

На правах рукописи



Аникеев Сергей Геннадьевич

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА
ПОРИСТО-ПРОНИЦАЕМЫХ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И СПЕКАНИЯ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Барнаул – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ
Гюнтер Виктор Эдуардович
Научный консультант: кандидат физико-математических наук, с.н.с.
Ходоренко Валентина Николаевна

Официальные оппоненты:

Тришкина Людмила Ильинична,

доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики
ФГБОУ ВО «Томский государственный Архитектурно-строительный университет»

Макаров Сергей Викторович,

кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»

Ведущая организация:

ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина», г. Москва

Защита состоится «» сентября 2016 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

e-mail: veronika_65@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

<http://www.altstu.ru/structure/unit/odia/scienceevent/2938/>

Автореферат разослан «___» 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук,
доцент



Романенко В.В.

Примечание: отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организаций, просим присылать в **2-х экз.** на адрес университета и e-mail: **veronika_65@mail.ru**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Основные исследования свойств никелида титана в клеточных средах ведутся в узком направлении с целью ускорения сроков взаимодействия «имплантат–ткань». При этом отсутствуют комплексные исследования по выявлению набора оптимальных характеристик пористых материалов для создания имплантатов на основе никелида титана, которые учитывают процессы взаимодействия и механизмы интеграции с клеточными культурами.

Существует ряд работ, которые предлагают методы усовершенствования поверхности монолитных сплавов путем нанесения различных защитных покрытий – ионно-лучевой и плазменной модификацией поверхности, а также методы лазерного, ионного и электронного легирования поверхности, где в качестве легирующих материалов используют кремний, молибден, тантал и другие. Для модифицированных материалов были проведены исследования взаимодействия поверхностей с клеточными культурами и выявлен положительный эффект от предложенной обработки. Однако применение этих методов модификации поверхности в случае пористо-проницаемых материалов невозможно. Во-первых, в силу технических ограничений, связанных с невозможностью попадания вещества модификатора в поровый объем и обработки поверхности стенок пор материала. Во-вторых, и это самое главное, для ускорения процессов интеграции материала с клетками необходимо не создание защитных покрытий, а улучшение структуры микропористой поверхности.

Решить данную проблему для пористых материалов попытались, используя другой подход. Проводили модификацию поровой поверхности путем смачивания образцов в фибронектине из плазмы человека и последующим высушиванием в электрической печи. Полученное биоактивное покрытие имеет высокое сродство с тканями организма и, как предполагается, положительно влияет на интеграцию клеток в имплантате. Аналогичным способом улучшения свойств пористых материалов на основе никелида титана является нанесение биоразлагаемых гидроксиапатитных пленок или его добавка в порошки на этапе получения пористого материала. Однако добавка гидроксиапатита на стадии создания пористого материала может повлечь необратимые изменения в структуре пористого материала после его дезинтеграции в организме человека.

Во всех отмеченных работах отсутствуют исследования структурно-фазовых и физико-механических свойств материалов, которые ответственны за интеграционные процессы с клетками и тканями организма.

Проведенное в работе комплексное изучение структурно-фазовых особенностей пористо-проницаемых материалов, состояния их поверхности и ее оптимизации, исследование физико-механических свойств материалов, полученных разными методами, и анализ их влияния на интеграционные процессы с клетками организма являются весьма актуальной темой исследования.

Цель работы: изучить структурно-фазовые особенности и физико-механические свойства пористо-проницаемых материалов на основе никелида титана, полученных методами СВС и спекания; исследовать влияние особенностей поверхности и макроструктуры пористых материалов на процесс взаимодействия с клетками; выявить комплекс основных факторов, ответственных за интеграцию клеточных популяций в пористом никелиде титана.

Задачи исследования:

1. Методами оптической, растровой электронной микроскопии исследовать макро- и микроструктуру пористо-проницаемого никелида титана, полученного разными методами в различных температурных режимах. Определить фазовый состав пористо-проницаемых материалов, охарактеризовать морфологию поверхности пор.

2. Изучить деформационно-прочностные свойства и особенности фазовых мартенситных превращений в пористо-проницаемых материалах, полученных методами СВС и спекания.

3. Исследовать взаимосвязь структуры порового пространства никелида титана с механизмами развития клеточных культур в материале. Установить факторы, оказывающие положительное влияние на развитие клеточных популяций. Выявить оптимальные характеристики структурных и физико-механических свойств материала.

Научная новизна:

1. Впервые представлен комплексный подход по изучению структуры и свойств пористо-проницаемого никелида титана, полученного методами СВС и спекания, в зависимости от температурного режима получения материала для медицинского использования. Установлено, что получаемый при температуре начала синтеза $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ пористый материал обладает однородной макроструктурой и шероховатой микропористой поверхностью стенок пор с множеством вторичных фаз различного происхождения.

