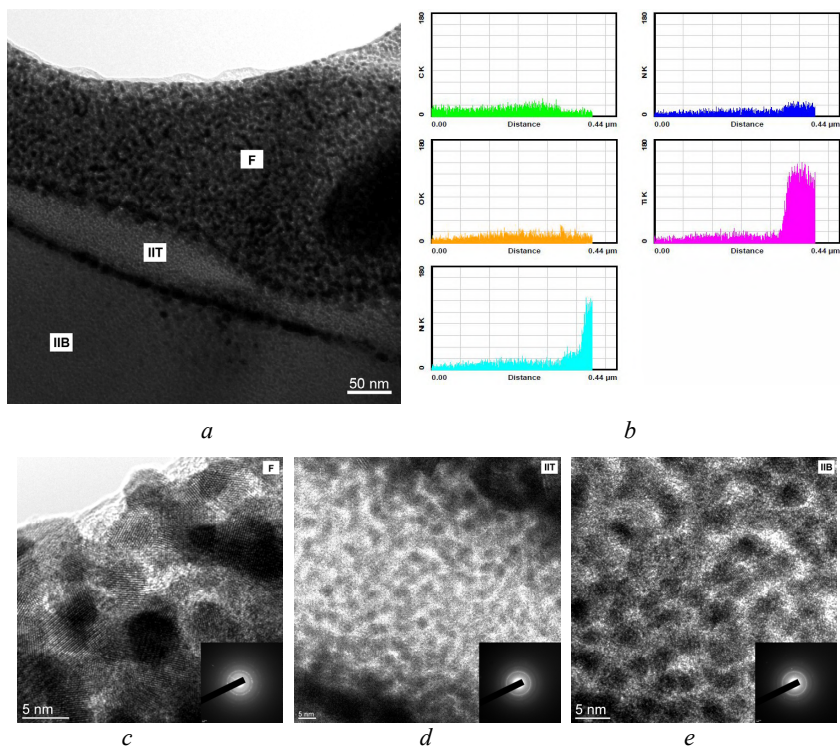


Рис. 2.10. Структура поверхностных слоев пористого CBC–TiNi:

- a* – рыхлые наслоения F, двойной плотный слой IIТ–IIВ, матрица М. SEM;
b – распределение концентрации элементов Ti, Ni, C, N, O в матрице М, двойном слое IIВ+IIТ и рыхлых наслоениях F EDS; *c* – нанокристаллическая структура рыхлых наслоений F; *d, e* – аморфно-нанокристаллическая структура плотного двойного слоя IIВ+IIТ. STEM

Обнаружено, что внешняя оболочка во всех исследованных открытых порах имеет градиентную структуру и состоит из нескольких наноразмерных слоев. В различных местах поверхности макропор оболочка имеет разное количество слоев, но во всех исследованных местах присутствует минимальное базовое количество нанокристаллических слоев. В нанокристаллических слоях обнаружена остаточная аморфная фаза. Наиболее массивный слой в крупных открытых макропорах. В закрытых порах наслоения отсутствуют. Макропора отличается от других пор большой толщиной поверхностных слоев, включая наслоения, принесенные реакционными газами в открытую макропору из тупиковых и открытых пор меньшего размера. Такие поры подвергаются воздействию реакционных газов большее время, чем поры меньшего размера. Количество интерметаллической пены, приносимой реакционными газами, в них также наибольшее.

Нанокристаллическая фаза F является фрагментом ламината S, показанного на рис. 2.9, b.

Толщина плотного двойного слоя Pb+Pt непостоянна в различных порах и составляет 15–60 нм; в закрытых и тупиковых порах – 15–25 нм, в открытых макропорах – 25–60 нм. Поверхностные рыхлые наслоения F начинают появляться в крупных тупиковых порах, но в основном присутствуют в открытых макропорах. Толщина наслоений не постоянна и меняется от 5 до 500 нм. В тупиковых порах толщина наслоений минимальна и составляет 2–5 нм.

По результатам EDS в образце, вырезанном из крупнопористого сплава, толщина фазы F меняется от 150 до 5 000 нм. Это значительно превышает толщину наслоений в мелкопористом образце. Слой ПТ – верхняя часть градиентного плотного слоя. Толщина этой части плотного слоя переменная и составляет 20–100 нм. Слой ПВ – нижняя часть градиентного плотного слоя. Толщина нижней части плотного слоя составляет 750–1 500 нм. Методом EDS обнаружен градиент концентрационного состава в верхних слоях сплава (рис. 2.11).



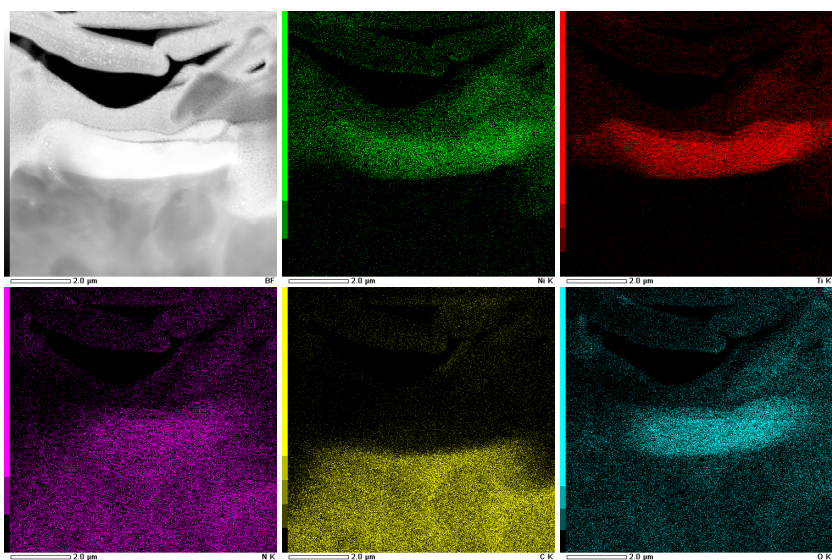


Рис. 2.11. Наблюдаемый нанокристаллический слой, проанализированный с помощью JEM-2100F STEM-EDS для картирования по элементам Ni, Ti, N, C, O

Количество Ni во всех слоях сопоставимо с количеством Ti. Содержание N и O во всех слоях сопоставимо, но в слоях IIВ и IIТ несколько повышено. Содержание Ti, N, O в слое IIТ понижено относительно слоя IIВ. Возможно, это связано с тем, что содержание C в верхних слоях малó, но резко повышается под слоем IIВ. Такое соотношение концентраций C и Ti является особенностью данного образца и пока не подтверждается результатами исследования других ламелей. Можно предположить, что причиной возникновения градиента концентрации в слоях IIВ и IIТ является диффузия азота в поверхность перитектического расплава, так как диффузия азота в расплав увеличивает его вязкость и приводит к его градиентной кристаллизации.



2.3. Кристаллические включения

При СВС сплава TiNi на всех этапах синтеза существует некоторое количество расплава. После завершения основного этапа синтеза концентрационный состав расплава близок к стехиометрии интерметаллида Ti_2Ni . В зонах перитектической кристаллизации он сохраняется в жидком виде до конца формирования всех остальных фаз, так как имеет наименьшую температуру кристаллизации около 950 °С. Фаза TiNi в этих зонах сплава находится в виде дендритов из сфероидальных зерен, окруженных межзеренной фазой Ti_2Ni .

В перитектическом расплаве благодаря длительности его пребывания в жидком состоянии кристаллизуется большое количество неметаллических и шлаковых выделений, состоящих из примесных элементов. Благодаря внутризеренной ликвации и температуре кристаллизации, превышающей температуру затвердевания интерметаллидов, примеси кристаллизуются в расплаве первыми. Кристаллы шпинелей и силикатов уже присутствуют в расплаве, когда интерметаллические фазы только начинают формироваться. При затвердевании перитектического расплава кристаллы примесей оказываются интегрированы в фазу Ti_2Ni и окружают зерна фазы TiNi. В зонах кристаллизации твердого раствора перитектический расплав отсутствует и крупных неметаллических кристаллов не обнаружено, но обнаружены мелкие неметаллические выделения. Перитектический расплав благодаря капиллярному растеканию полностью покрывает сфероидальные зерна TiNi, ограничивающие поры. Таким образом, на поверхности пор всегда присутствует перитектический расплав. В процессе роста зерна TiNi двигают кристаллы примесей, находящиеся в межзеренном расплаве, и частично вытесняют их из расплава. Поэтому неметаллические примеси, выступающие над поверхностью пор, видны на всех фотографиях. После завершения структурирования сплава поверхность всех пор покрыта слоем интерметаллических оксикар-



бонитридов образовавшихся при взаимодействии перитектического расплава с реакционными газами.

Эта фаза не позволяет увидеть при помощи световой микроскопии кристаллические минеральные NM, которые хорошо видны на плоской поверхности шлифов (рис. 2.12), численное распределение по размерам которых приведено в табл. 2.4.

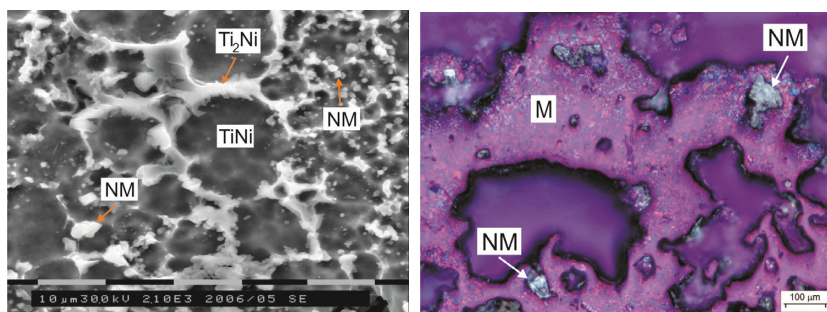


Рис. 2.12. Неметаллические минеральные кристаллы (NM): *a* – SEM; *b* – световая микроскопия, ультрафиолетовое поляризованное освещение в темном поле

Т а б л и ц а 2.4

Численное распределение по размерам крупных кристаллических включений

Размерный интервал выделений, мкм	150	400	500
Количество неметаллических кристаллов на единице площади 10^7 мкм^2	6	4	3

Численное распределение по размерам дисперсных кристаллических выделений NM представлено в табл. 2.5.

Т а б л и ц а 2.5

Численное распределение по размерам дисперсных кристаллических включений

Размерный интервал выделений, мкм	1–2	3–5	6–9	9–10	11–15
Количество включений на 10^3 мкм^2 площади	15	21	12	2	3

На SEM (рис. 2.12, *a*) показана перитектическая зернограничная фаза Ti_2Ni и NM, где части NM могут быть определены по форме и размерам, но это сложно сделать. Намного легче NM определить на световой микроскопии (рис. 2.12, *b*).

Примеси Mg, Al, Si, Ca присутствуют в перитектическом расплаве и провоцируют поверхность перитектической фазы Ti_2Ni к аморфизации [11–13]. Примеси Si, Ca, O могут образовывать наночастицы волластонита [14], поэтому вероятность формирования поверхностной стеклофазы очень велика.

Таким образом в зоне реакции наряду с синтезом основных интерметаллических фаз – эквиатомной $Ti_{50}Ni_{50}$, обогащенной титаном Ti_2Ni и обогащенных никелем $Ti_{50-x}Ni_{50+x}$ – происходит синтез новых неметаллических фаз из термически диссоциированных примесей: O, N, C, Al, Ca, Si, Mg, K, Na, Cl, S, P. Неметаллические фазы имеют температуру кристаллизации 1 200–2 000 °С, более высокую, чем интерметаллические фазы, и заканчивают свое формирование в реакционной зоне, когда интерметаллические фазы еще находятся в процессе синтеза. Разнообразные кристаллические включения остаются в жидкой межзеренной прослойке и перемещаются растущими зернами. По этой причине они расположены в основном вблизи границ интерметаллических зерен и поверхностей крупных пор, а многие из них оказываются на поверхности пористого сплава. При этом кристаллические выделения всегда покрыты интерметаллической пленкой.

На снимках поверхности шлифованных образцов пористого СВС– $TiNi$, полученных методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, поверхностный слой *S* внутри пор выглядит полупрозрачной пленкой зеленого цвета, шлифованная поверхность матрицы *M* – желтого, кристаллы неметаллических фаз NM – красного (рис. 2.13). При наблюдении в зеленом диапазоне свет отражается от всей поверхности, включая сферические капли. При наблюдении в красном диапазоне той же поверхности свет отражается только от некоторых кристаллических включений. Не-



металлические кристаллические включения встречаются и в поверхностном слое, и в матричной фазе.

Данный метод исследования поверхности позволяет с помощью селективного освещения выявить особенности поверхностной оболочки и показать включения разного состава.

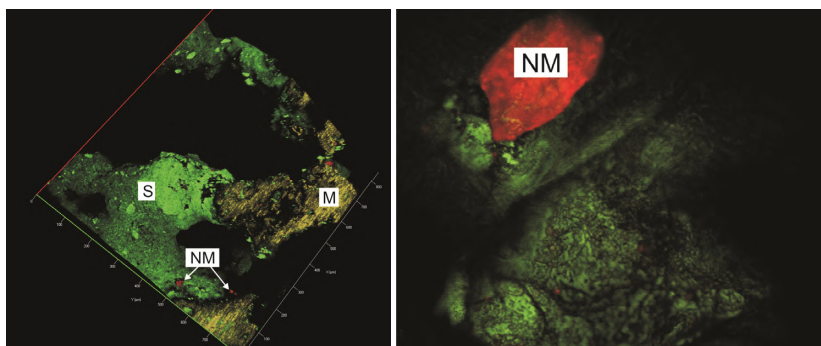


Рис. 2.13. Участок поверхности 30×30 мм шлифа пористого образца CBC–TiNi с применением лазера облучения с характеристической длиной волны возбуждения 405 нм. Зеленый цвет – поверхностный слой (S), коричневый – шлифованная поверхность матрицы (M), и красный – кристаллы неметаллических фаз (NM)

Минеральные кристаллы отчетливо показаны методом оптической микроскопии с применением фокус-стекинга (рис. 2.14).

Обнаруженные минеральные кристаллы являются побочным продуктом СВС. Чтобы убедиться в этом были исследованы все абразивные материалы, использованные для пробоподготовки. Микроскопически исследованы исходные порошки титана и никеля, а также продукты реакционного и диффузионного спекания из них. Кристаллические включения подобного типа не были обнаружены ни в металлической матрице, ни на поверхности спеченных сплавов, ни в абразивных материалах.



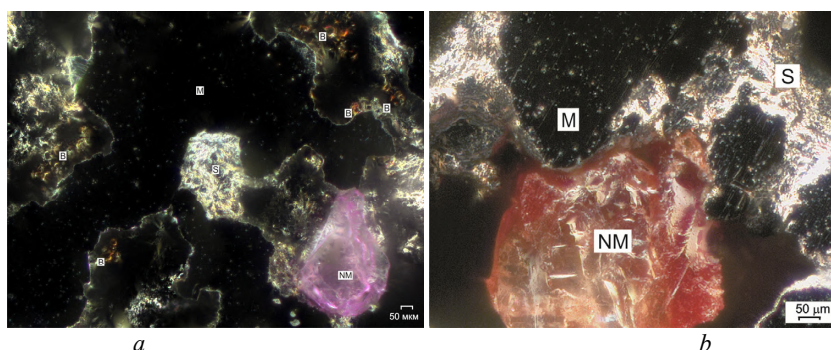


Рис. 2.14. Оптические изображения сферических образований В на поверхности слоя S, покрывающего металлическую фазу М. Неметаллические включения NM в плоскости шлифа металлической матричной фазы М

Включения NM имеют габитус кристаллов, находятся за пределами металлической фазы TiNi. Обширные участки контактной поверхности кристаллов с матрицей TiNi повторяют контур кристаллов. Это доказывает, что контактная поверхность формировалась, когда матричная фаза была вязкой. Учитывая, что температура кристаллизации стеклокерамики превышает температуру кристаллизации фазы TiNi, можно утверждать, что синтез керамических кристаллов завершился в жидкой эвтектической фазе, когда синтез фазы TiNi еще не закончился. При этом примеси, из которых синтезировались керамические кристаллы, уже выделились из порошков благодаря термической диссоциации.

Открытые поры размером более 150 мкм прошли длительный цикл укрупнения благодаря наличию расплава в твердо-жидкой зоне перитектической кристаллизации. В процессе укрупнения пористого каркаса фаза TiNi многократно деформировалась и перемещалась. Неметаллические кристаллы с начала этапа структурирования пористого сплава находились в сформировавшемся состоянии и перемещались с металлической фазой, не погружаясь в нее. Весьма вероятно, что кристаллы росли и подвергались



изменениям благодаря термокапиллярным процессам в реакционных газах.

2.4. Сферические поверхностные капли

Методами световой и электронной растровой микроскопии на поверхности исследованных образцов обнаружены скопления и одиночные сферические капли, а также минеральные кристаллы, различающиеся по размеру, форме, цвету и элементному составу. В исходных металлических порошках таких сферических выделений не обнаружено. Очевидно, образование поверхностных сферических капель является результатом СВС пористого TiNi-сплава.

Сферические капли расположены на поверхности открытых пор, как скоплениями, так и одиночно. Размеры сферических капель в основном не превышают 50 мкм. Редко встречаются сферы до 150 мкм. Аналогичные сферические капли описаны в литературе, где они обычно имеют сложную структуру в виде ядер и поверхностных оболочек [15]. Обнаруженные сферические капли, вероятно, также имеют сложную структуру, где ядром служит неметаллическое включение, покрытое сферической оболочкой в результате конденсации реакционных газов (рис. 2.15).