2. Выявлено, что повышение температуры начала синтеза до температуры $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, приводит к получению крупнопористого никелида титана с неоднородной макроструктурой из-за наличия широкого интервала размеров пор и меж-

поровых перемычек. Разработанный сплав имеет более однородный фазово-химический состав металлической матрицы TiNi, по сравнению с мелкопористым СВС-материалом.

3. Установлено, что методом спекания порошка никелида титана при температуре $T = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно получать мелкопористые материалы с однородной макро- и микроструктурой. Выявлена шероховатая террасовидная поверхность стенок пор пористого материала, которая характеризуется наличием ступенчатого рельефа различной кривизны.

4. Впервые предложен способ усовершенствования микропористой поверхности стенок пор для пористых сплавов путем химического травления, который не приводит к значительным макроструктурным изменениям. Наиболее эффективное действие предложенная методика имеет для мелкопористых СВС-материалов в силу их высокой фазово-химической неоднородности.

5. Впервые установлена связь макроструктурных и физико-механических свойств пористого никелида титана. Показано, что мелкопористый СВС-материал обладает высокими прочностными характеристиками и стабильностью деформационных свойств при фазовых переходах.

6. Экспериментально установлено, что на процесс интеграции клеточных культур в поровом пространстве материала большое значение оказывают размерный фактор – величина пор, распределение пор по размерам и морфология поверхности стенок пор. Различная шероховато-микропористая поверхность пор и наличие большого количества мелких пор являются основными факторами, определяющими развитие тканевых структур в поровом пространстве инкубаторов.

Новизна технических решений подтверждается патентом Российской Федерации.

Научная и практическая значимость работы:

Выявленные структурно-фазовые особенности материалов позволяют рекомендовать режимы получения пористо-проницаемых материалов на основе никелида титана методами СВС и спекания с необходимой структурой и свойствами. Это открывает новые возможности использования пористых материалов для решения широкого круга задач в различных областях медицины.

Наиболее предпочтительным материалом для создания имплантатов является никелид титана с пористостью 55–75 %, средним размером пор от 90 до 150 мкм, а также наличием узкого интервала распределения пор по размерам

100–200 мкм и развитой шероховатой поверхностью стенок пор со множеством микропор.

Предложенный вариант оптимизации пористого материала существенно ускоряет процессы интеграции в системе «имплантат–ткань». На основе предложенной методики разработан патент «Способ получения пористого сплава на основе никелида титана», № 2566234.

Автор защищает:

1. Результаты исследования структурных особенностей порового пространства, морфологии поверхности стенок пор и фазово-химического состава пористо-проницаемых материалов на основе никелида титана, полученных методами СВС и спекания, при использовании различных температурных режимов.

2. Экспериментально установленные зависимости деформационно-прочностных характеристик, параметров формоизменения и температурных интервалов мартенситных превращений в пористых материалах, полученных методами СВС и спекания, от структурно-фазового состояния металлической матрицы TiNi.

3. Установленный комплекс оптимальных структурных характеристик, включающий пористость, распределение пор по размерам, морфологию поверхности стенок пор пористых материалов на основе никелида титана, полученных методами СВС и спекания, для создания медицинских имплантатов.

Достоверность полученных результатов и выводов диссертационной работы обеспечивается использованием современных методов исследования, большим объемом экспериментальных данных и их детальным анализом. Выявлена высокая степень согласия полученных результатов с данными, полученными другими исследователями.

Личный вклад автора:

Диссертантом выполнен основной объем экспериментальных и теоретических исследований. Совместно с научным руководителем и консультантом осуществлялись постановка задачи, обсуждение результатов, формулировка выводов и положений, выносимых на защиту, написание научных статей по теме диссертации.

Апробация работы:

Материалы диссертации были представлены на международных, всероссийских, студенческих конференциях: XII и XIII Российской научной студенческой конференции «Физика твердого тела» (Томск, 2010, 2014); XX Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Ижевск,

2014); Международной конференции «Материалы и имплантаты с памятью формы в медицине» (Томск, 2014); Международной конференции «Биосовместимые материалы и новые технологии в стоматологии» (Томск, 2012, Казань, 2014); XI и XII Международных конференций студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2014, 2015); 42-ой Женевской Международной выставке изобретений «INVENTIONS GENEVA» – золотая медаль (Швейцария, Женева, 2014); Международной конференции «Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы в челюстно-лицевой хирургии и стоматологии» (Таджикистан, Душанбе, 2015).

Публикации:

По теме диссертационной работы С.Г. Аникеева опубликовано 25 работ, в том числе 9 статей в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (из них 1 статья в иностранном журнале и 3 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых индексируются в Web of Science), 1 патент Российской Федерации, 2 раздела в монографиях, 4 статьи в научных журналах, 9 публикаций в сборниках материалов всероссийских и международных научных и научно-практических конференций. Список работ приведенных в автореферате отражает основные положения и содержание диссертационной работы.

Соответствие диссертации паспорту специальности:

Диссертационная работа по своим целям, задачам, методам исследования, содержанию и научной новизне соответствует пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» паспорта специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» (физико-математические науки).

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, приложения, выводов и списка используемой литературы из 314 наименований. Работа изложена на 192 страницах, содержит 90 рисунков, 33 формулы и 5 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, представлены положения, выносимые на защиту, новизна и практическая значимость, описана структура работы.

Глава 1. Пористые сплавы на основе никелида титана и их свойства

В первой главе подробно изложены литературные данные о наиболее распространенных методах получения пористо-проницаемых материалов на основе никелида титана – СВС и спекание. Описаны и проанализированы имеющиеся в литературе данные об основных макроструктурных свойствах, структурно-фазовых особенностях пористых материалов на основе никелида титана. Рассмотрены явления мартенситных превращений, эффекты памяти формы и сверхэластичности, а также проанализированы литературные данные, касающиеся вопроса коррозионных свойств никелида титана и его применения в различных областях медицины.

Глава 2. Постановка задачи. Материалы и методы исследования

Во второй главе показана актуальность настоящей работы. Обоснована цель исследования и сформулированы задачи для ее достижения. Проведено описание исходных материалов, режимов получения пористых материалов на основе TiNi методами СВС и спекания. Представлены схемы используемого оборудования, методы исследования и приведены формулы для расчета основных характеристик сплава.

Методом СВС из порошков титана марки ПТОМ и порошков никеля ПНК–1Л5 был получен пористый сплав (табл.1). Установлено, что при температуре начала синтеза $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ сформировались разные структурные состояния материалов, обусловленные особенностями прохождения волны горения.

Получение пористых образцов методом двукратного спекания проведено с использованием порошка никелида титана марки ПВ–Н55Т45 (табл.1). Для получения компактной формы образцов первое спекание проводили при температуре $T_1 = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 40 мин. Полученные образцы после первого спекания подвергали серии повторных спеканий при температурах $T_2 = 1220, 1240, 1250$ и $1260\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени выдержки 40 мин.

Таблица 1. Химический состав порошков, используемых при получении пористых материалов методом СВС и спекания

Марка порошка	Химические элементы, %						
ПТОМ ¹	Ti	N	C	H	Fe+Ni	Si	d, мкм
	осн	0,2	0,05	0,4	0,4	1,00	60–80
ПНК-ОТ4 ²	Ni	C	Fe	Co/Zn/Cu	Cd/Sn/Sb	Si	< 20
	99,7	0,28	0,002	0,003	0,0003	0,001	
ПВ-Н55Т45 ³	Ni	Ti	Ca	Fe	C	TiNi	100–140
	осн	44,9	0,28	0,11	0,04	97,3	

¹ТУ 14-22-57-92, ²ГОСТ 9722-97, ³ГОСТ (ТУ) 14-22-123-99

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе Axiovert–40 MAT. Поверхности стенок пор и микроструктуру сплавов исследовали методами растровой электронной микроскопии на микроскопах Philips SEM 515, Mini–SEM SNE–4500M и Quanta 3D при ускоряющих напряжениях от 20 до 30 кВ и размере пучка 5–20 нм.

Концентрационный состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного микроанализатора EDAX ECON IV. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000.

Выполнено количественное описание поровой структуры. Размер пор и межпоровых перемишек определяли комбинацией метода секущих и метода вписанных сфер. На основе полученных данных построены гистограммы распределения пор и межпоровых перемишек по размерам. Анализ данных и построение графиков проводили в программах «Origin», «Statistica» и «Microsoft Excel». Распределение микропор по размерам получали методом ртутной порометрии, используя ртутный порометр (AutoPore IV).

Деформационно-прочностные свойства пористых сплавов определяли по зависимости $\sigma(\epsilon)$ при деформации на изгиб. Интервалы проявления многократного эффекта памяти формы $\epsilon(T)$ (МЭПФ) осуществляли измерением макродеформации в условиях изгиба под постоянной нагрузкой в цикле охлаждение–нагрев. Измерение температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$ осуществляли четырехточечным потенциометрическим методом.

Особенности взаимодействия пористых материалов на основе никелида титана с клеточными культурами определяли в экспериментах *in vitro* и *in vivo*

Глава 3. Особенности структуры и свойства пористо-проницаемых материалов на основе никелида титана, полученных методом СВС

Третья глава посвящена изучению структурно-фазовых особенностей пористо-проницаемых материалов, полученных методом СВС при различных температурах начала синтеза. Проанализировано влияние температурного режима СВС на макроструктурные характеристики порового пространства, структуры поверхности стенок пор и фазово-химического состава матрицы TiNi. Рассмотрены физико-механические свойства полученных сплавов, а именно деформационно-прочностные характеристики, параметры многократного эффекта памяти формы и удельного электросопротивления. Представлен способ оптимизации структуры поверхности стенок пор пористого никелида титана.