При оптическом исследовании сферические капли выглядят различным образом. Есть образования не прозрачные, обладающие металлическим блеском, другие – прозрачные с гранеными блестящими частицами внутри, отражающими видимый свет. Этот факт дает основание предположить, что механизм образования сферических капель неодинаков.

Следует упомянуть, что сферические капли на поверхности сплава встречаются намного чаще, чем в плоскости шлифа. Это можно объяснить тем, что большинство этих образований являются хрупкими и при шлифовании разрушаются.



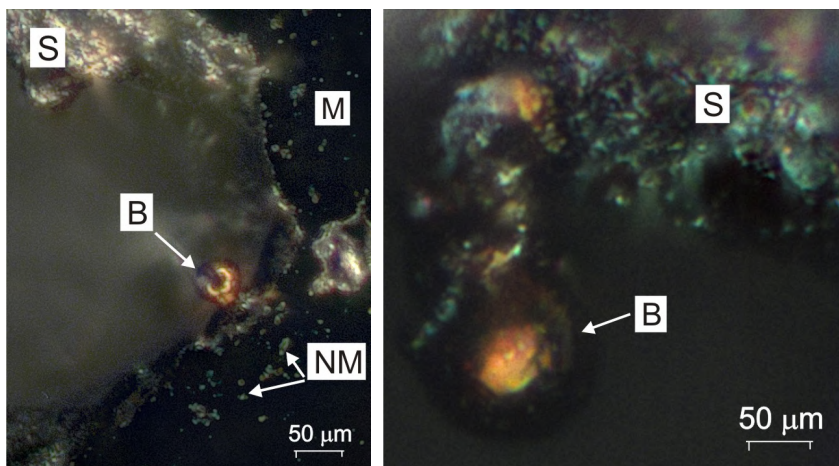


Рис. 2.15. Оптические изображения сферических образований В на поверхности слоя S, покрывающего металлическую фазу М. Неметаллические включения NM в плоскости шлифа металлической матричной фазы М

Элементный состав поверхности сферических капель не отличается от состава окружающей поверхности, что подтверждает предположение о покрытии всех фаз пленкой интерметаллического конденсата реакционных газов.

Типичный элементный состав сферических капель представлен в табл. 2.6, количественный и размерный состав – в табл. 2.7.

Состав оболочек включает ряд элементов группы металлов: Al, Ca, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, и примеси внедрения: C, O, N. Присутствие Cl с такими металлами, как Ni, Cu, Zn, предполагает присутствие легкоплавких интерметаллических эвтектик и может объяснить сферическую форму капель. Доля элементов Ti, Ni, Cu в этом ряду больше других, а присутствие большой доли C, O говорит о склонности к аморфизации поверхности при затвердевании. Возможно, высокий градиент концентрации по радиусу и разная скорость затвердевания приводят к образованию оболочек.



Т а б л и ц а 2.6

Элементный состав сферических капель (EDS)

Элемент, ат.	СК	NK	OK	MgK	AlK	SiK	PK	SK	CaK	TiK	NiK
1	16,15	04,77	14,44	00,44	00,76	00,76	00,74	00,24	00,26	34,43	27,01
2	25,53	04,21	12,63	00,43	00,64	00,66	00,46	00,20	00,56	30,08	24,59

Т а б л и ц а 2.7

Количественный и размерный состав сферических капель

Размерный интервал выделений, мкм	4–20	21–30	31–40	41–50	51–60	61–70	71–80	81–90	91–100
Количество над поверхностью пор на 10^7 мкм ² площади	139	268	151	62	21	11	3	2	5

Блестящий поверхностный слой является интерметаллическим оксикарбонитридом, который сформировался в результате хемосорбции реакционных газов поверхностным перитектическим расплавом. Такие слои благодаря нанокристаллической структуре отличаются высокой коррозионной стойкостью. Кроме того, он, возможно, содержит кристаллическую игольчатую фазу волластонита $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$, модифицированного Al, Fe, Zn, который упрочняет этот слой и делает его термостойким. Селективная кристаллизация нанокристаллических интерметаллидов и стеклокерамических фаз является характерной чертой реакционного синтеза горением [16–18]. Рост хрупкой стеклокерамической фазы происходит при каталитическом участии легкоплавкой эвтектики.

В литературе упоминаются два наиболее распространенных механизма образования: пар–жидкость–твердое вещество (VLS) и газовых пузырей (см. рис. 2.14) [19, 20]. Механизм VLS был предложен в 1964 г. и реализуется при образовании шпинелей при CBC [18].

В некоторых работах [16] экспериментально показано, что в CBC-системах с разделением плавящихся фаз, где механизм ка-



пилярного распространения определяет микроструктуру основных продуктов синтеза, VLS-механизм играет ведущую роль в формировании поверхностных образований со сферической головкой на керамической ножке. В том числе известны случаи, когда головка образована силикатами, а ножка – шпинелью (рис. 2.16, *a*). Такая структура образования объясняет отражение света от внутренних граней внутри прозрачной головки и хрупкость ножки. Однако, учитывая роль реакционных газов, нельзя отбрасывать и модель образования газовых пузырей под металлической пленкой (рис. 2.16, *b*) [21, 22].

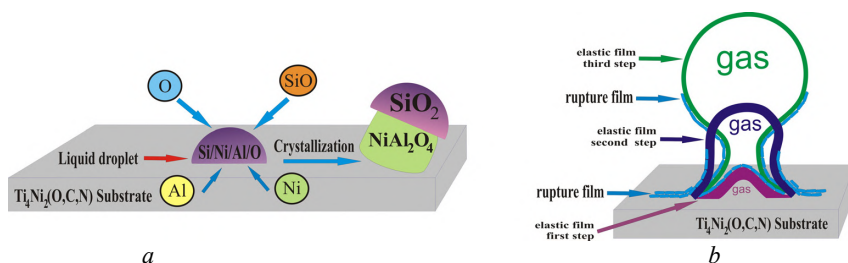


Рис. 2.16. Модели образования сфероидальных образований на поверхности пористого сплава TiNi при СВС: *a* – по модели VLS грибовидного образования с хрупкой ножкой из шпинели; *b* – модель пластичного сферического образования из газового пузыря под металлической пленкой

2.5. Связь структурных элементов поверхности с размерами пор

Для пояснения связи структурных элементов с размерами пор напомним некоторые особенности кинетики гетерогенных реакций, протекающих в ходе СВС сплава TiNi.

1. Адсорбированные газы уже в зоне прогрева подвергаются десорбции, а в зоне реакции – термической диссоциации вместе с растворенными в металле газами. В реакционной зоне растворение



металлических порошков в эвтектическом расплаве приводит к термической диссоциации растворенных в них примесей. Часть примесей газифицируется, выделяется из расплава и покидает зону реакции. Выделяющиеся из расплава в зоне реакции газы переносят в зону структурирования тепло. Теплоперенос стимулирует в областях перитектической кристаллизации ликвацию, укрупнение зернистых зон и усиление слоя перитектического расплава на поверхности зерен.

2. В зоне структурирования газифицированные примеси контактируют с перитектическим расплавом. В результате хемосорбции на поверхности расплава формируется плотный двойной нанокристаллический слой интерметаллических оксикарбонитридов.

3. Часть расплава, захваченного газами в реакционной зоне, конвективно переносится в зону структурирования и осаждается в виде конденсата на уже сформированную поверхность. В результате термокапиллярных конвективных процессов формируется сложный рельеф из рыхлых наслоений нанокристаллических интерметаллических оксикарбонитридов. Охлаждение в зоне структурирования реакционных газов приводит к селективной конденсации и формированию на поверхности многочисленных сферических капель с различным структурно-фазовым составом.

4. В ходе охлаждения расплава происходит селективная кристаллизация новых кристаллических соединений в виде шпинелей и силикатов. Зародышами новых кристаллов являются примеси, которые не газифицировались и остались в эвтектическом расплаве. В результате формируются минеральные кристаллические фазы, частично интегрированные в перитектический расплав, частично расположенные над его поверхностью. И шпинели, и силикаты синтезируются в расплаве выше 1 200 °С, имеют ионноковалентный тип связи [23–25].

При СВС сплава TiNi агентами тепломассопереноса являются расплав и газы. Реакционные газы, покидая реакционную зону, имеют близкую к 1 300 °С температуру, высокие давление и скорость. Благодаря этому они захватывают часть расплава на по-



верхности мелких тупиковых пор и разносят его, формируя рыхлые наслоения на поверхности более крупных открытых пор.

Состав перитектического расплава в системе Ti–Ni близок к стехиометрии интерметаллида Ti_2Ni . Поверхностный слой расплава, взаимодействуя с реакционными газами, насыщается примесями кислорода, азота, углерода. Поэтому закристаллизовавшиеся наслоения представляют собой интерметаллические оксикарбонитриды. Учитывая склонность интерметаллида Ti_2Ni к аморфизации под влиянием примесей внедрения, можно предположить, что аморфная фаза интерметаллических оксикарбонитридов образуется после прохождения волны синтеза. Затем, на этапе структурирования аморфная фаза кристаллизуется под тепловым влиянием реакционных газов и превращается в аморфно-нанокристаллическую. Благодаря различной энтальпии образования и температуре кристаллизации карбидов и нитридов $Ti_4Ni_2C > Ti_4Ni_2N$ поверхностный интерметаллический слой толщиной примерно 15–60 нм кристаллизуется с градиентом концентрации, плотности и размера нанозерна и становится двойным.

Газифицирующиеся примеси, растворенные и адсорбированные в порошках титана и никеля, играют главную роль в процессе формирования неметаллических включений и поверхностных фаз в пористом NiTi сплаве при самораспространяющемся реакционном синтезе. Эти же примеси в составе реакционных газов участвуют в формировании пор, формируют микрорельеф пористого сплава, определяют его коррозионные свойства. Однако ни одна из существующих моделей реакционного синтеза не рассматривает влияния реакционных газов на эти факторы.

Согласно предлагаемым дополнениям к существующей модели [26] формирование пор начинается на этапе растворения реагентов в ходе реакционного цикла, который в общем случае состоит из следующих процессов:

- частичное растворение порошков титана и никеля в эвтектическом расплаве активной крупнопористой реакционной зоны, увеличение объема расплава;



- выделение тепла в ходе экзотермической гетерогенной реакции между растворенными титаном и никелем, синтез в расплаве новых зерен соединения NiTi ;

- термическая диссоциация примесей, растворенных в порошках в зоне реакции;

- передача тепла из зоны реакции в зону прогрева не смоченному порошку путем теплопроводности;

- передача тепла из крупнопористой зоны реакции в мелкопористую зону прогрева путем капиллярного растекания расплава, смачивание порошка в зоне прогрева;

- десорбция адсорбированных газовых примесей, в зоне прогрева порошковой смеси;

- агломерация и отрыв смоченного порошка от мелкопористой зоны прогрева, формирование новой крупнопористой реакционной зоны благодаря поверхностному натяжению расплава.

После прохождения волны синтеза на этапе структурирования сплава продолжается формирование пор. Это происходит под влиянием добавочного тепла двух процессов:

- экзотермической реакции между остаточными реагентами;

- конвективного тепломассопереноса из реакционной зоны с высоким давлением в зону структурирования.

Продолжительность и экзотермичность этих двух процессов различная при разных температурах начала синтеза. Поэтому рост температуры нагрева приводит к росту внутризеренной ликвации, укрупнению пор, сглаживанию поверхности пор, росту поверхностных наслоений. Максимальная продолжительность структурирования сплава при максимальных температурах приводит к росту пор от 2–15 мкм до 1–5 мм. Под действием тепла реакционных газов поры приобретают направленность и даже превращаются в усадочные раковины [27].

Необходимо учитывать, что самораспространяющийся реакционный синтез сплава NiTi осуществляют только при внешнем нагреве порошковой смеси и инициируют начальной порцией рас-



плава. Реакционный синтез может быть реализован в режимах: послойного горения, объемного горения и теплового взрыва. В зависимости от условий тепломассопереноса послойное горение проходит в постоянном либо пульсирующем режиме. Тепло нагревателя и тепло реакционной зоны совместно обеспечивают капиллярное растекание расплава. Распределение тепла в порошковой смеси является основным параметром, определяющим кинетику тепломассопереноса в ходе синтеза и кристаллизации пористого сплава.

Постоянный режим послойного горения характеризуется постоянной скоростью распространения фронта реакции синтеза. Температура шихты и теплопроводность при данном режиме повышены. Вследствие этого скорость движения фронта реакции в реакционном слое настолько высока, что предпочтительнее говорить о скорости распространения реакции от слоя к слою.

Пульсирующий режим является частным случаем послойного горения. В этом режиме скорость реакции может достичь минимума, а толщина реакционных слоев и величина разрывов между ними – максимума. Температура нагрева шихты при этом режиме ниже, чем при постоянном, и может достигать минимума. При пульсирующем режиме горения влияние пористости шихты на распределение пор в сплаве незначительно. Основным фактором является распределение тепла в порошковой смеси, которое определяет скорость движения фронта реакции и процесс формирования реакционного слоя.

Для объемного режима горения характерно предельное снижение толщины реакционных слоев и одновременное ускорение движения фронта реакции до максимума. Температура и теплопроводность шихты при этом режиме выше, чем при постоянном режиме послойного горения. В результате действия всех этих факторов реакция одновременно захватывает не один прогретый слой, а приблизительно 5–10 слоев. Реакционные слои становятся визуально неразличимы, и вместо слоев наблюдается объемная реакционная зона.



Дальнейшее повышение температуры нагрева до температуры появления эвтектики приводит к тепловому взрыву, когда зона реакции захватывает весь объем образца одновременно без зажигания.

При СВС никелида титана тепломассоперенос из реакционной зоны осуществляется тремя путями: теплопроводностью, капиллярным растеканием расплава в зону прогрева и конвективным переносом тепла и расплава реакционными газами из реакционной зоны в зону прогрева и зону структурирования. Часть расплава, который образуется в реакционной зоне, под действием капиллярных сил растекается в зону прогрева и смачивает шихту, а часть расплава захватывается реакционными газами и разносится по зоне структурирования. Смоченная шихта, таким образом, вовлекается в новый цикл реакционного синтеза никелида титана. Наряду с имеющимися первичными порами между частицами титана и никеля при СВС никелида титана происходит образование новых пор. Поверхность всех пор образована скоплениями округлых зерен TiNi размером 5–15 нм. Все обнаруженные поры были разделены на четыре типа.

Тупиковые многоугольные поры 1-го типа с поперечным сечением 5–15 нм. Причиной их возникновения является недостаток питающего расплава на участках перитектической кристаллизации. Дефицит расплава, который растекается под действием капиллярных сил, приводит к образованию зазоров между зернами TiNi . В результате такой усадки расплава в скоплениях округлых зерен образуются многоугольные поры, некоторые из них являются закрытыми, а некоторые – тупиковыми. Из тупиковых пор газы свободно фильтруются в более крупные открытые поры, не создавая избыточного давления.

Тупиковые поры 2-го типа в виде сглаженных каналов с поперечным сечением 20–100 нм образованы под влиянием реакционных газов, вероятно, путем слияния нескольких закрытых и тупиковых пор. Они имеют выход в поры 3-го типа – открытые макропоры в виде сглаженных каналов с поперечным сечением 150–500 нм и более.



Открытые макропоры 3-го типа формируются на основе первичных межчастичных макропор в результате перегруппировки частиц порошка и их фрагментов, окруженных прослойкой расплава. Давление и тепло реакционных газов оказывают влияние на этот процесс.

Закрытые сферические поры 4-го типа размером 5–50 нм возникают благодаря скоплению в закрытых усадочных порах реакционных газов, давление которых придает порам сферическую форму.

Порообразование можно разделить по динамике тепломассопереноса на два типа.

1-й тип порообразования особенно характерен для объемного режима послойного горения и для теплового взрыва, когда поверхность растекания эвтектического расплава не ограничена и количество расплава во фронте реакции минимально. Основными процессами являются: образование благодаря эвтектическому расплаву вторичных открытых пор путем слияния первичных межчастичных; образование усадочных пор в зонах перитектической реакции благодаря капиллярному растеканию перитектического расплава между сферическими зернами фазы NiTi. Реакционные газы в этом случае выходят из твердожидкой области в межчастичные открытые поры или скапливаются в усадочных порах. Усадочные поры бывают закрытыми и тупиковыми. Закрытые поры растут под давлением реакционных газов, поскольку зерна, имея жидкие границы, подвижны.

Все перечисленные процессы порообразования также характерны для реакционного жидкофазного спекания и подробно описаны в литературе [28–30].

2-й тип порообразования характерен для пульсирующего режима послойного горения. Пульсирующий режим СВС реализуется при минимальных температурах нагрева, когда дистанция растекания расплава в зону прогрева минимальна. Объем смоченных в зоне прогрева частиц титана и никеля определяет: 1) объем следу-



ющей реакционной зоны; 2) количество тепла, которое в ней выделится во время жидкофазной реакции; 3) количество расплава, которое будет образовано в новой реакционной зоне. За счет смачивания порошка и действия сил поверхностного натяжения расплав формирует зону реакции и зазор между ней и зоной прогрева. Таким образом возникает частичная тепловая изоляция реакционной зоны от зоны теплоотвода, что способствует перегреву реакционной зоны и проявлению диссипативных процессов. При достижении некоторой критической температуры в активной реакционной зоне происходит выброс расплава в следующую зону прогрева, преодолевая зазор между ними.

В результате сочетания минимальной скорости движения фронта реакции, минимального теплоотвода из реакционной зоны и максимальной коагуляции частиц порошка формируются перегретые реакционные слои максимальной толщины и максимальные зазоры между ними. Благодаря обильному смачиванию и коагуляции большого числа частиц порошка пульсирующий режим формирует особенно крупные поры и массивные межпоровые перегородки. Перегородки пор при этом образованы скоплениями смоченных частиц порошка, а поры являются результатом слияния большого количества межчастичных пор.

Послойный режим СВС с высокой скоростью фронта реакции является промежуточным между постоянным и пульсирующим режимами горения. Такой режим реализуется при средних температурах нагрева порошковой смеси и средними скоростями смачивания зоны прогрева расплавом. Порообразование при этом имеет черты 1-го и 2-го типов. В пульсирующем режиме формируются макропоры градиентного типа, в постоянном режиме – изотропного типа.

Литература

1. Young R.A. The Rietveld Method. Oxford University Press, 1993. 298 p.



2. Young R.A. The Rietveld Method. International Union of Crystallography Oxford University Press, 1993. 298 p.
3. Li S.B., Xiang Z.H. Synthesis and reaction mechanism of Ti_3SiC_2 by mechanical alloying of elemental Ti, Si, and C powders // Journal of the American Ceramic Society. 2005. Vol. 88. P. 2092–2098.
4. Xi Y., Kexin C., Heping Z., Xiaoshan N. Combustion synthesis of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ composites from elemental powders under high-gravity conditions // J. Am. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93. P. 2182–2187.
5. Hogberg H., Hultman L., Emmerlich J., Joelsson T., Eklund P., Molina-Aldareguia J.M., Palmquist J.P., Wilhelmsson O., Jansson U. Growth and characterization of MAX-phase thin films // Surface & Coatings Technology. 2005. Vol. 193. P. 6–10.
6. Barsoum M.W. The $\text{Mn}+1\text{AX}_n$ Phases: a New Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates // Prog. Solid State Chem. 2000. Vol. 28. P. 201–281.
7. Barsoum M.W. Physical Properties of the MAX Phases // Encyclopedia of Materials Science and Technology. Amsterdam : Elsevier, 2006.
8. Prokoshkin S.D., Korotitskiy A.V., Gundyrev V.M., Zeldovich V.I. Low-temperature X-ray diffraction study of martensite lattice parameters in binary Ti-Ni alloys // Materials Science & Engineering. 2008. Vol. 481–482. P. 489–493.
9. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Progress in materials science. 2005. Vol. 50, № 5. P. 511–678.
10. Zhou X., Huai X. Numerical investigation of thermocapillary convection in a liquid layer with free surface // Microgravity Sci. Technol. 2014. Vol. 25. P. 335–341.
11. Seeger C., Ryder P.L. Kinetics of the crystallization of amorphous Ti-Ni and Ti-Ni-Si alloys // Mater. Sci. Eng., A. 1994. Vol. 179–180. P. 641–644.
12. Takeuchi A., Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element // Mater. Trans. 2005. Vol. 46. P. 2817–2829.
13. Nowosielski R., Babilas R., Guwer A., Gawlas-Mucha A., Borowski A. Fabrication of $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ bulk metallic glasses // Arch. Mater Sci. Eng. 2012. Vol. 53. P. 77–84.



14. Januszka A., Nowosielski R. Structure and density of $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19}$, 2Si_4 , 8Nb_4 bulk glassy alloy // J. Archiv. Mater Manufac. Eng. 2012. Vol. 56. P. 67–74.
15. Olivera A.A.M., Kaviany M. Role of inter- and interparticle diffusion in nonuniform particle size gasless compacted-powder combustion synthesis-I: formulation // International Journal of Heat and Mass Transfer. 1999. Vol. 42. P. 1059–1073.
16. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for materials synthesis. New York, NY : CRC Press/Taylor & Francis, 2015. P. 44–204.
17. Givargizov E.I. Fundamental aspects of VLS growth // J. Cryst Growth. 1975. Vol. 31. P. 20–30.
18. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Y.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis. History, Theory, Technology and Products. Elsevier Inc., 2017.
19. Kim S.S., Sun G.J., Kim H.W., Kwon Y.J., Wu P. Thermochemical analysis on the growth of NiAl_2O_4 rods // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 1159–1162.
20. Gupta R.K. et al. Reactive and liquid-phase sintering techniques Inter-metallic Matrix Composites: Properties and Applications. Cambridge, UK : Woodhead Publishing, 2018.
21. Holappa L., Forsbacka L., Han Z. Measuring and modeling of viscosity and surface properties in high temperature systems // ISIJ Int. 2006. Vol. 46. P. 394–399.
22. Natsui S., Takai H., Kumagai T., Kikuchi T., Suzuki R.O. Multiphase particle simulation of gas bubble passing through liquid/liquid interfaces // Mater. Trans. 2014. Vol. 55. P. 1707–1715.
23. Goodenough J.B., Loeb A.L. Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels // Phys. Rev. 1955. Vol. 98. P. 391–408.
24. Chen J., Wu X., Selloni A. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2011. Vol. 83. P. 245204.
25. Chung I., Lee B., He J., Chang R.P.H., Kanatzidis M.G. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency // Nature. 2012. Vol. 485. P. 486–489.



26. Oliveira A.A., Kaviany M. Role of inter- and intraparticle diffusion in nonuniform particle size gasless compacted-powder combustion synthesis-I: formulation // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1999. № 42. P. 1059–1073.

27. Li B.Y., Rong L.J., Li Y.Y., Gjunter V.E. Synthesis of porous Ni-Ti shape memory alloys by self propagating high temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure // *Acta Mater*. 2000. Vol. 48. P. 3895–3904.

28. Smolyakov V.K., Prokofiev V.G. The theory of self-propagating hightemperature synthesis of functionally gradient materials // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth*. 2003. Vol. 12. P. 1–10.

29. Tavadze G.F., Shteinberg A.S. *Production of Advanced Materials by Methods of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. Springer, Heidelberg, 2013.

30. Khina B.B. *Combustion Synthesis of Advanced Materials*. N.Y. : Nova Science Publishers Inc., 2010.



Глава 3. Особенности газовой коррозии пористого сплава СВС–TiNi

Удельная поверхность взаимодействия с коррозионной средой у пористых сплавов значительно больше, чем у монолитных, а поперечное сечение перемычек пористого каркаса составляет всего лишь 30–300 мкм. Поэтому влияние коррозии на фазовый состав и прочностные свойства пористых сплавов проявляется значительно сильнее, чем на монолитных сплавах.

Исследование газовой коррозии имеет важное значение для оценки усталостной прочности имплантатов, так как этот вид коррозии сопровождается термомеханообработкой сплавов на воздухе. Изготовление пористых имплантатов сопровождается нагревом сплава до температур 700–900 °С и пластической деформацией. Многие пористые имплантаты необратимо теряют свои первоначальные свойства при термообработке на воздухе.

Сочетание большой удельной поверхности и малого эффективного сечения вызывает опасность быстрой коррозионной деградации пористого сплава при термообработке на воздухе. Газовая коррозия в отличие от электрохимической протекает без участия воды и приводит к появлению на поверхности рыхлых и хрупких слоистых оксидов с повышенной проницаемостью, склонностью к растрескиванию и отслоению. Элементы газовой коррозии появляются уже на этапе получения пористого сплава, например, при снижении вакуума при спекании в вакуумной печи или снижении давления инертного газа в СВС-реакторе. Это заметно снижает выносливость пористых сплавов.



3.1. Поляризация поверхности пористого сплава TiNi, полученного методом СВС

В настоящее время стандартным методом исследования коррозионной стойкости медицинских сплавов является метод потенциодинамической анодной и катодной поляризации. Несмотря на то что он является косвенным методом исследования коррозионной стойкости, а интерпретирование его результатов значительно сложнее прямых методов исследования, он получил широкое распространение благодаря высокой чувствительности и информативности.

Методами потенциодинамической поляризации было проведено исследование поверхности в 1% HCl монолитных сплавов никелида титана, в том числе модифицированных, и пористого СВС–TiNi без модификации. Сравнение анодного поведения немодифицированных сплавов и модифицированных электрополировкой и ионной имплантацией азота позволило установить причины анодной пассивности пористых сплавов СВС–TiNi.

Сравнительный анализ анодных зависимостей потенциодинамической поляризации показал (рис. 3.1), что образцы монолитного сплава никелида титана модифицированные анодным оксидированием и имплантацией ионов азота с примесью углерода ведут себя в хлоридсодержащих средах подобно пористому СВС–TiNi, который не подвергался никаким дополнительным обработкам [1].

Это доказывает высокую коррозионную стойкость поверхностных слоев интерметаллических оксикарбонитридов, присущую металлокерамикам. Маловероятно, что структура и химический состав поверхности исследованных образцов одинаков, при этом основа сплава одинаково надежно защищена коррозионно-стойкими слоями интерметаллических оксикарбонитридов и неметаллическими слоями.

Сложный микрорельеф поверхности пор и затрудненный доступ к поверхности не позволяют измерить электрический потенциал поверхности пор.



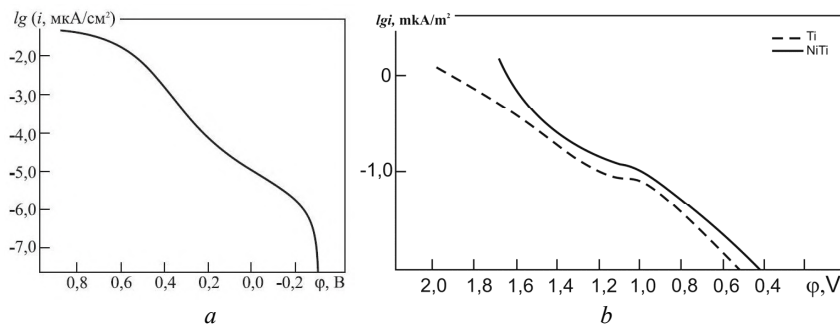


Рис. 3.1. Анодное поведение: *a* – пористого СВС – никелида титана без дополнительной обработки; *b* – монолитных образцов титана и никелида титана, модифицированных анодной полировкой и последующей ионной имплантацией азота

Закономерности распределения электрического потенциала исследовали в сечении межпоровых перегородок, так как только поверхность плоского шлифа доступна для атомносиловой микроскопии. При этом учитывали, что поверхность пор и межпоровых перемычек образована с участием одних и тех же оксикарбонитридных неметаллических фаз и включений. Но достоверность результатов измерения потенциала поверхностных фаз в их сечении значительно ниже. Картирование было проведено на шлифе пористого сплава СВС–TiNi при помощи сканирующего зондового микроскопа «НТ-МДТ» с вакуумной камерой SOLVER HV на площадках 10×10 и 20×20 мкм (рис. 3.2, 3.3).

Во всех исследованных образцах неоднородность распределения потенциала в сечении межпоровых перегородок коррелирует со структурно-фазовой неоднородностью сплава СВС–TiNi. Отклонения потенциала вызваны структурно-фазовой неоднородностью исследованной поверхности. Все фазовые неоднородности обнаружены в виде включений в зернах TiNi, на границах зерен и на поверхности пор.



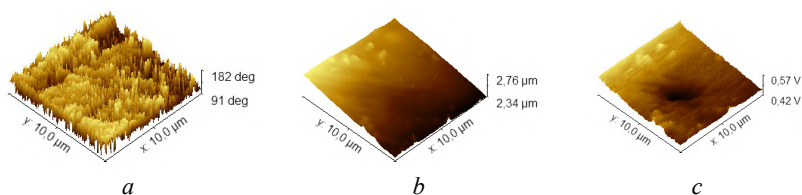


Рис 3.2. Картирование рельефа поверхности образца CBC–TiNi (участок 1) методом атомно-силовой микроскопии в различном виде: *a* – фазовое изображение; *b* – высота; *c* – распределение поверхностного потенциала

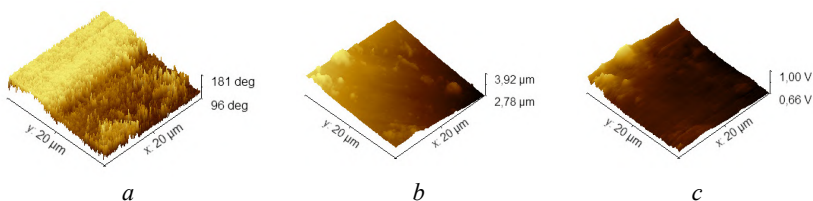


Рис. 3.3. Картирование рельефа поверхности образца CBC–TiNi (участок 2) методом атомно-силовой микроскопии в различном виде: *a* – фазовое изображение; *b* – высота; *c* – распределение поверхностного потенциала

Неоднородности были разделены на три группы: структурная и концентрационная неоднородность основной интерметаллической фазы TiNi; другие интерметаллиды системы Ti–Ni и их оксикарбонитриды; неметаллические включения на основе Si, Al, Ca, Mg, P, K, Na, Cl, S. Из них самую важную роль с точки зрения коррозионной стойкости играют неметаллические слои на поверхности пор [2, 3]. Большинство неметаллических неоднородностей в зернах и на границах зерен должны заметно снижать усталостную прочность имплантатов. Поляризация металлической поверхности заметно усиливается при контакте с хлорсодержащими электролитами, которыми являются тканевые жидкости [4]. Неоднородность фазового состава поверхности имплантата ведет к ее избирательной поляризации и неравномерному анодному растворению. Таким образом, цитосовместимость поверхности, которая является



важнейшим фактором начального этапа биоинтеграции имплантата, существенно зависит от неоднородности структурно-фазового состава поверхности имплантата.

3.2. Структурные особенности газовой коррозии поверхностных фаз никелида титана

Электрохимическая пассивность сплавов NiTi имеет большое значение при использовании их в медицине [5, 6]. Пассивность к хлорсодержащим электролитам возникает благодаря образующимся на поверхности NiTi слоям оксида титана, препятствующим растворению и проникновению Ni в организм. Фазовый состав окисленной поверхности сильно зависит от температуры и времени обработки. В процессе поляризационных испытаний по мере роста потенциала некоторые пассивирующие фазы после образования растворяются и формируются новые фазы [7, 8]. Всего известно до 15 видов оксидных включений на поверхности NiTi. Основными типами включений в оксидной пленке являются TiO, TiO₂ и Ti₂O₃. При этом TiO₂ присутствует в своих различных модификациях (рутил, анатаз, брукит). Состав диоксида титана зависит от температуры обработки, при температурах выше 600 °C TiO₂ присутствует в нескольких модификациях [9].

При поляризационном исследовании пористых и монолитных сплавов основным образцом исследования является пористый TiNi, полученный методом СВС. Для анализа причин его высокой коррозионной стойкости, установленной в процессе экспериментов были дополнительно исследованы спеченные пористые и монолитные образцы. Монолитный и спеченный сплавы TiNi являются образцами сравнения. Отличия между ними в процессе окисления на воздухе возникают благодаря разной удельной поверхности окисления и различию в химическом составе поверхности. Образцы трех сплавов TiNi: пористого СВС, пористого спеченного и



монолитного, были окислены на воздухе при 950 °С. Методами РСА, РЭМ и оптической микроскопии был исследован структурно-фазовый состав поверхностных слоев окисленных образцов.

3.2.1. Исследование структурно-фазового состава окисленной поверхности монолитного сплава TiNi

Поверхность монолитного сплава TiNi исследована методом XRD до и после окисления (рис. 3.4). На поверхности неокисленного образца обнаружены интерметаллид TiNi в кристаллографической модификации B2 с ОЦК структурой ($a = 0,302$ нм) и перитктическая фаза Ti_2Ni ($a = 1,133$ нм).

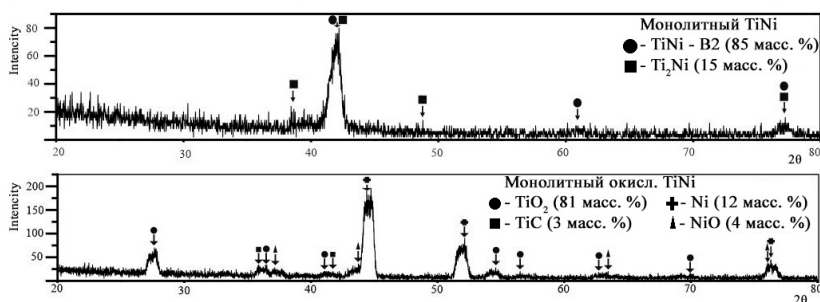


Рис. 3.4. Рентгенограммы поверхностных слоев монолитных сплавов TiNi

При окислении монолитного сплава на поверхности образуются новые фазы, которые экранируют матрицу от рентгеновского излучения. Новые фазы соответствуют оксидам титана, найденным на поверхности окисленного монолитного Ti. На рентгенограммах, снятых с поверхности шлифов сплавов, после окисления определяются рефлексы диоксида титана TiO_2 со структурой рутила. Внедрение кислорода через поверхность вызывает сегрегацию ионов Ti_4^+ вблизи поверхности, которые взаимодействуют с ним. Постепенное обогащение твердого раствора кислородом приводит

к распаду матричной фазы TiNi вблизи поверхности с выделением вторичной фазы TiNi_3 , и в матрице формируется двухфазная смесь $\text{TiNi} + \text{TiNi}_3$. Таким образом, взаимодействие с кислородом смещает концентрационный состав матрицы в сторону никеля. При достижении определенной концентрации кислорода образуется свободный Ni ($a = 0,352$ нм), который частично окисляется, образуя оксид никеля NiO ($a = 0,417$ нм). Его объемная доля составляет до 12%. Учитывая, что реакционная способность никеля к образованию оксидов хуже, чем у титана, количество NiO (4 масс. %) на рентгенограмме небольшое. Помимо оксидов титана и никеля на поверхности также образовалась фаза карбида титана TiC ($a = 0,432$ нм) из-за взаимодействия Ti_4^+ с углекислым газом CO_2 .