Исследования макроструктуры образцов пористого никелида титана, полученных при температуре начала синтеза $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ показали, что поровое пространство занимает 75 % от общего объема материала (рис. 1, а). Гистограмма распределения пор по размерам имеет одномодальный характер, что характерно для мелкопористых материалов (МП). Средний размер пор и межпоровых перемычек составляет $d_{\text{пор}} = 150\text{ мкм}$ и $d_{\text{перем}} = 127\text{ мкм}$. Размерный ряд межпоровых перемычек в узком интервале значений подчеркивает однородный характер макроструктуры металлической матрицы пористого никелида титана.

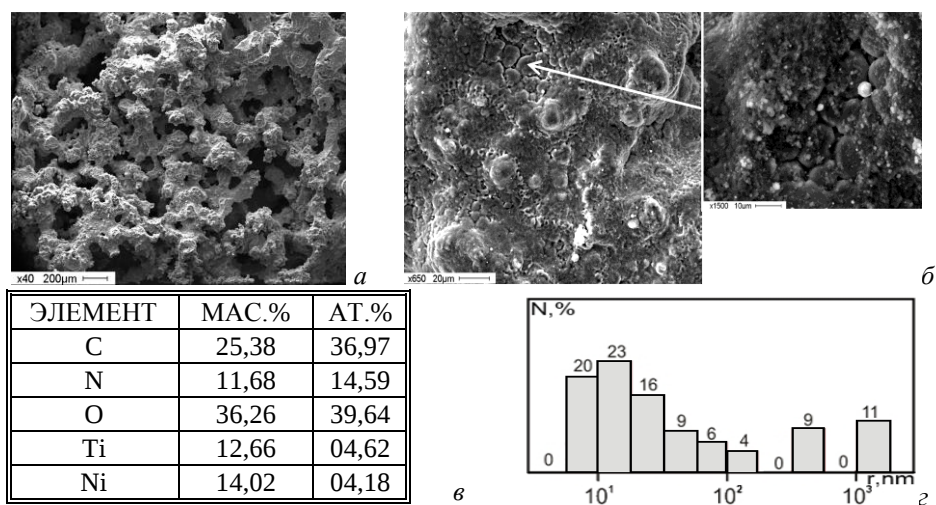


Рис. 1. Макроструктура пористого никелида титана, полученного при температуре синтеза $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$: а – общий вид, б – поверхностный слой с вторичными выделениями и дендритным рельефом, в – данные рентгеноспектрального микроанализа поверхности стенки поры, г – распределение микропор по размерам

Установлено, что формируется шероховатая микропористая поверхность стенок пор с множеством вторичных фаз различного происхождения (рис. 1, б). Проходящие процессы ликвации при кристаллизации приводят к образованию дендритных структур, которые имеют характерный рельеф на поверхности стенок пор. Обнаружен поверхностный слой сложного оксикарбонитридного состава (рис. 1, в). В его структуре находятся микропоры в интервале размеров от 0,01 до 1 мкм (рис. 1, з).

Материал, полученный при температуре начала синтеза $T = 600^\circ\text{C}$, относится к крупнопористым материалам (КП) с пористости до 65 % (рис. 2, а). Средний размер пор и межпоровых перемычек составляет 310 мкм и 300 мкм, соответственно. Гистограммы распределения пор лежат в больших интервалах значений, что свидетельствует о неоднородной макроструктуре. Структура поверхности стенок пор практически свободна от выделений вторичных фаз и микропор (рис. 2, б).

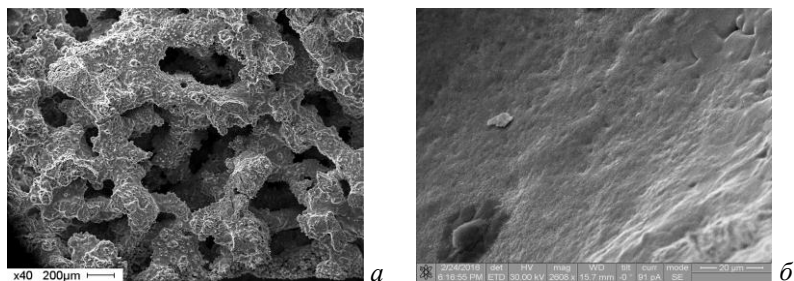


Рис. 2. Макроструктура пористого никелида титана, полученного при начальной температуре синтеза $T = 600^\circ\text{C}$:

а – общий вид, б – структура поверхности стенки поры

Главной особенностью МП и КП никелида титана является его ярко выраженная фазово-химическая неоднородность (рис. 3, а, б), которая обусловлена процессами реакционной диффузии в области структурообразования.

Следствием общей фазово-химической неоднородности пористого сплава является концентрационная неоднородность соединения TiNi , которое существует в двухфазном состоянии в широком температурном интервале (рис. 3, в). Соединение TiNi имеет структуру В2-аустенита и В19'-мартенсита. Установлено содержание фаз Ti_2Ni и TiNi_3 , а также следы вторичных фаз в виде сложных оксикарбонитридов $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O},\text{N},\text{C})$ и Ti_3Ni_4 (рис. 3, в, з).

Таким образом, показано СВС-материалы имеют различную макроструктуру порового пространства и микроструктуру металлической матрицы. В мелкопористом материале встречаются в основном близкие по размерам поры и межпоровые переемычки. При этом микроструктура матрицы сплава отличается крайне неоднородным составом с множеством вторичных фаз в теле и по границам зерен, а также краям пор. Напротив, крупнопористый материал характеризуется более однородным распределением вторичных фаз в матрице, но имеет неоднородную макроструктуру.

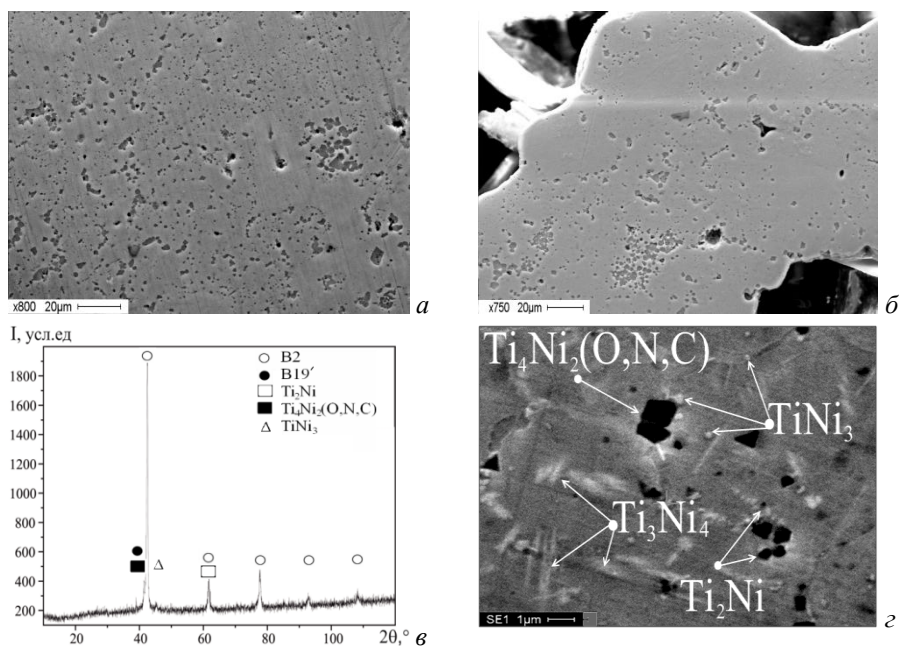


Рис 3. Микроструктура МП (а) и КП (б), рентгенограмма (в), распределение вторичных фаз (г) СВС-материала на основе никелида титана

Установлено, что предел прочности (σ_B) и деформации при разрушении (ϵ_B) МП материала выше, чем КП (табл. 2). Фактор однородной макроструктуры порового пространства имеет основное значение для достижения максимальных прочностных и деформационных свойств МП СВС-материала. Распределение пор и межпоровых переемычек в нем находится в узком интервале значений, что приводит к согласованному деформированию структурных элементов и достижению высоких деформационно-прочностных характеристик. С другой стороны,

для КП СВС-сплава с неоднородной макроструктурой основной вклад в высокое значение предела прочности вносит однородная микроструктура, обусловленная более законченными процессами сплавообразования соединения TiNi.

Таблица. 2. Макроструктурные и прочностные характеристики МП и КП никелида титана, полученного методом СВС

Макроструктурные и прочностные характеристики	МП	КП
Пористость, П, %	75	65
Средний размер пор, $d_{пор}$, мкм	150	310
Среднеквадратичное отклонение размеров пор, $\sigma_{пор}$, мкм	170	225
Средний размер межпоровых перемычек, $d_{перем}$, мкм	127	300
Среднеквадратичное отклонение размеров межпоровых перемычек, $\sigma_{перем}$, мкм	80	200
Предел прочности, σ_b , МПа	126,8	112,1
Относительная деформация при разрушении, ε_b , %	11	10

Исследование зависимостей многократного эффекта памяти формы позволяет получить соотношение между структурными характеристиками (макроструктура и фазовый состав) и эффектами формоизменения.

Установлено, что в МП материале величина общей накопленной деформации $\varepsilon_{общ.нак}$ ниже, чем в КП материале (рис. 4, а). Это коррелирует со структурными данными о меньшем объеме фазы TiNi в мелкопористом материале. Однако остаточная деформация $\varepsilon_{ост}$ в КП выше, чем в МП, что связано с вкладом пластической деформации при фазовом переходе. Мелкие и крупные перемычки деформируются несогласованно, происходит неизбежное накопление пластической деформации.