На темнопольном изображении поверхности окисленного образца монолитного TiNi на отдельных участках видна фаза зеленого цвета, которая равномерно распределена по всей окисленной поверхности шлифа (рис. 3.5).

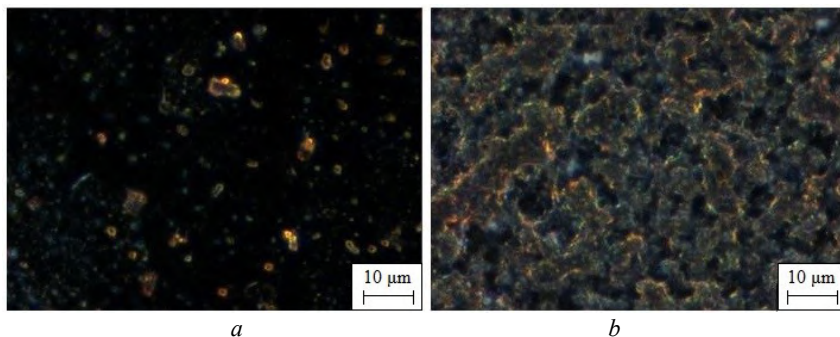


Рис. 3.5. Оптическая темнопольная микроскопия поверхности монолитного TiNi до окисления (*a*); после окисления (*б*) при 100-кратном увеличении

Из литературы известно, что при электрохимическом окислении никеля раствор кислот окрашивается в зеленый цвет [10]. При термическом окислении образец покрылся рыхлым слоем золотистого цвета. Обнаруженный на рентгенограмме диоксид титана в



модификации рутила имеет золотистый цвет [11]. Толщина оксидного слоя у окисленного образца составляет 10–12 мкм (рис. 3.6).

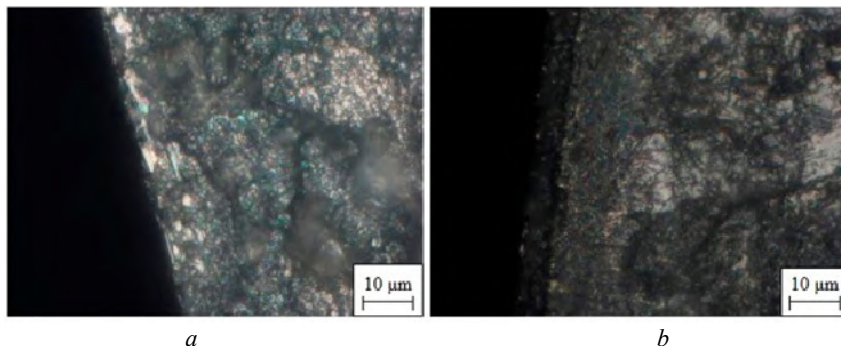


Рис. 3.6. Светлопольная оптическая микроскопия поперечного сечения монолитного TiNi окисления (a); после окисления (b) при 100-кратном увеличении

На снимке окисленной поверхности отчетливо видна градиентная пористая структура оксидного слоя, который вырос на шлифованной плоскости во время отжига (рис. 3.7).

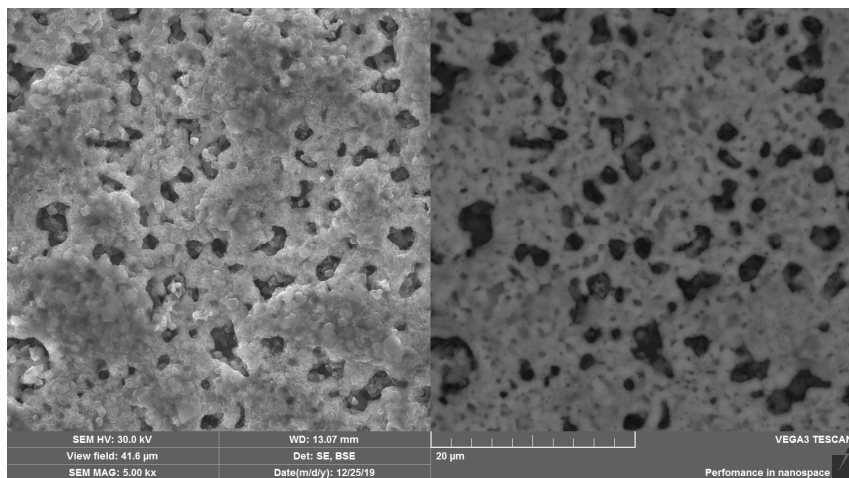


Рис. 3.7. РЭМ окисленной поверхности монолитного TiNi



Пористый слой образован гранулами, которые в нижней части слоя составляют 1–3 мкм. Поры между гранулами составляют 1–4 мкм. В верхней части слоя гранулы выросли в результате коагуляции до 5–10 мкм, а поры между ними – до 10–15 мкм.

На поверхности разрушения видна матрица, образованная мартенситными кристаллами дендритной формы (рис. 3.8). Также видны единичные неметаллические включения 5–10 мкм.

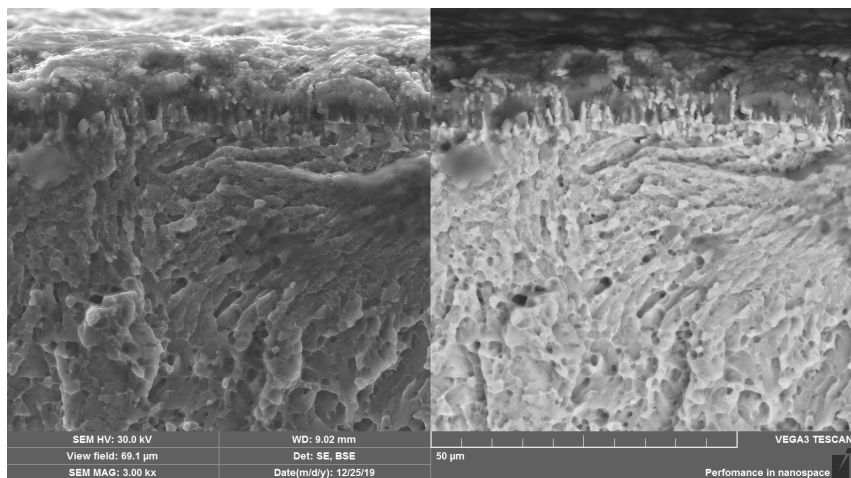


Рис. 3.8. РЭМ поверхности разрушения при ударном изгибе монолитного окисленного образца TiNi

Хорошо различима граница окисленного слоя толщиной около 5 мкм, ниже которого находится монослой столбчатых кристаллов, размеры которых не превышают 3 мкм. Под ним находится неокисленная матрица.

3.2.2. Исследование структурно-фазового состава окисленной поверхности пористого сплава TiNi, полученного методом СВС

Поверхность пористого сплава TiNi, полученного методом СВС, исследована методом XRD до и после окисления (рис. 3.9).



На поверхности сплава до окисления помимо интерметаллида TiNi в кристаллографической модификации B2 обнаружена смесь фаз Ti_2Ni и Ti_4Ni_2O ($a = 1,132$ нм), которая всегда образуется в результате СВС. Межзеренная фаза Ti_2Ni образуется в результате ливкации при перитектической реакции вблизи поверхности и в виде вторичных выделений в твердой фазе TiNi. Фаза Ti_4Ni_2O – это производная от примесей внедрения (O, C, N) в фазу Ti_2Ni . Чаще всего структурные линии фаз Ti_2Ni и Ti_4Ni_2O на рентгенограмме отличить друг от друга невозможно из-за незначительных различий в их кристаллических решетках. Процессы окисления в пористом сплаве СВС проходят в меньшей степени, чем в спеченном, так как большая часть матрицы защищена поверхностным слоем. В результате окисления пористых сплавов TiNi на шлифованной поверхности появляются новые оксидные фазы, такие же, как и на поверхности окисленных монокристаллических сплавов Ti и TiNi, которые образованы в результате сегрегации ионов титана Ti_4^{+} к поверхности сплава и взаимодействия с кислородом.

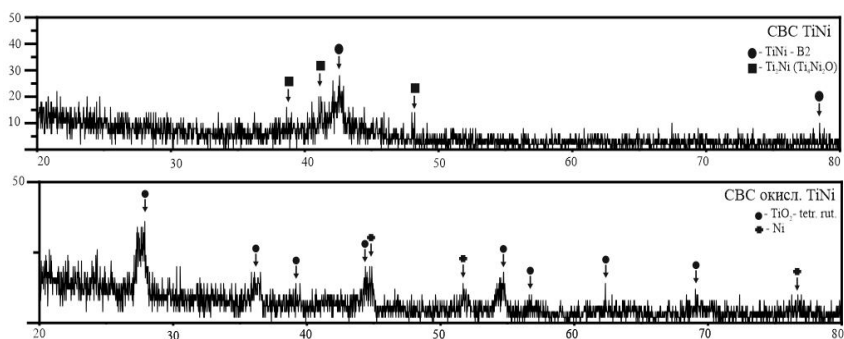


Рис. 3.9. Рентгенограммы пористых сплавов CBC–TiNi

До окисления сплава по контуру пор виден блестящий поверхностный слой (указан красными стрелками) (рис. 3.10, а). После термического окисления видны равномерный белый слой, который

соответствует диоксиду титана TiO_2 в модификации рутила, и небольшие области зеленого цвета, которые предположительно принадлежат оксиду или гидроксиду никеля. Но в рентгеновском спектре обнаружен свободный никель (рис. 3.10, *b*).

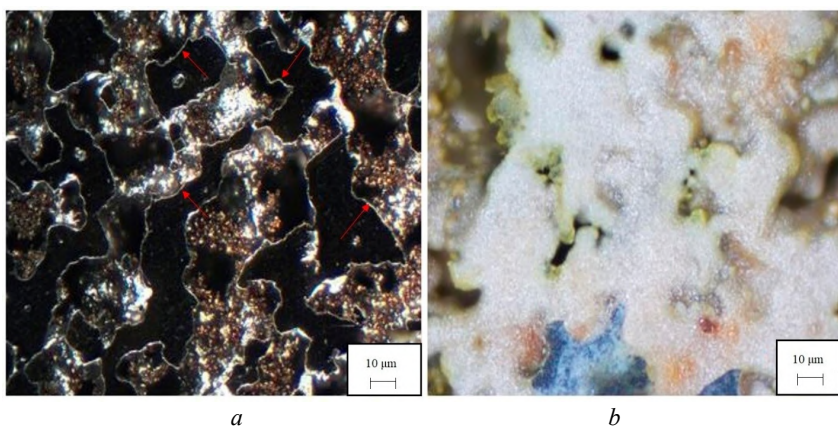


Рис. 3.10. Темнопольные оптические изображения шлифов пористых образцов CVC–TiNi до окисления (*a*); после окисления (*b*)

На снимке окисленного образца видно, что желто-бурые оксидные слои покрывают матрицу TiNi (рис. 3.11). Межпоровые перемычки визуально не окислены. Толщина измененного слоя примерно 150 мкм. В поверхностном слое оксиды никеля обнаружены не были из-за присутствия поверхностного защитного слоя, который обеспечивает пористому CVC сплаву высокую коррозионную стойкость.

Влияние отжига на внутреннюю структуру сплава CVC–TiNi изучали визуально, используя РЭМ поверхности разрушения (рис. 3.12–3.14). Образец имеет слоистую структуру, образованную реакционными слоями, соединенными между собой перемычками толщиной 0,1–0,2 мм (рис. 3.12).



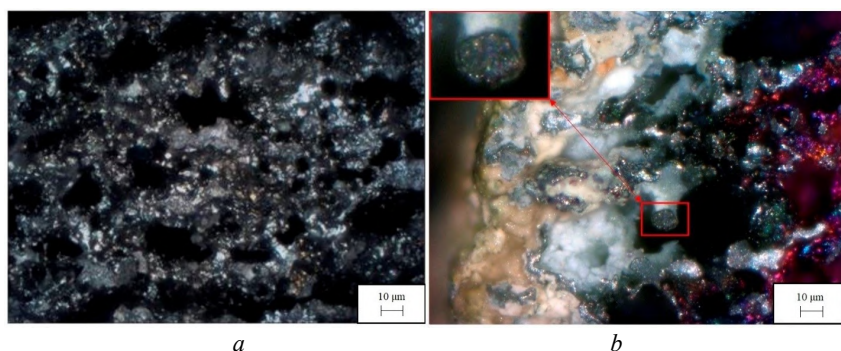


Рис. 3.11. Темнопольная оптическая микроскопия разрушенного пористого образца CBC–TiNi неокисленного (*a*); окисленного (*b*) при 20-кратном увеличении

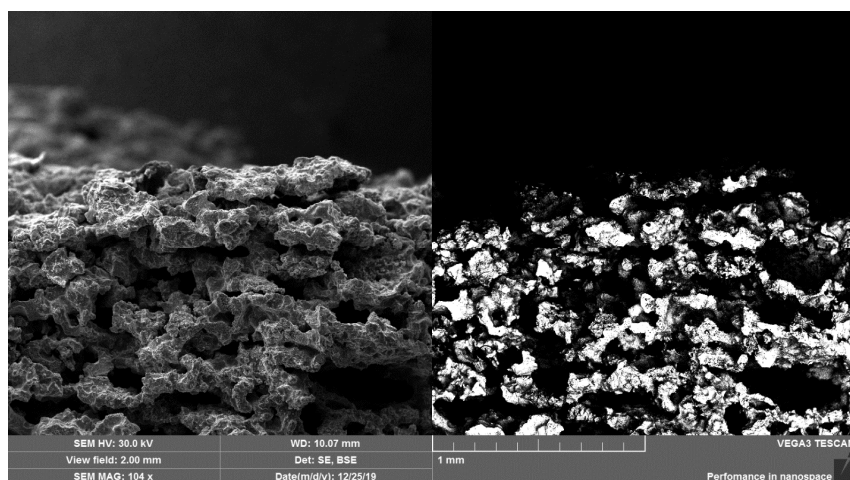


Рис. 3.12. Общий вид окисленного пористого сплава CBC–TiNi

Окисленный пористый каркас сплава CBC–TiNi покрыт равномерно распределенным рыхлым слоем оксидов титана (рис. 3.13). На поверхности пористого каркаса видны включения кубической формы и кристаллы игольчатой формы размером около 2 мкм. Ку-



бические кристаллы, возможно оксидов титана, при слиянии образуют гранулы, которыми покрыта вся поверхность пористого каркаса.

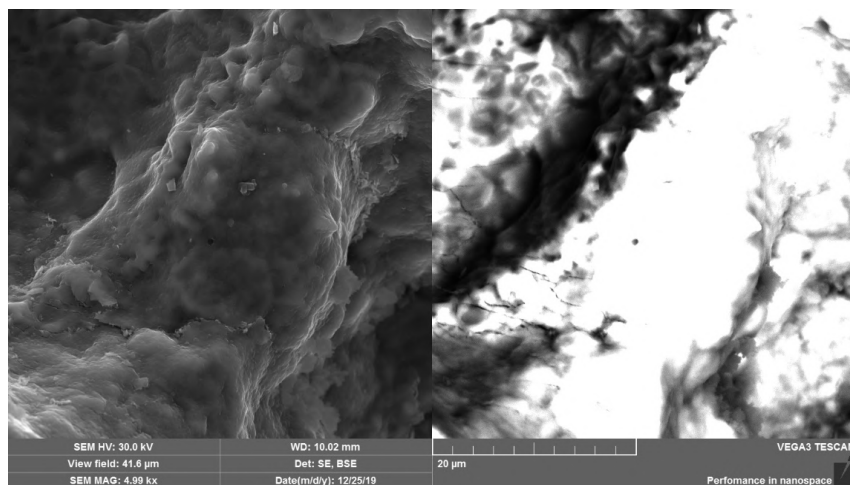


Рис. 3.13. РЭМ окисленной перемычки пористого сплава CVC–TiNi

На поверхности разрушения в оболочке перемычек обнаружены многочисленные продольные трещины, которые появились в результате отжига (рис. 3.14). Такие трещины в системе TiNi обычно образуются в фазе Ti_2Ni из-за превышения термическими напряжениями критического уровня. Поверхность разрушения оболочки пористого каркаса отличается от основного массива плотной и плоской поверхностью, которая возникает благодаря более высокой прочности в сравнении с фазой TiNi. Кроме того, на BSE изображении во внешней части оболочки по контрасту можно выделить двойной слой толщиной 1–1,5 мкм. BSE изображение отражает различия в фазовой структуре. При этом SE изображение, лучше отражающее рельеф, не выделяет никаких зон. Таким образом, можно утверждать, что внешний двойной слой имеет некие структурно-фазовые отличия от остальной части оболочки. Веро-



ятно, основная часть оболочки и внешний двойной слой насыщены различными примесями внедрения. Таким образом, можно утверждать, что упрочненная хрупкая оболочка пористого каркаса имеет градиентную слоистую структуру. Под оболочкой находится матричная фаза, которая разрушилась вязко. В матрице находятся многочисленные хрупкие включения различной формы.