Дополнительное термоциклирование приводит к снижению мартенситной деформации $\varepsilon_{март}$ в обоих материалах. Снижение уровня $\varepsilon_{март}$ за счет пластической деформации в мелкопористом материале составило 7 %, а в крупнопористом – 22 %, что приводит к одинаковой мартенситной деформации в обоих образцах после термоциклирования $\varepsilon_{март} = 5,3$ усл.ед. Вклад пластической моды деформации после десятого цикла охлаждения–нагрев в мелкопористом материале значительно меньше. Уровень остаточной деформации $\varepsilon_{ост}$ в МП составляет 0,3 усл.ед., а в КП – 0,7 усл.ед., что является следствием неравномерной структуры крупнопористого материала, которая сводит к нулю преимущество большего

количества фазы TiNi. Мартенситный переход по завершению 10 цикла охлаждения–нагрев в крупнопористом материале приводит к накоплению пластической деформации, которая вызывает уширение температурного гистерезиса и смещению характеристических температур фазового перехода.

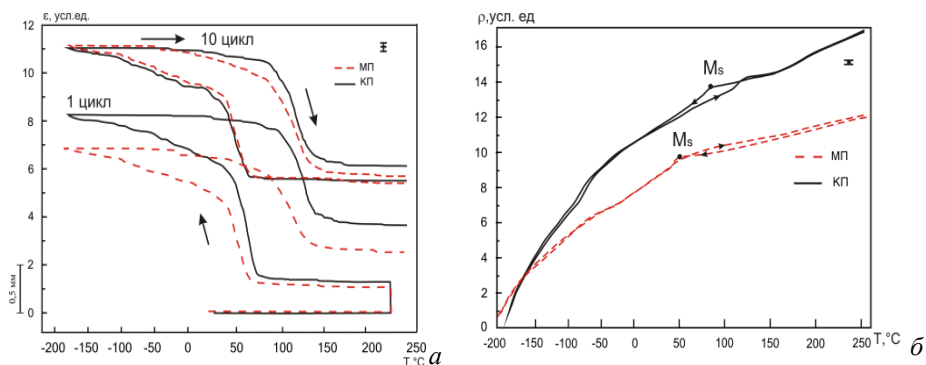


Рис. 4. Температурные зависимости деформации под постоянной нагрузкой (а) и удельного электросопротивления (б) МП и КП СВС-материалов

При прямом и обратном фазовом переходе превращение имеет одностадийный характер $B2 \rightarrow B19' \rightarrow B2$. При этом на сегменте кривой мартенситного превращения можно выделить два участка с отличным друг от друга углом наклона, что объясняется различным механизмом протекания перехода аустенит–мартенсит. Максимальный тангенс угла наклона соответствует взрывной кинетике превращения. Меньший тангенс угла наклона кривой указывает на атермический тип превращения. В этом случае происходит внутренняя переориентация во внешних полях напряжений мартенситной структуры, ее монодоменизация и двойникование отдельных мартенситных кристаллов, образованных ранее, и их постепенный рост при переохлаждении.

По полученным зависимостям $\rho(T)$ удалось определить только начальный этап фазового перехода (рис. 4, б). Превращение имеет незавершенный характер, что согласуется с анализом зависимостей накопления и возврата деформации при МЭПФ. Удельное электросопротивление крупнопористого образца изменяется на большую величину, чем в мелкопористом, что объясняется большей долей фазы TiNi, которая участвует в мартенситном превращении.

Пористость, средний размер, распределение пор по размерам и морфология поверхности стенок пор – основные структурные параметры пористых материалов, оказывающие влияние на процесс биоинтеграции клеточных структур с

имплантатом. Установлено, что для ускорения процессов интеграции клеточных культур в поровом пространстве материала необходима микропористая структура поверхности стенок пор.

Методом травления создается микропористая поверхность стенок пор. Предложенный режим травления и состав травителя позволяет получать необходимую шероховатую микропористую поверхность стенок пор. В результате химического травления получены микропоры, размер которых соответствует размеру вытравливаемых частиц с поверхности стенок пор. Состав травителя подбирается так, чтобы вытравливанию были подвержены именно вторичные фазы Ti_2Ni и $Ti_4Ni_2(O,N,C)$.

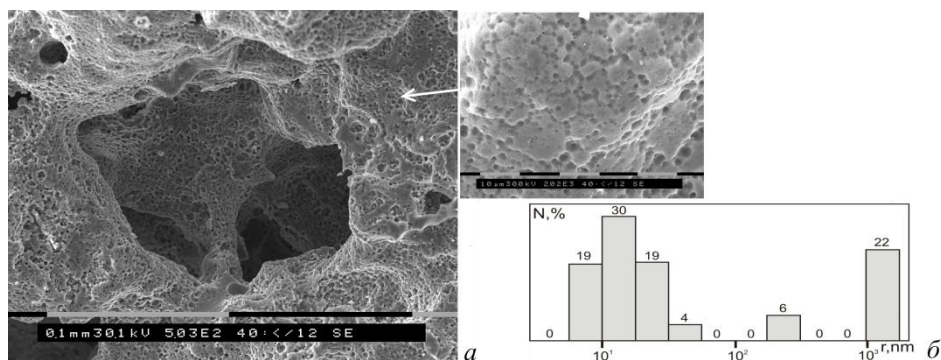


Рис. 5. Макроструктура поверхности стенок пор (а) и гистограмма распределения микропор по размерам (б) МП СВС-сплава после травления