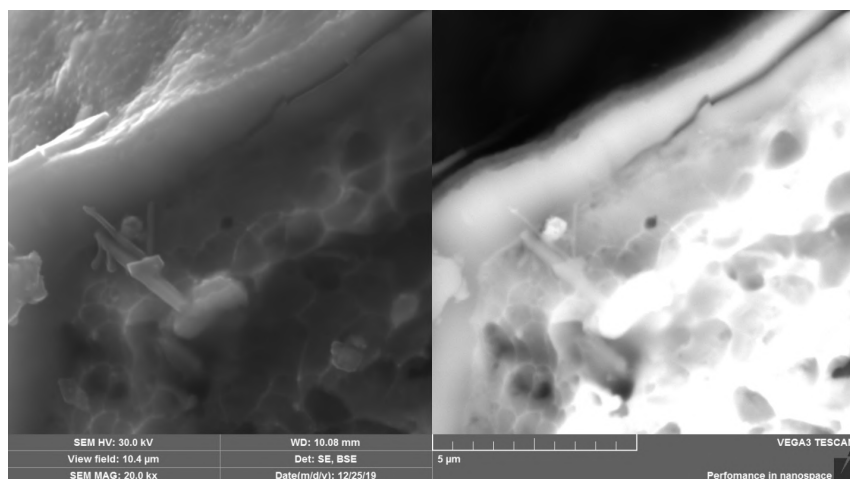


Рис. 3.14. РЭМ поверхности разрушения перемычки.
Левая часть – SE, правая часть – BSE

3.2.3. Исследование структурно-фазового состава поверхности окисленного пористого сплава $TiNi$, полученного спеканием

На рентгенограмме поверхности пористого сплава до окисления обнаружена группа рефлексов от интерметаллических соединений $TiNi$, Ti_2Ni (рис. 3.15). Интерметаллид $TiNi$ присутствует в кристаллографической модификации B2. В спеченных сплавах объемная доля фазы Ti_2Ni меньше, чем в СВС, так как Ti_2Ni присутствует только в виде вторичных выделений в матрице.



После окисления на рентгенограмме образца обнаружены рефлексы группы диоксидов титана тетрагональной и моноклинной ($a = 0,485$ нм, $b = 0,509$ нм, $c = 0,491$ нм) сингоний, включая модификацию рутила. Образовались они, как и в случае с монолитным и СВС образцами, в результате термодинамического распада матричной фазы при окислении $\text{TiNi} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ni} + \text{NiO}$. При достижении определенной концентрации кислорода образуется свободный никель, который частично окисляется, образуя оксид никеля. Степень окисления никеля в спеченных образцах значительно выше, чем при СВС.

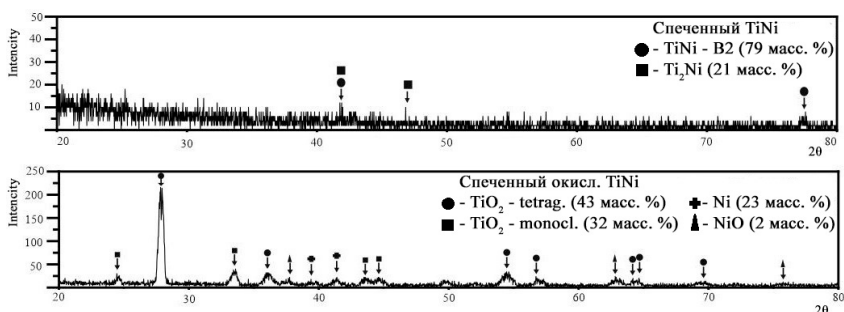


Рис. 3.15. Рентгенограммы спеченных образцов TiNi

На поверхности окисленного образца (рис. 3.16) обнаружены небольшие участки зеленого цвета, которые предположительно соответствуют оксиду никеля. Значительную часть поверхности занимает фаза желто-бурого цвета, которая, вероятно, принадлежит диоксиду титана в модификации рутил.

Большую часть плоской поверхности окисленного пористого образца (рис. 3.17) занимает равномерно распределенная фаза оксида никеля, который, постепенно переходя вглубь образца, сменяется желтой фазой, соответствующей диоксиду титана. Толщина окисленного слоя приблизительно 50–60 мкм.

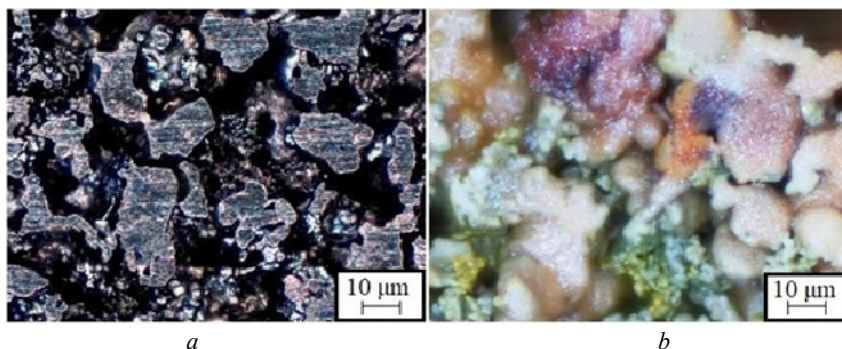


Рис. 3.16. Темнопольные оптические изображения шлифов пористых спеченных TiNi сплавов до окисления (*a*); после окисления (*b*)

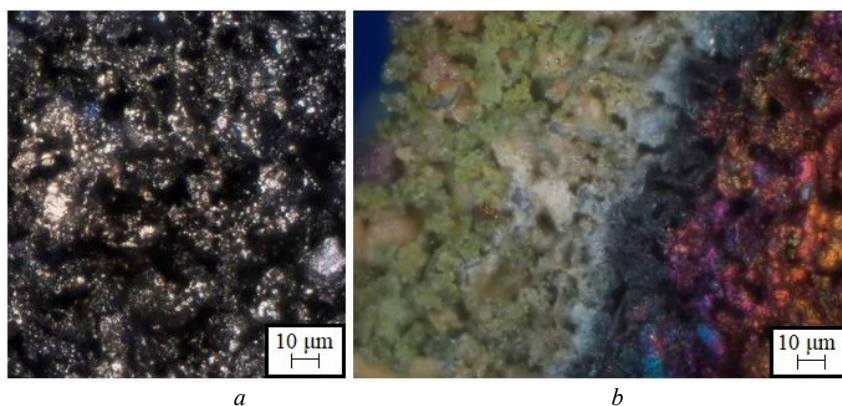


Рис. 3.17. Темнопольная оптическая микроскопия поперечных сечений спеченных образцов до окисления (*a*); после окисления (*b*)

В режиме SE отчетливо видна граница раздела между более прогретой внешней частью образца и менее прогретой внутренней (рис. 3.18). Режим BSE более чувствительный к фазовому составу, чем режим SE, хорошо показывает границу раздела между темной поверхностной и светлой внутренней фазами в каждой перемычке, имеющими разную степень окисления.



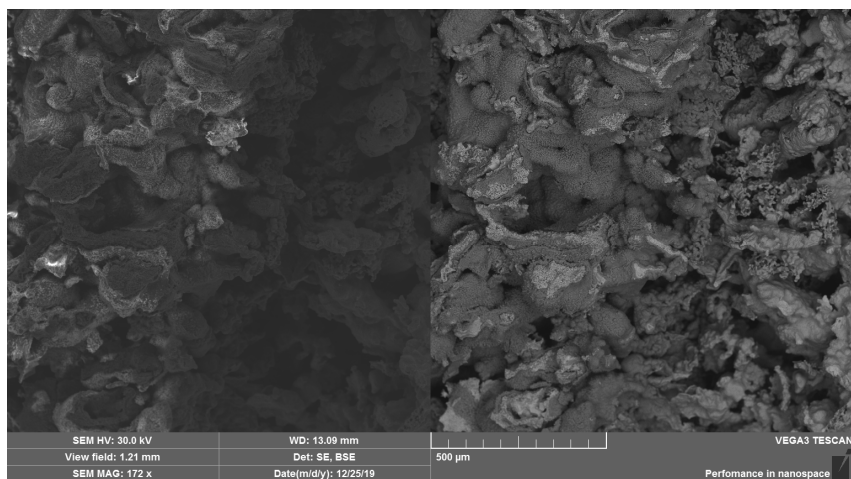


Рис. 3.18. РЭМ изображение поперечного сечения спеченного окисленного TiNi

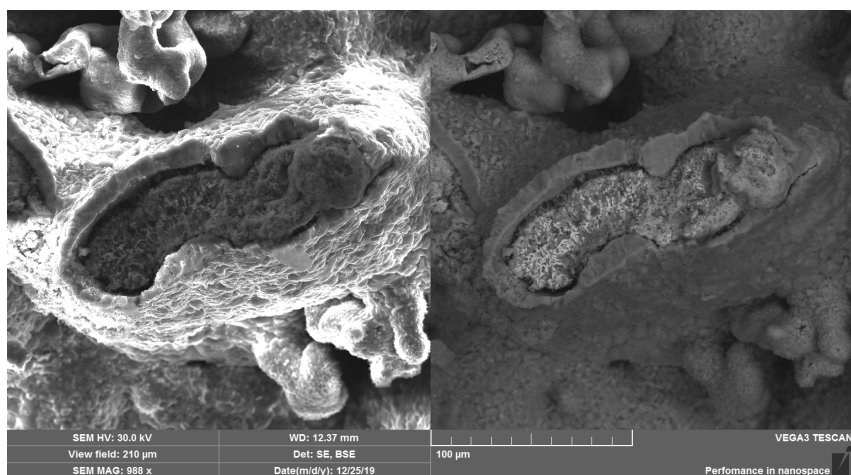


Рис. 3.19. РЭМ поверхности разрушения пористого каркаса спеченного окисленного TiNi



На поверхности разрушения пористого каркаса видно, что в результате термического окисления пористого спеченного TiNi образовалась плотная упрочненная оболочка, которая отслоилась от основы (см. рис. 3.19).

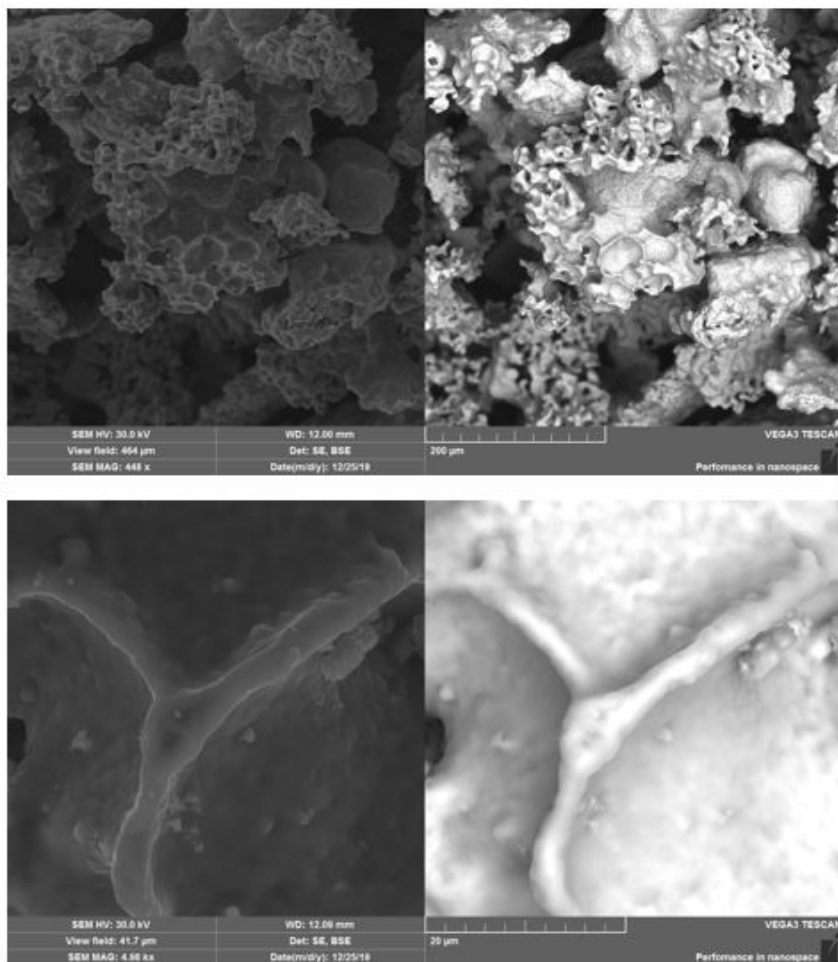


Рис. 3.20. РЭМ губчатой основы пористого каркаса спеченного окисленного TiNi: общий вид и фрагмент



Оболочка имеет переменную толщину от 2 до 10 мкм, а также бóльшую плотность, чем пористая основа TiNi. Если судить по этому, то она сформировалась на этапе спекания образца, но приобрела новые свойства при термическом окислении. В результате объемных эффектов роста при окислении она отслоилась от основы TiNi. Внешняя сторона оболочки состоит из кристаллов размером не более 2 мкм. Основная часть перемычек пористого каркаса, в отличие от оболочки, имеет губчатую структуру (см. рис. 3.20). Средний размер пор находится в интервале от 0,5–2 мкм. Толщина стенок губчатой мелкопористой основы составляет менее 0,5 мкм.

Литература

1. Jasenchuk Yu.F., Gjunter V.E. // 1st International Symposium on Advanced Biomaterials (ISAB). 1997. October 2–5. Montreal, Canada. P. 41.
2. Santo L., Davim J.P. Materials and Surface Engineering // Research and Development Woodhead Publishing Reviews: Mechanical Engineering Series. 2012. P. 97–120.
3. Caliskan H., Panjan P., Kurbanoglu C. Reference module in materials science and materials engineering // Comprehensive Materials Finishing. 2017. Vol. 3. P. 230–242.
4. Chang B., Kathy K.H., Liu S.H. Cell polarization: From epithelial cells to odontoblasts // European Journal of Cell Biology. 2019. Vol. 98, № 1. P. 1–11.
5. Gunter V., Yasenchuk Y., Gunther S., Marchenko E., Yuzhakov M. Biocompatibility of porous shs-tini // Materials Science Forum. 2019. Vol. 970. P. 320–327.
6. Gunther V., Radkevich A., Kang S.B., Chang M.J., Kang J.H. Study of the knitted TiNi mesh graft in a rabbit cranioplasty model // Biomedical Physics and Engineering Express. 2019. Vol. 5, № 2. P. 027005.
7. Mahmud A. Surface oxidation of NiTi and its effects on thermal and mechanical properties // Intermetallics. 2018. Vol. 103. P. 52–62.
8. Firstov G., Kumar Hari, Blanpain B. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy // Biomaterials. 2003. Vol. 23. P. 4863–4871.



9. Экспериментальное исследование сплавов с памятью формы, использующихся в медицине / А.Г. Кучумов [и др.] // Российский журнал биомеханики. 2009, Т. 13, № 3 (45). С. 7–19.

10. Никеля оксиды // Электронная химическая энциклопедия. М., 1988. URL: <http://www.cnshb.ru/AKDiL/0048/base/RN/160001.shtm>

11. Титана оксиды // Электронная химическая энциклопедия. М., 1988. URL: <http://www.cnshb.ru/AKDiL/0048/base/RT/210007.shtm>



Глава 4. Биосовместимость

4.1. Результаты испытаний биологической совместимости пористого никелида титана, полученного методом СВС

Пролиферативную активность клеток можно считать одним из интегральных показателей их жизнеспособности и функциональной активности. Были проведены исследования по оценке влияния образцов из пористого никелида титана на синтез ДНК в клетках *in vitro*, стимулированных к пролиферации [1], поскольку такие клетки наиболее чувствительны к повреждающим воздействиям цитотоксических факторов [2].

Были взяты стромальные клетки костного мозга (СККМ) мышей линии СВА, клетки печени и поджелудочной железы крыс стока Wistar. Для культивирования использована культуральная среда с добавлением 15%-ной эмбриональной телячьей сыворотки («ПанЭко», РФ), культивирование клеток в концентрации $2,5 \times 10^6$ клеток/мл проводилось в течение 24 ч с добавлением образцов из пористого никелида титана, данные представлены в табл. 4.1.

В ходе культивирования клеток при прямом контакте с поверхностью образцов из никелида титана обнаружено снижение включения ^3H -тимидина ядрами всех типов клеток по сравнению с контролем. Между тем выявленные различия не носили достоверно значимый характер, т.е. добавление образцов из никелида титана достоверно не изменяло пролиферативную активность тестируемых клеток.

Культивирование СККМ, клеток печени и поджелудочной железы в течение суток при прямом контакте с образцами из никелида титана указало на большую пролиферативную активность стромальных клеток костного мозга по сравнению с другими клетками *in vitro* (табл. 4.1).



Данный результат вполне логичен вследствие, того что клетки при адгезии «переключаются» на программу дифференцировки (если они недифференцированные) или начинают выполнять свои предусмотренные в организме функции *in situ* (если они дифференцированные).

Т а б л и ц а 4.1

Пролиферативная активность стромальных клеток костного мозга, клеток печени и клеток поджелудочной железы, меченных ^3H -тимидином, при культивировании с образцами из пористого никелида титана (имп/мин), ($X \pm m, n = 5$)

Название клеточной линии	Стромальные клетки костного мозга	Клетки печени	Клетки поджелудочной железы
	Количество импульсов/мин		
Интактные клетки	14 547 \pm 1 991	7 848 \pm 798	5 723 \pm 994
С пористым TiNi	14 082 \pm 1 988	7 248 \pm 816	4 973 \pm 840

Дальнейшие исследования были направлены на выяснение количественных и временных характеристик при комбинированном культивировании ядросодержащих клеток костного мозга с образцами из пористого никелида титана. В культуральные флаконы вносили различные концентрации клеток костного мозга: $1,0 \times 10^6$, $1,5 \times 10^6$, $2,0 \times 10^6$, $2,5 \times 10^6$, $3,0 \times 10^6$, $3,5 \times 10^6$, $4,0 \times 10^6$ ядросодержащих клеток/мл полной культуральной среды; в параллельные пробы с идентичными концентрациями помещали образцы из пористого никелида титана. Культивирование длилось 5 суток. Данные по количественному составу клеточной суспензии в течение пятисуточного культивирования представлены в табл. 4.2.

При анализе результатов данной таблицы следует сказать, что максимальное сохранение числа ядросодержащих клеток костного мозга достигается при культивировании в концентрации $2,5 \times 10^6$ клеток/мл. Так, на 5-е сутки при данной концентрации клеток выживает 76% клеток при культивировании без никелида титана и 72% клеток при культивировании с никелидом титана (табл. 4.2).



Таблица 4.2

**Динамика изменения количества ядродержащих клеток костного мозга
в течение пятисуточного культивирования**

Исходная концентрация клеток ($\times 10^6$ кл/мл)	Количество жизнеспособных клеток, (млн/мл)				
	1 сут	2 сут	3 сут	4 сут	5 сут
<i>Клетки костного мозга</i>					
1,0	1,1	1,2	1,0	0,7	0,5
1,5	1,7	1,6	1,7	1,1	0,9
2,0	2,2	2,2	1,9	1,5	1,1
2,5	2,7	2,8	2,5	2,1	1,9
3,0	3,3	3,1	2,4	1,8	1,2
3,5	3,5	3,1	2,6	1,8	1,3
4,0	3,5	2,7	2,1	1,7	1,1
<i>Клетки костного мозга с пористым никелидом титана</i>					
1,0	1,1	1,1	1,1	0,6	0,5
1,5	1,7	1,6	1,6	1,0	0,8
2,0	2,1	2,0	1,7	1,3	1,0
2,5	2,6	2,6	2,5	2,1	1,8
3,0	3,1	3,0	2,5	1,6	1,1
3,5	3,4	3,0	2,6	1,8	1,3
4,0	3,5	2,7	2,0	1,5	1,0

Можно предположить, что оптимальной концентрацией культивирования клеток костного мозга без матриц и с внеклеточными матриксами из никелида титана являются концентрация $2,5 \times 10^6$ клеток в миллилитре среды и сроки культивирования в условиях *in vitro* 1–3 сут, когда сохраняется оптимальное количество клеток. Также следует сказать, что присутствие никелида титана в культуральном флаконе практически не влияет на количественный состав клеток в процессе пятисуточного культивирования *in vitro*. Таким образом, показано, что исследуемые пористые образцы из никелида титана не влияли на экспансию костного мозга *in vitro*.

Выбор имплантата с оптимальным распределением пор по размерам для каждого типа тканевого ложа имплантата является важной задачей оптимизации роста клеток, их пролиферации, а также формирования новых тканей и сосудов [3–5].



Для визуализации клеток после культивирования СККМ на пористых образцах из никелида титана применяли двойную окраску акридиновым оранжевым и этидиумом бромидом. Стоковый раствор красителей готовили следующим образом: 1,5 мг акридинового оранжевого и 5 мг этидиума бромида растворяли в 1 мл 95%-ного этанола, затем добавляли 5 мл дистиллированной воды. Рабочий раствор красителей готовили из стокового путем растворения в стократном объеме PBS. Для окрашивания образцы, предварительно отмытые от среды для культивирования, заливали рабочим раствором красителей на 5 мин. В результате происходило окрашивание живых клеток акридиновым оранжевым, а мертвых – этидиумом бромидом.

Локализацию внеклеточного матрикса в образцах по флуоресценции фиксировали с помощью лазерного сканирующего конфокального микроскопа LSM-750 (Carl Zeiss Microscopy, Германия). Возбуждение флуоресцентного акридинового оранжевого производили лазером с длиной волны 488 нм, регистрировали флуоресценцию в диапазоне 495–545 нм. Возбуждение флуоресцентного этидиума бромида производили лазером с длиной волны 561 нм, регистрировали флуоресценцию в диапазоне 580–690 нм. В результате получали наложение флуоресцентных изображений локализаций акридинового оранжевого (зеленый цвет), этидиума бромида (красный цвет) и изображения, полученного в режиме проходящего света.

С помощью конфокальной микроскопии было установлено, что на ранних этапах интеграции контакт клеточной массы и пористого сплава носит точечный характер (рис. 4.1). Зеленые волокна межклеточного вещества образуют с поверхностью контактные точки и пятна. На начальном этапе интеграции сложно отличить клеточные ядра от неметаллических включений на поверхности сплава, так как они близки по форме размерам. Кроме того, многие поверхностные включения флуоресцируют в зеленом диапазоне.

Перечисленные факторы затрудняют анализ цитосовместимости, но можно уверенно сказать, что клетки не избегают неметал-



лических включений, а возможно, и предпочитают контактировать с неметаллическими фазами на поверхности сплава.

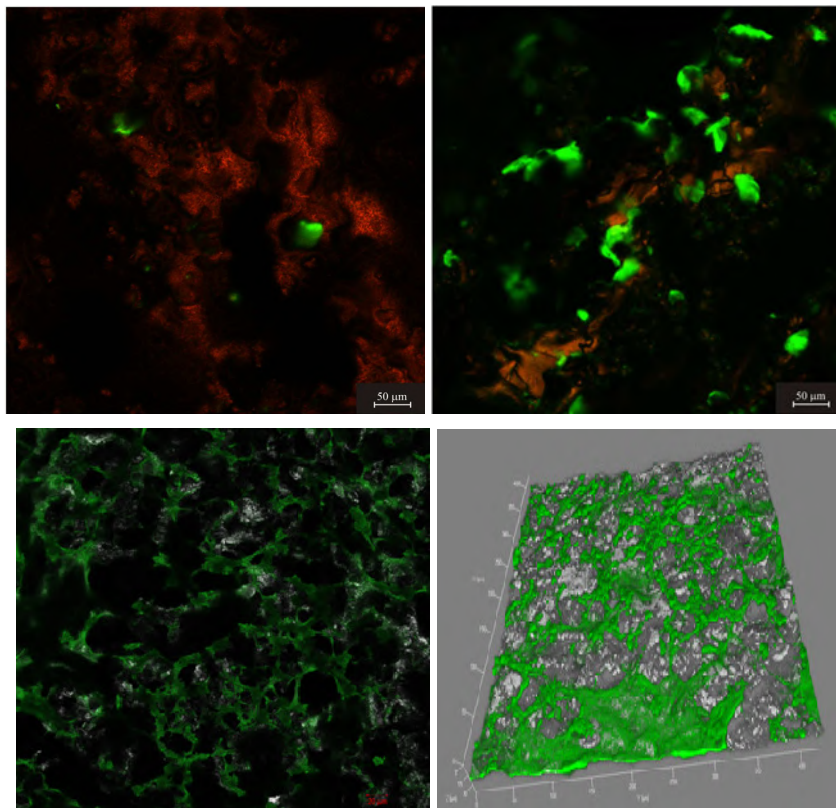


Рис. 4.1. Развитие клеточной культуры на поверхности пористого никелида титана, полученного методом СВС

При дальнейшем развитии клеточной массы принцип точечного контакта клеток с пористым сплавом сохраняется. Засеянные на поверхность пористого сплава СВС–TiNi мезенхимальные клетки костного мозга прикрепляются к поверхности стенок пор, затем



активно растут, размножаются и закрывают поверхность пор. Рост клеток и межклеточного вещества приводит к появлению качественных особенностей клеточной массы и особенностям ее прикрепления к поверхности пористого сплава. Динамика интеграции клеточного материала зависит от морфологии поверхности стенок пор и размера пор материала.

4.2. Цитотоксическая активность образцов из пористого никелида титана с различным средним размером пор со стромальными клетками костного мозга

Микрорельеф и электрохимия поверхности пористого сплава СВС–TiNi играет важную роль в цитосовместимости сплава и адгезии клеток. Пористый каркас сплава содержит систему взаимосвязанных пор с бимодальным или полимодальным распределением по размерам, что положительно влияет на интеграцию в биологические ткани. Пористый сплав из никелида титана, полученный методом СВС, имеет поверхность, микрорельеф которой меняется в широком диапазоне размеров, что также положительно сказывается на культивировании и росте клеток различных тканей организма.

Наряду с большой площадью формирующегося интерфейса металл–ткань в больших и средних порах сохраняется открытым просвет мелких пор, благодаря которым сохраняется фильтрация тканевых жидкостей. Чрезмерно большие поры (более 500 мкм) ингибируют адгезию клеток, уменьшая костеобразование и вращание сосудов, и наоборот, малые поры (менее 100 мкм) затрудняют диффузию питательных веществ и метаболитов, но стимулируют остеогенез, уменьшая пролиферацию клеток.

При этом в процессе культивирования в пластиковых флаконах фирмы «Corning» *in vitro* было установлено, что уже к 6-м суткам преобладающими элементами были округлые клетки, которые к 12-м суткам трансформировались в различные клеточные линии.



Среди них преобладали фибробластоподобные ($28,3 \pm 3,4\%$) и округлые клетки ($21,2 \pm 2,2\%$), затем хондроциты ($18,9 \pm 3,7\%$), мышечные элементы ($14,0 \pm 2,9\%$), нервные ($9,7 \pm 3,1\%$), эпителиоподобные ($4,1 \pm 1,2\%$) и недифференцированные клетки ($3,8 \pm 0,5\%$). Колонии в культуре обнаруживались, начиная с 6-х суток ($4,3 \pm 0,3\%$), достигая максимума к 12–14-му дню ($20,1 \pm 5,3\%$), после чего они сливались и формировали монослой [6].

Приготовление культуры стромальных клеток костного мозга осуществляли по описанной в главе 2 методике. Предкультивированный клеточный материал представлял собой однородные прикрепившиеся к пластику фибробластоподобные клетки. Клеточная суспензия считалась пригодной для трансплантации, так как сохраняла пролиферативную активность и содержала единичные проценты (до 4%) нежизнеспособных клеток. Для экспериментов использовали клетки 2-го пассажа.

Стерильные диски из никелида титана разной пористости и размером 3×10 мм были помещены в двенадцатилуночные стерильные планшеты. Суспензия мышинных стромальных клеток костного мозга в количестве 1×10^5 клеток в 2 мл среды DMEM с добавлением 10% ЭТС была нанесена на поверхность образцов из пористого никелида титана, после чего образцы инкубировались при температуре 37°C с 5%-ным содержанием CO_2 в увлажненной атмосфере в течение 3 сут. Культуральная среда не менялась. Адгезию клеток визуализировали с помощью электронного сканирующего микроскопа. Контролем служили СККМ, растущие на культуральном пластике. Цитотоксическая активность образцов из никелида титана против стромальных клеток костного мозга была исследована с помощью МТТ-теста и имела достоверные различия для пористых образцов с различным средним размером пор (табл. 4.3).

Сравнительный анализ цитотоксичности испытуемых образцов из пористого никелида титана показал, что образцы со средним размером пор 83 и 150 мкм вызывают 40 и 31%-ное (соответственно) снижение жизнеспособности стромальных клеток костного



мозга в течение 3 сут культивирования. При этом, как видно из приведенной таблицы, минимальный цитотоксический эффект наблюдается только у образцов со средним размером пор – 375 мкм. То есть угнетение пролиферативной активности СККМ обусловлена присутствием в материале различных пор и соответствующей структуры поверхности. Это обусловлено разными режимами получения такого вида материала. Таким образом, как видно из табл. 4.3 наиболее эффективным клеточным матриксом для стромальных клеток костного мозга является пористый никелид титана со средним размером пор 375 мкм. В дальнейших исследованиях по развитию и дифференцировке стромальных клеток костного мозга мы использовали внеклеточные матриксы с аналогичным средним размером пор и распределением пор.

Т а б л и ц а 4.3

Цитотоксическая активность пористых образцов из никелида титана различного среднего размера пор со стромальными клетками костного мозга, ($X \pm m$, $n = 4$)

Время культивирования, сут	Средний размер пор, мкм		
	83	150	375
	% к контролю		
1	90 ± 2	91 ± 3	96 ± 2
2	65 ± 2	75 ± 2	89 ± 2 $p \leq 0,05$
3	60 ± 2	69 ± 2	82 ± 2 $p \leq 0,05$

Примечание. $p \leq 0,05$ – различия с группами «83» и «150».

В дальнейшем мы также регистрировали скорость адгезии и пролиферации СККМ на данном виде матрикса. Экспериментальные данные показали, что полная адгезия стромальных клеток костного мозга на матриксах из никелида титана наблюдалась спустя 3–6 ч после начала инкубации и их морфология соответствовала фибробластоподобному типу клеток (рис. 4.2).



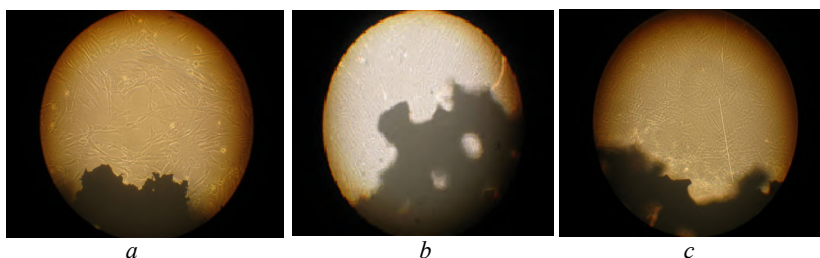


Рис. 4.2. Вращение клеток в микропоры: *a* – 2-е сутки; *b* – 4-е сутки; *c* – 6-е сутки после засева фибробластами. $\times 200$

На завершающем этапе культивирования в течение нескольких дней формировался монослой клеток на поверхности пор матриц, при этом происходило вращение некоторых клеток в микропоры стенок.

4.3. Экспериментальное и клиническое применение имплантатов из пористого никелида титана

4.3.1. Экспериментальная реконструкция грудной стенки собак пористыми имплантатами сплава CBC–TiNi

Высокая усталостная прочность и биоинертность сверхэластичного пористого сплава CBC–TiNi позволили применить этот материал в составе комбинированных имплантатов ребер грудной клетки. Каждый комбинированный имплантат содержал три сверхэластичных компонента из никелида титана: центральную пластину толщиной 300 мкм из монолитного сплава; наружные пластины толщиной 300–400 мкм из пористого сплава CBC–TiNi; скрепляющую металлокерамическую нить толщиной 60 мкм. Фазовое превращение аустенит-мартенсит-аустенит, вызванное знакопеременной внешней нагрузкой в



каждом из компонентов комбинированного имплантата, позволило имплантатам успешно выдержать *in vivo* более 15×10^6 циклов изгибающей и растягивающей нагрузки без признаков разрушения. Обратимый фазовый переход создает условия для релаксации напряжений без накопления пластической деформации и возникновения дефектов структуры.

Результаты экспериментальных испытаний при реконструктивной хирургии грудной стенки у собак подтвердили высокую функциональность пористого сплава и дали новые научные результаты. Клиническую оценку эффективности имплантатов проводили на 10 животных, где выполнили замещение резецированных участков ребер пористыми пластинами из СВС–TiNi. Количество пластин соответствовало количеству удаленных ребер.

При клинических наблюдениях состояние животных оценивалось на 7 сут как удовлетворительное. На 14–21 сут после операции животные передвигались активно, не отмечалось никаких отклонений от нормы.

В течение первых месяцев рентгенологическими исследованиями определялись отчетливые признаки образования костной мозоли, более выраженные у проксимального и дистального концов имплантата. Через 15 месяцев вдоль всего имплантата определялось затемнение, по интенсивности соотносимое с костными частями интактных ребер (рис. 4.3).

Микроскопическими методами исследования установлено, что при замещении удаленных дефектов участков ребер пористые имплантаты прочно фиксируются в костном ложе резецированных участков ребер без разрушения и полностью интегрируются в окружающие ткани скелета грудной стенки.

Структурное исследование проводили на образцах ткани, взятых из пограничной области кость–пористый имплантат. На 30 сут поры имплантата заполнены в основном соединительной тканью.



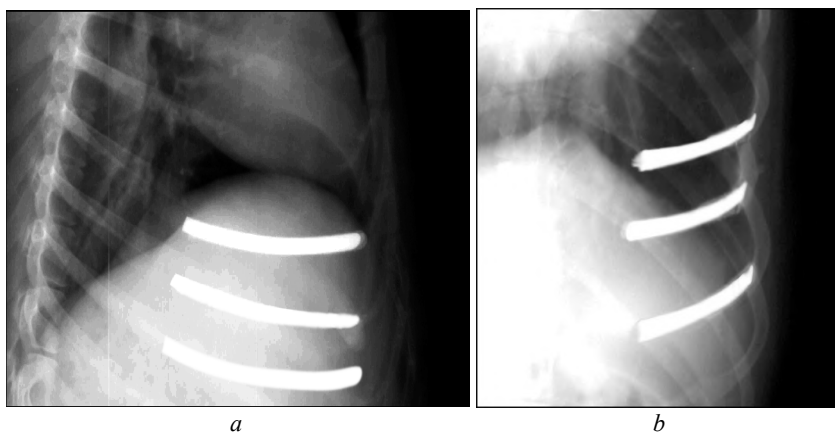


Рис. 4.3. Рентгенограммы органов грудной клетки собаки после имплантации комбинированных имплантатов из никелида титана: *a* – на 30 сут; *b* – через 15 мес.