Оптимизация структуры наиболее пригодна для МП СВС-сплава в силу его ярко выраженной фазовой неоднородности (рис. 5, а). Сравнение гистограмм распределения микропор по размерам до и после химической обработки, приводит к выводу, что доля нанопор размером менее 50 нм выросла до 68 %, и количество пор более 1 мкм выросло в два раза. При этом пористость и средний размер пор СВС-материала сохраняются неизменными.

Глава 4. Особенности структуры и свойства пористо-проницаемых материалов на основе никелида титана, полученных методом спекания

Четвертая глава посвящена исследованию структурно-фазовых особенностей порового пространства и металлической матрицы, физико-механических свойств пористых материалов на основе никелида титана, полученных методом спекания при разных температурах.

Методом двукратного диффузионного спекания порошка никелида титана получен пористый материал с однородной макро- и микроструктурой. Материал отличается от СВС-сплава по своим структурным характеристикам, формирующимся за счет иных процессов, происходящих в порошковой системе при получении сплава. Спекание осуществляется под действием движущей силы, которая заключается в уменьшении поверхностной энергии. Свойства конечного спеченного продукта определяются температурой спекания.

При температуре спекания $T_2 = 1250$ °С получены образцы с мелкопористой структурой и средней пористостью $\Pi = 55$ % (рис. 6, *а*). Средний размер пор и межпоровых перепонок равен 90 мкм и 127 мкм соответственно. Гистограммы распределения пор и межпоровых перепонок по размерам имеют одномодальный характер и лежат в узком интервале значений, что говорит о получении гораздо более однородной макроструктуры, чем у СВС-материалов.

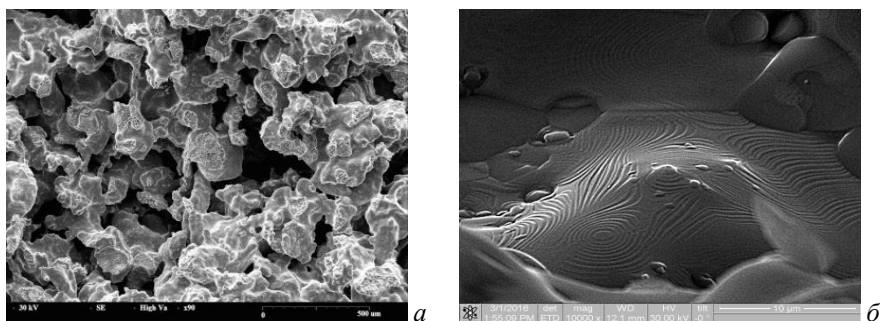


Рис. 6. Макроструктура (*а*) и «тонкая структура» поверхности стенок пор (*б*) пористого никелида титана, полученного методом спекания при температуре $T_2 = 1250$ °С

Исследование тонкой структуры поверхностного слоя выявило при всех режимах спекания наличие ступеней «естественной шероховатости». Структура поверхности стенок пор представляет собой ступенчатый рельеф различной кривизны (рис. 6, *б*). Согласно модели «террас–ступеней–изломы» (ТСИ), образование рельефа идет посредством присоединения адатомов к поверхностям излома, которые постоянно находятся на поверхности любого кристалла, вследствие термических флуктуаций атомов. Появление данного рельефа диктуется механизмами объемной диффузии атомов, поверхностной диффузии адатомов и их взаимодействием с дефектами подложки при кристаллизации расплава в процессе спекания.

Металлическая матрица полученного материала находится в двухфазном состоянии $B2$ и $B19'$ (рис. 7, б). Присутствуют вторичные крупные некогерентные фазы, обогащенные титаном Ti_2Ni и $Ti_4Ni_2(O,N,C)$, мелкодисперсные когерентные частицы $TiNi_3$ и Ti_3Ni_4 (рис. 7, в, г). Получена более однородная микро-структура сплава в распределении вторичных фаз (рис. 7, а), чем в случае СВС-материалов (рис. 3, а, б).