Через 3 месяца поры заполнены хрящевой и соединительной тканью, встречаются вкрапления костной ткани и сохраняется некоторое количество не заполненных тканями пор (рис. 4.4, *a*). Через 6 месяцев поры заполнены костной, хрящевой и соединительной тканью (рис. 4.4, *b*). Через 15 месяцев поры заполнены фиброзной и костной тканью (рис. 4.4, *c*). Через 18 месяцев поры заполнены в основном костной тканью (рис. 4.4, *d*).

Успешная интеграция пористых имплантатов из сплавов СВС–TiNi в окружающие костные ткани и ремоделирование костной ткани в нормальные сроки при сохранении интимного контакта молодой костной ткани с поверхностью имплантатов свидетельствует о ряде важных фактов.

1. Поверхность пористых имплантатов сохраняет биоинертные свойства в течение 18 месяцев наблюдений.

2. За 18 месяцев функционирования в агрессивных тканевых жидкостях живого организма пористые пластины выдержали более 15×10^6 циклов изгибающей нагрузки, что подтверждает их высокую стойкость к коррозионной усталости.



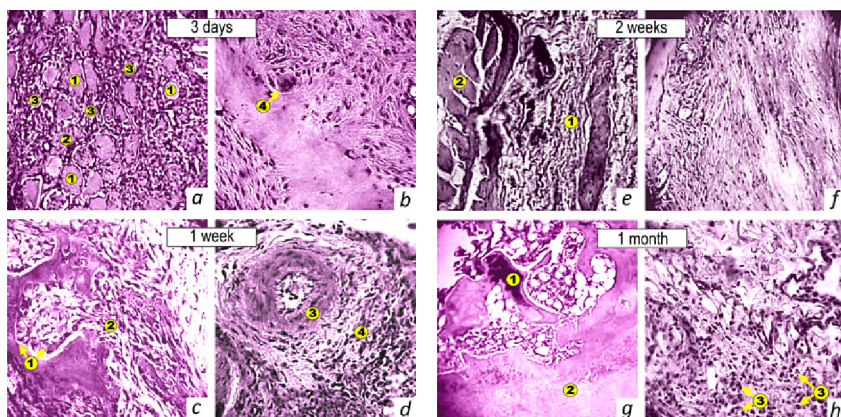


Рис. 4.4. Гистологические особенности зон репаративного остеогенеза в исследуемых образцах: *a* – базальная область, мышечные ткани с продуктивным воспалением и грануляциями в строме (окраска гематоксилином и эозином, 400×): 1 – миоциты; 2 – некротические миоциты, замещенные грануляционной тканью; 3 – грануляционная ткань. *b* – базальная область, остеобластическая пролиферация надкостницы (окраска гематоксилином и эозином, 400×): 4 – остеобласт. *c* – базальная область, пролиферация остеобластной кости (окраска гематоксилином и эозином, 400×): 1 – фибробласты, 2 – неогенные неминерализованные трабекулы кости. *d* – базальная область, рыхлая фиброзная ткань (окраска гематоксилином и эозином, 100×): 1 – рыхлая отечная фиброзная ткань; 2 – мышечные волокна. *e* – цитологические особенности хрящевой (1) и новой (2) костной трабекулярной ткани в медуллярной зоне (окраска гематоксилином и эозином, 250×). *f* – базальная область, неспецифическое воспаление соединительной и жировой ткани (окраска гематоксилином и эозином, 250×): 3 – макрофаги

3. Пористые имплантаты передают функциональную физиологическую нагрузку между участками костного ложа так же успешно, как и удаленный фрагмент кости.

4. Размеры и проницаемость пористых имплантатов удовлетворяют условиям капиллярного транспорта тканевых жидкостей как при формировании соединительной ткани, так и в течение всего срока созревания хрящевой и костной ткани.



4.3.2. Реконструкция нижней челюсти комбинированными эндопротезами из никелида титана

Впервые эндопротезирование нижней челюсти пористыми имплантатами из никелида титана было произведено в 1982 г. и до сих пор используется в клинической практике. Для больных с поражением нижней челюсти, включая злокачественные образования нижней челюсти, слизистой полости рта и носоглотки, были разработаны индивидуальные комбинированные эндопротезы из пористых и монокристаллических сплавов никелида титана [7, 8]. Эндопротез ветви нижней челюсти может иметь правый и левый варианты, включающие головку височно-нижнечелюстного сустава.

Основу протеза составляет сверхэластичная перфорированная пластина из монокристаллического никелида титана покрытая методом СВС слоем пористого никелида титана. На одном из концов протеза сформировано полированное утолщение, соответствующее конфигурации головки нижней челюсти (рис. 4.5). Плоская пористая часть протеза предназначена для интеграции в костные и мягкие ткани. В ней имеются отверстия для фиксации к костному ложу.

Существуют варианты эндопротеза для замещения всей нижней челюсти или обширного дефекта челюсти. В таких объемных комбинированных протезах не наносят покрытие методом СВС на монокристаллическую перфорированную часть. Вместо этого применяют обкладки в виде пластин толщиной 0,3–0,5 мм из пористого никелида титана, полученного методом СВС. Накладки фиксируются на перфорированной монокристаллической части при помощи металлотрикотажки из никелида титана. Размеры и конфигурацию эндопротеза определяют индивидуально в соответствии с величиной и формой устраняемого дефекта на основании рентгенологических исследований и слепков челюсти. Благодаря эластичности конструкции ее форма легко корректируется по месту после подготовки костного ложа.

Эндопротезирование обеспечивает восстановление анатомического контура челюсти и способствует нормализации функции жевания, глотания, предупреждает вторичные деформации, обуслов-



ленные смещением костных фрагментов и рубцеванием мягких тканей в послеоперационном периоде (рис. 4.6, 4.7) [7].

Анализ результатов оперативного лечения больных с деструктивными изменениями мышечковых отростков нижней челюсти показал высокую эффективность использования комбинированных эндопротезов с применением монолитного и пористого никелида титана.

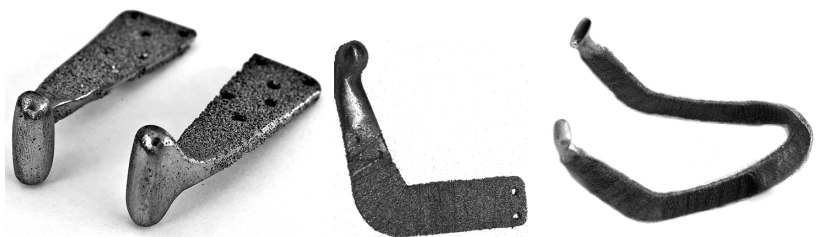


Рис. 4.5. Никелид-титановые индивидуальные пористые эндопротезы для устранения дефектов нижней челюсти

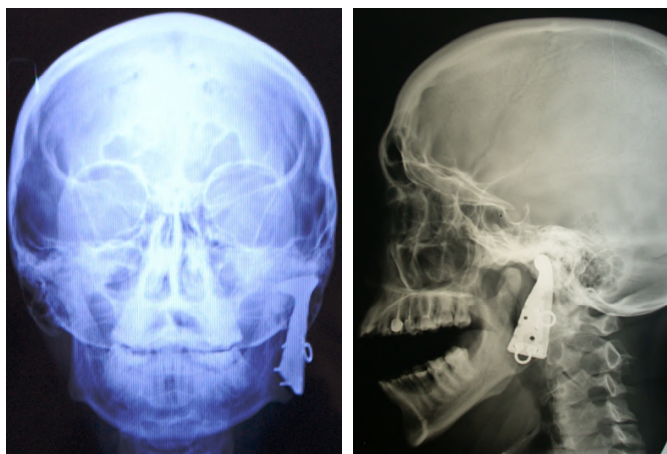


Рис. 4.6. Клинический пример 1: Больной 36 лет с левосторонним деформирующим височно-нижнечелюстным остеоартрозом.

Эндопротезирование левой головки нижней челюсти. Рентгенографическая картина через 12 мес. после оперативного лечения: *a* – череп в прямой проекции; *b* – череп в левой боковой проекции



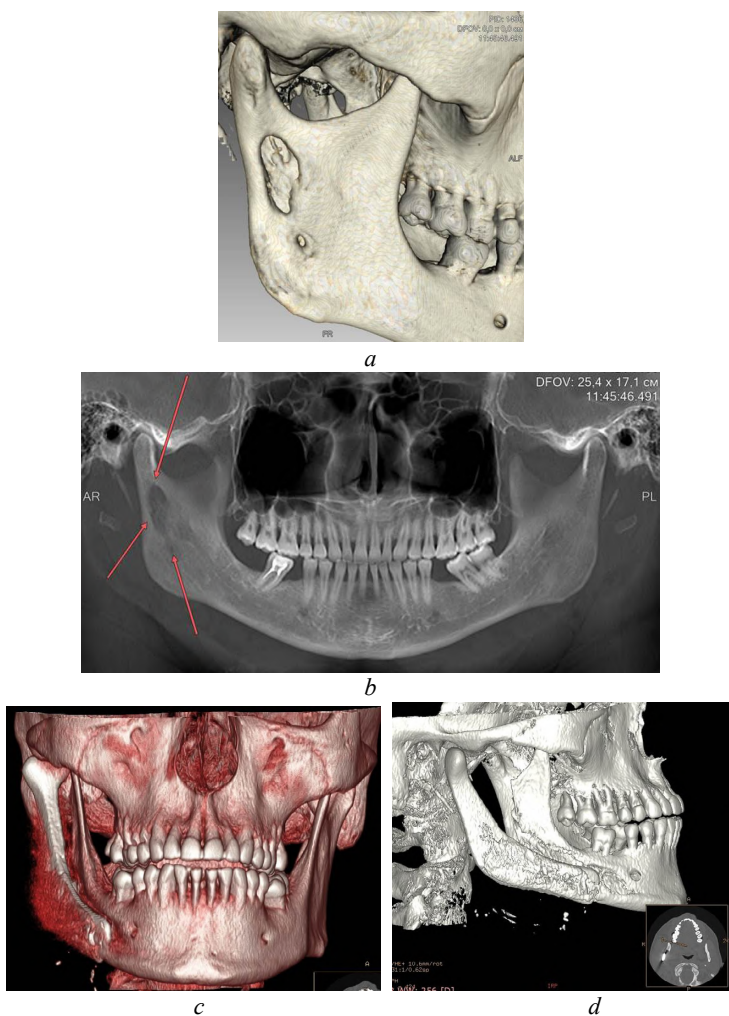


Рис. 4.7. Клинический пример 2. Больной 34 лет с травматическим остеомиелитом правой ветви нижней челюсти. В целях удаления патологически измененных тканей была выполнена резекция задней части правой ветви нижней челюсти, включая мыщелковый отросток, нижнечелюстное эндопротезирование. Рентгенографическая картина больного: *a*, *b* – до; *c*, *d* – через 1,5 года после оперативного лечения



Благодаря высокой коррозионной стойкости и реологической совместимости комбинированный эндопротез из сверхэластичного никелида титана после помещения в тканевый дефект формирует коррозионностойкий сверхэластичный интерфейс костная ткань–пористый металл. Соединительные ткани со стороны реципиентных областей врастают в поры металла, не вызывая агрессивных электрохимических реакций, и образуют единый регенерат металл–биологическая ткань.

Полированная часть головки эндопротеза не срастается с окружающими тканями, сохраняя необходимый объем движения нижней челюсти. Фиксирующие конструкции из никелида титана с памятью формы обеспечивают стабильную фиксацию эндопротеза на костных структурах нижней челюсти и раннюю функциональную нагрузку. Покрытие пористой части эндопротеза металлокерамическим сверхэластичным металлотрикотажем из никелида титана создает оптимальные условия для образования интерфейса имплантационный материал–костная ткань. Эластичность металлотрикотажа позволяет компенсировать мелкие несоответствия формы пористой части имплантата и костного ложа и в ранние послеоперационные сроки создает сверхэластичный вязкоупругий интерфейс металлотрикотаж–соединительная ткань, который препятствует прорезыванию эндопротеза через окружающие мягкие ткани.

Предлагаемый способ соединения с латеральной крыловидной мышцей комбинированного пористо-монокристаллического эндопротеза из никелида титана позволяет сохранить боковые движения нижней челюсти. Реологическая совместимость имплантата обеспечивает оптимальные условия для сращения мышечной ткани с шейкой эндопротеза, предотвращает разволокнение, сохраняет сократительную способность мышечной ткани и способность к возвращению в исходное положение в процессе функционирования жевательного аппарата.

Таким образом, применение комбинированных пористо-монокристаллических эндопротезов из никелида титана для замещения де-



фектов задних отделов ветвей нижней челюсти, включая мышечковый отросток, изготовленных в соответствии с индивидуальными анатомическими особенностями пораженного органа, дает возможность полноценно восстанавливать утраченные функциональные возможности зубочелюстного аппарата.

4.3.3. Замещение обширных дефектов средней зоны лица сверхэластичными эндопротезами из пористого никелида титана

Тонкопрофильные объемные пористые эндопротезы из никелида титана используют для восстановления и реконструкции утраченных тонких стенок средней зоны лицевого черепа. Эндопротезы изготавливают из пластин никелида титана с высокой проницаемостью, толщиной 0,3–0,5 мм, пористостью 60–80% и размером пор 50–200 мкм.

Жесткая центральная часть эндопротеза позволяет сохранять анатомически правильный контур лицевого черепа, а эластичные края – компенсировать небольшие несоответствия формы эндопротеза и костного ложа. Благодаря малой толщине стенок эластичные опорные площадки пористых имплантатов легко поддаются моделированию и подгонке к костному ложу с помощью хирургических ножниц во время операции. Благодаря пористой структуре эндопротез стабильно фиксируется на костном ложе и интегрируется в соединительные и костные ткани с последующей эпителизацией со стороны послеоперационной полости. Стабильная фиксация протеза к костному ложу обеспечивается давлением надкостницы.

Изготовление индивидуального эндопротеза осуществляют на основании данной компьютерной томографии пациента и компьютерной реконструкцией черепа. Пористые проницаемые имплантаты позволяют провести реконструкцию различных отделов глазницы, при этом обеспечивают хорошие анатомические и эстетические результаты при устранении сложных дефектов, занимающих не только стенки глазницы, но и прилежащие костные структуры (рис. 4.8).



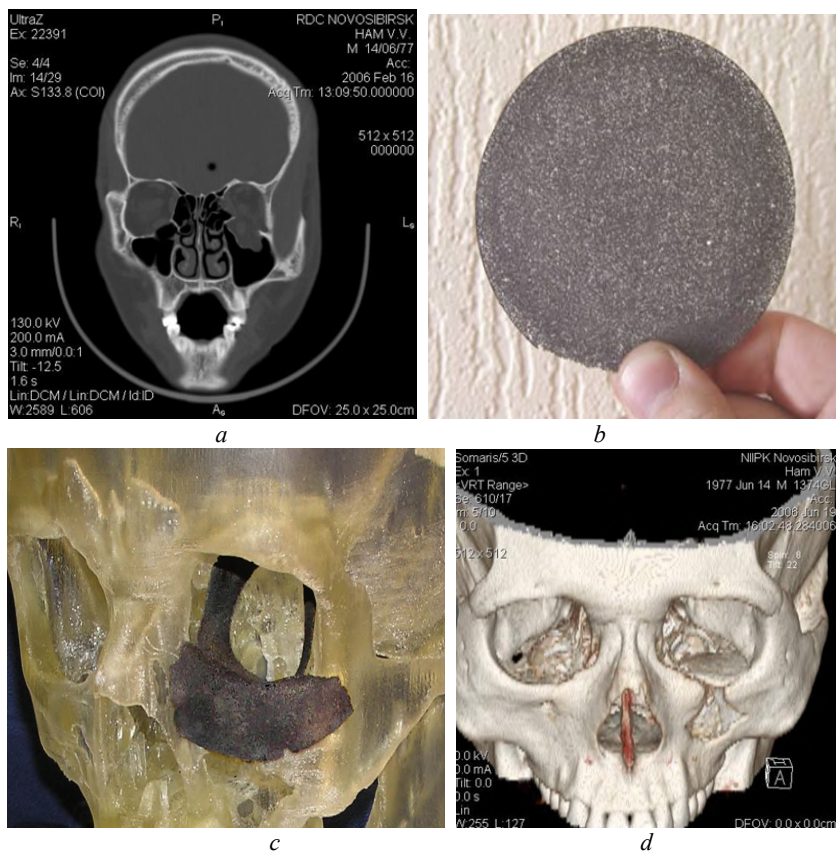


Рис. 4.8. Реконструкция дна левой орбиты тонкопрофильным имплантатом из пористо-проницаемого никелида титана: *a* – КТ лицевого черепа в коронарной плоскости до операции; *b* – пористая пластина до моделирования; *c* – предоперационное моделирование эндопротеза; *d* – КТ с 3Д реконструкцией после операции. Дефекты дна левой глазницы и передней стенки верхнечелюстной пазухи замещены имплантатами

Клинические примеры показали, что эндопротезирование имплантатами из никелида титана обеспечивает надежное восстановление нижнеглазничной стенки орбиты, предупреждает смещение



глазного яблока, сохраняет зрение, исключает нежелательные осложнения благодаря эпителизации поверхности имплантата и закрытию хорошо васкуляризированными тканями [9, 10].

Высокая пластичность и стойкость к газовой коррозии пористого никелида титана при температуре 700–900 °С позволяют моделировать из пористых пластин сложные по конфигурации объемные имплантаты, которые сохраняют прочностные и упругие свойства [14]. Такими имплантатами можно успешно замещать обширные костные дефекты скулоорбитальной и лобно-орбитальной областей.

4.3.4. Применение сверхэластичных спинальных имплантатов из пористого никелида титана в шейном отделе позвоночника

Особенность анатомического строения тел позвонков, наличие амортизирующих межпозвонковых дисков и особая биомеханика позвонка исключают применение в вертебрологии традиционных материалов и конструкций [11]. Имплантаты для позвоночника из пористого сплава СВС–TiNi максимально приближены по свойствам и структуре к губчатой кости тела позвонка. Сходство пористых структур кости и имплантата обеспечивает циркуляцию тканевой жидкости и плазмы на границе кость – имплантат, отвечающих за метаболизм костных клеток и основу формирования блока кость – имплантат [12, 13]. Высокая коррозионная выносливость и усталостная прочность имплантата из пористого сплава СВС–TiNi позволяют ему сохранять опорные функции в агрессивных биологических жидкостях в условиях длительных циклических нагрузок без разрушения.

Динамический пористый имплантат в виде свернутой в спираль пористой ленты был использован у 23 пациентов для вентральной межтеловой фиксации шейных позвонков при компрессионных синдромах шейного остеохондроза (рис. 4.9, а) [14].



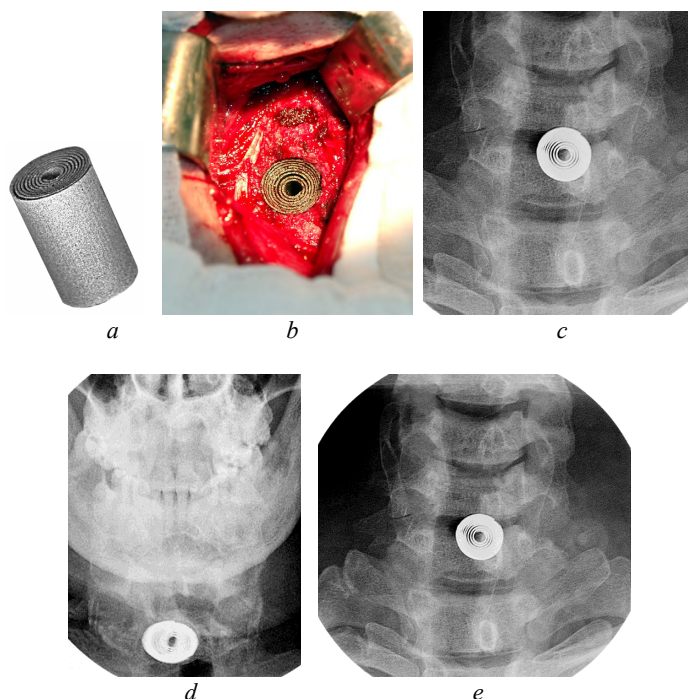


Рис. 4.9. Динамический пористый проницаемый имплантат из сплава CBC–TiNi (*a*); самофиксация имплантата в костном ложе (*b*); рентгенограммы шейного отдела позвоночника через 24 мес. после операции: прямая проекция (*c*); овальная форма деформированного имплантата при наклоне шеи (*d*); возвращение круглой формы имплантата при устранении нагрузки (*e*)

Благодаря шероховатой поверхности эластичный имплантат раскручиваясь, самофиксировался в костном ложе губчатой кости (рис. 4.9, *b*), а надежная и эластичная первичная стабилизация шейного отдела позволила сделать пациентов мобильными на следующие сутки после операции. Функциональная состоятельность оперированных позвоночно-двигательных сегментов позволила отказаться от внешней иммобилизации шейного отдела позвоночника в послеоперационном периоде. Осложнений, связанных с



особенностями имплантата, не наблюдалось. При рентгенологическом исследовании через 24 мес. после операции миграции имплантатов и их разрушения не было. Зон резорбции костной ткани вокруг имплантатов не отмечено. Функциональные рентгенограммы шейного отдела позвоночника (см. рис. 4.9, с–е), выполненные в положении флексии и экстензии, свидетельствуют о сохранении подвижности в сегментах, для фиксации которых использовались динамические пористые имплантаты из никелида титана, объем движений в смежных сегментах остался прежним.

В данном клиническом примере показано проявление высокой эластичности имплантата из пористого никелида титана в условиях динамической нагрузки. Обратимый фазовый переход, вызванный внешней циклической нагрузкой, снимает внутренние напряжения в пористом сплаве. Спиральная форма имплантата позволяет ему деформироваться упруго без разрушения при значительных деформациях.

Литература

1. Шишацкая Е.И. Клеточные матриксы из резорбируемых полигидроксикапролатов // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2007. № 2. С. 68–75.
2. Епифанова О.И., Терских В.В., Полуновский В.А. Покоящиеся клетки. М. : Наука, 1983. 176 с.
3. Абакушина Е.В., Кузьмина Е.Г., Коваленко Е.И. Основные свойства и функции НК-клеток человека // Иммунология. 2012. № 4. С. 221–224.
4. Агаев Б.А., Агаев Р.М., Попандопуло А.Г., Джафарли Р.Э. Экспериментальное исследование аутогенных мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток в лечении цирроза печени // Гены & клетки. 2014. Т. IX, № 1. С. 58–63.
5. Агапова О.И., Ефимов А.Е., Мойсенович М.М. и др. Сравнительный анализ трехмерной наноструктуры пористых биодеградируемых матриц из рекомбинантного спидроина и фиброина шелка для регенеративной медицины // Вестник трансплантологии и искусственных органов. 2015. Т. XVII, № 2. С. 37–44.



6. Шахов В.П., Попов С.В., Кокорев О.В., Афанасьев С.А. Феномен образования мезенхимальных островков костного мозга in vitro // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2004. № 6, т. 137. С. 706–709.

7. Sysoliatin P., Gunther V., Sysoliatin S., Mirgazizov M., Radkevich A., Olesova V., Hodorenko V., Duriagin N., Melnik D., Tazin I. et al. Medical Materials and Shape Memory Implants: Shape Memory Implants in Maxillo-Facial Surgery // MITS: Tomsk, Russia, 2012. Vol. 4. 384 p. URL: <http://www.sme-implant.com/ccount/click.php?id=17> (accessed: 3 June 2019).

8. Mirgazizov M., Gunther V., Galonskiy V., Olesova V., Radkevich A., Hafizov R., Mirgazizov R., Yudin P., Starosvetskiy S., Zvigintsev M. et al. Medical Materials and Shape Memory Implants: Shape Memory Implants in Dentistry // MITS: Tomsk, Russia, 2011. Vol. 5. 220 p. URL: <http://www.sme-implant.com/ccount/click.php?id=18> (accessed: 3 June 2019).

9. Choinzonov E., Gunther V., Muhamedov M., Novikov V., Anisenia I., Cherdyntseva N., Kolomiets L., Chernysheva A., Slonimskaya E., Tuzikov S. et al. Medical Materials and Shape Memory Implants: Shape Memory Implants in Oncology // MITS: Tomsk, Russia, 2013. Vol. 13. 336 p.

10. Shtin V.I. Repair of Sub-Cranial Lesions in Cancer Patients Using Nitinol Implants and Radiotherapy : Ph.D. Thesis. Tomsk, 2010.

11. Oxland T.R. Fundamental biomechanics of the spine-What we have learned in the past 25 years and future directions // J. Biomech. 2016. Vol. 49. P. 817–832.

12. Schrooten J., Assad M., Humbeeck J.V., Leroux M. In vitro corrosion resistance of porous NiTi intervertebral fusion // Smart Mater. Struct. 2007. Vol. 16. C145.

13. Assad M., Jarzem P., Leroux M., Coillard C., Chernyshov A., Charette S., Rivard C.H. Porous titanium-nickel for intervertebral fusion in a sheep model: Part 1. Histomorphometric and radiological analysis // J. BioMed Mater. Res. 2003. Vol. 64. P. 107–120.

14. Fomichev N., Gunther V., Lutsik A., Sergeev K., Kornilov N., Shevtsov V., Durov M., Pahomenko G., Savchenko P., Ratkin I. et al. Medical Materials and Shape Memory Implants: Shape Memory Implants in Spinal Surgery // MITS. Tomsk, Russia, 2011. Vol. 3. 374 p.



Заключение

Биохимическая совместимость пористого никелида титана, полученного методом СВС, успешно доказана в эксперименте на животных и клинически. Биоинертность поверхности пористого сплава обеспечена коррозионностойким поверхностным слоем, который формируется в процессе его металлургии и не требует дополнительной модификации поверхности. Коррозионная стойкость пористого сплава СВС–TiNi позволяет эффективно использовать его в качестве имплантационного материала для замещения костных дефектов.

Поверхностный слой имеет сложный микрорельеф и выдерживает без растрескивания и отслоения многоцикловую знакопеременную деформацию вместе со стенками пор. Поверхностный слой имеет градиентную структуру. Внутренний сплошной подслой толщиной не более 100 нм имеет плотную аморфно-нанокристаллическую структуру из интерметаллических оксикарбонитридов, прочно связанных с основой. Внешний рыхлый слой толщиной 25–300 нм аморфно-нанокристаллической фазы сложного состава образован металлокерамикой и МАХ-фазами. В него интегрированы стеклокерамические кристаллы, шпинели, силикаты различного состава. На основе результатов XRD, оптической микроскопии, SEM и EDS сделаны предположения о механизмах формирования неметаллических фаз из примесей в соответствии с существующей моделью СВС-систем с плавящимся компонентом.

Обнаруженные в пористом сплаве поры разделены на две группы по типу порообразования в связи с влиянием расплава и четыре типа по размерно-морфологическому признаку в связи с влиянием реакционных газов.

Мелкоропористые сплавы формируются при начальных температурах синтеза 450–480 °С. Методом GIXRD установлено, что при таких режимах синтеза аморфно-нанокристаллическая фаза поверх-



ностных слоев на глубине до 100 нм имеет низкую степень кристалличности – до 40%. Отличительной структурно-фазовой особенностью поверхности мелких гранул, является наличие стекло- и металлокерамических фаз: NiSi_2 , $\text{NaAlSiO}(\text{SO}_4)$, SiO_2 , MgSi_2 , CaCO_3 .

Сплавы с крупными и средними порами синтезируют при начальных температурах 250–400 °С. Основной фазой поверхностных слоев в крупных открытых порах является нанокристаллическая оксикарбонитридная фаза $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{C},\text{N})$ со степенью кристалличности до 70%. Индивидуально подобранная методика съемки GIXRD и прецизионный структурно-фазовый анализ позволили выявить наличие в поверхностных слоях группу неметаллических фаз CaTiO_3 , $\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)$, CaSiO_3 , MgAl_2O_4 , TiNiAl и MAX-фазу Ti_3SiC_2 .

Установлено, что поверхность всех пор сформирована в процессе перитектической реакции двухфазным зернистым слоем, в котором округлые зерна фазы TiNi окружены оболочкой фазы Ti_2Ni .

На поверхности отрытых пор обнаружены фазы, по составу близкие к интерметаллическим оксикарбонитридам типа $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O},\text{N},\text{C})$ в виде плотного двойного аморфно-нанокристаллического слоя и рыхлых нанокристаллических наслоений.

ТЕМ и распределение элементов в режиме STEM показали, что поверхностный слой представляет собой нанокристаллическую интерметаллическую фазу в виде плотной двухслойной пленки с межзеренными участками аморфной фазы и пенистых наслоений поверх нее. В зоне структурирования пористого сплава поверхностный слой формируется под влиянием высокотемпературных реакционных газов, которые фильтруются по порам из зоны реакции и содержат диссоциированные примеси. Слой перитектического расплава, сформировавшийся в реакционной зоне вокруг зерен TiNi и имеющий состав, близкий к стехиометрии интерметаллида Ti_2Ni , под влиянием примесей O, N, C, Si, Al в зоне структурирования покрывается тонкой аморфной пленкой. В результате дальнейшего теплового воздействия реакционных газов пленка кристаллизуется, сохраняя остаточную аморфную фазу, и стано-



вится аморфно-нанокристаллической. Известно, что такие аморфно-нанокристаллические фазы обладают высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Поверхностный микрорельеф, образованный пенистым слоем интерметаллических оксикарбонитридов, обеспечивает хорошую интеграцию с биологическими тканями.

Высказано предположение, что реакционные газы, захватывая часть перитектического расплава в мелких открытых порах, переносят его в крупные поры. При этом на поверхности создаются рыхлые нанокристаллические наслоения, характерные для термокапиллярных конвективных процессов.

На поверхности открытых пор обнаружены многочисленные неметаллические включения различной формы, размера и элементного состава. Высказано предположение, что включения образуются путем селективной конденсации из реакционных газов в перитектическом расплаве.

Неметаллические кристаллические включения, предположительно шпинели, полисиликаты и перовскиты, интегрированы в перитектическую фазу, окружающую зерна TiNi. Минеральные кристаллы свидетельствуют о прохождении интенсивных процессов растворения и электролитической диссоциации примесей в эвтектическом расплаве, а затем – о внутризеренной ликвации и селективной кристаллизации в перитектическом расплаве. Обнаружены многочисленные сферические образования на поверхности сплава, которые свидетельствуют о взаимодействии реакционных газов с поверхностным расплавом. Покрытие различных поверхностных фаз интерметаллической тонкой пленкой свидетельствует о взаимодействии реакционных газов с поверхностью по механизму газ–жидкость–твердое тело.

Различия в фазовом составе поверхности и появление новых фаз в результате высокотемпературного окисления на воздухе обнаружены у всех образцов никелида титана. На поверхности окисленного монолитного сплава TiNi обнаружен пористый градиентный зернистый слой окислов титана, островковый рост которого повышает газовую проницаемость поверхности. На окисленной поверхности монолитного сплава TiNi обнаружены окислы титана



TiO₂ и никеля NiO – продукты распада фазы TiNi. При окислении пористого спеченного сплава TiNi обнаружено больше оксидов никеля NiO, чем у монолитного сплава TiNi благодаря большей реакционной поверхности, но у пористого сплава СВС–TiNi содержание никеля на поверхности меньше, чем у спеченного пористого TiNi, благодаря наличию защитного коррозионностойкого поверхностного слоя.

Пористый сплав никелида титана, полученный методом СВС может иметь широкий диапазон состояний поверхности и внутренней структуры, необходимых для культивирования тех или иных клеток из различных тканей организма. Было показано, что пролиферативная активность выбранных для трансплантации клеток не имела достоверных различий при культивировании с различными пористыми образцами из никелида титана по сравнению с интактными культурами. Так количество жизнеспособных клеток костного мозга, культивируемых в культуральных сосудах с образцами из никелида титана в течение 5 суток, достоверно не отличалось от интактной культуры клеток, находившихся в культуральной системе без пористых образцов из никелида титана.

Поверхностный многофазный металлокерамический слой надежно изолирует металлическую основу сплава от электрохимического воздействия биологических жидкостей живого организма. Стромальные клетки костного мозга прикрепляются и растут на поверхности пор образцов из никелида титана, полученного методом СВС со средним размером пор 375 мкм благодаря биоинертности поверхностного слоя.

Экспериментальные исследования на животных, при которых имплантаты, выполненные из пористого сплава СВС–TiNi, выдержали более 15×10^6 циклов нагрузки в условиях живого биологического организма, подтвердили высокую стойкость к коррозионной усталости. Благодаря редкому сочетанию физико-механических и физико-химических свойств пористый сплав никелида титана, полученный методом СВС находит успешное клиническое применение.



Научное издание

Юрий Феодосович ЯСЕНЧУК, Екатерина Сергеевна МАРЧЕНКО,
Сергей Викторович ГЮНТЕР, Гульшарат Аманболдыновна БАЙГОНАКОВА,
Олег Викторович КОКОРЕВ, Виктор Эдуардович ГЮНТЕР,
Тимофей Леонидович ЧЕКАЛКИН, Алексей Владимирович ОБРОСОВ,
Андрей Анатольевич РАДКЕВИЧ, Евгений Богданович ТОПОЛЬНИЦКИЙ,
Анатолий Анатольевич КЛОПОТОВ, Кирилл Максимович ДУБОВИКОВ,
Арина Андреевна ШИШЕЛОВА, Валентина Николаевна ХОДОРЕНКО

ОСОБЕННОСТИ ПОРИСТОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС

**Структура, коррозионная стойкость,
биосовместимость**

Редактор Н.А. Афанасьева
Оригинал-макет А.И. Лелююр
Дизайн обложки Л.Д. Кривцовой

Подписано в печать 20.11.2020 г. Формат 60×84¹/₁₆.
Печ. л. 7. Усл. печ. л. 6,5. Гарнитура Times.
Тираж 500 экз. Заказ № 4487.

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
Издательства Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.
Телефоны: 8(382-2)–52-98-49; 8(382-2)–52-96-75
Сайт: <http://publish.tsu.ru> E-mail: rio.tsu@mail.ru

ISBN 978-5-94621-953-2



9 785946 219532