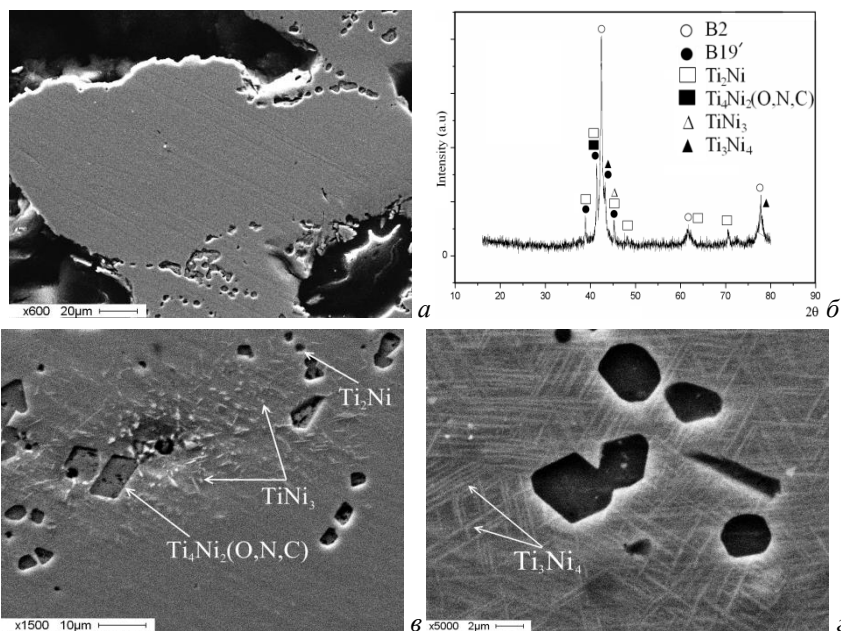


Рис. 7. Микроструктура (а), рентгенограмма (б), распределение вторичных фаз (в, г) спеченного никелида титана

Прочностные и деформационные свойства пористых спеченных материалов определяются их структурными характеристиками (табл. 3). Показано, при температуре спекания $T_2 = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ получен материал с оптимальными деформационно-прочностными свойствами (рис. 8). Высокое значение предела прочности обусловлено факторами однородной макро- и микроструктуры, а также упрочнением матрицы $TiNi$ мелкодисперсными частицами типа $TiNi_3$.

Таблица 3. Макроструктурные и прочностные характеристики пористых материалов, полученных при разных температурах спекания

Макроструктурные и прочностные характеристики	1220 °С	1240 °С	1250 °С	1260 °С
Пористость, Π , %	65	60	55	40
Средний размер пор, $d_{пор}$, мкм	—	85	90	130
Средний размер межпоровых перемычек, $d_{перем}$, мкм	—	115	127	305
Удельная поверхность, $S_{уд}$, $\text{мм}^2/\text{мм}^3$	—	34	31	13
Предел прочности, σ_B , МПа	13,2	71,8	172,7	354,2
Деформация разрушения, ε_B , %	2,6	4,1	5,3	5,9

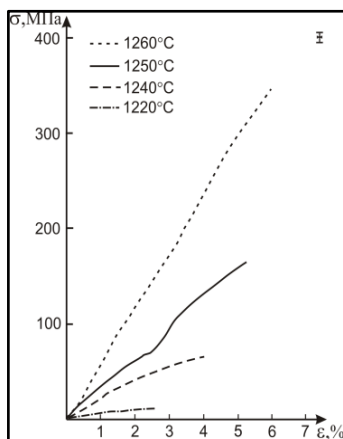


Рис. 8. Деформационные зависимости $\sigma(\varepsilon)$ спеченных материалов, полученных при различных температурных режимах

Предел прочности σ_B и относительная деформация при разрушении ε_B на изгиб спеченных образцов длиной l , диаметром d , рассчитывались по формулам

$$\sigma_B = \frac{8Pl}{\pi d^3} \frac{1}{1 - \Pi}, \quad (1)$$

где P – нагрузка в центральной точке прогиба, l – длина образца, Π – пористость;

$$\varepsilon_B = \frac{d}{2R} = \frac{4hd}{l^2 + 4h^2}, \quad (2)$$

где P – нагрузка в центральной точке прогиба, l – длина образца, d – диаметр образца, h – стрела прогиба, R – радиус прогиба.

Установлено, что макродеформация материала идет по «упругому» (сверхэластичному) механизму и после снятия нагрузки пористый материал полностью восстанавливает первоначальную форму без остаточной деформации.

Однако общепринятая степень упругой деформации в металлических материалах не может превышать 0,1 %, поэтому высокое значение «упругой» деформации связано с образованием мартенсита напряжения в объеме металлической матрицы TiNi.

Глава 5. Свойства пористого никелида титана в клеточных средах

Пятая глава посвящена исследованию свойств пористо-проницаемого никелида титана в клеточных средах. Исследованы особенности взаимодействия с клеточными культурами костного мозга мелкопористого и крупнопористого материалов на основе никелида титана, полученных методом СВС. Проведен сравнительный анализ динамики роста клеток в МП СВС-материале и спеченном никелиде титана.

Показана высокая интеграционная связь клеток костного мозга с пористо-проницаемыми материалами на основе никелида титана, полученными методами СВС и спекания. На процесс интеграции клеточных культур в пористо-проницаемых материалах главное значение оказывает размерный фактор – пористость, величина и распределение пор по размерам, морфология поверхности стенок пор. Шероховато-микропористая поверхность стенок пор и наличие большого количества мелких пор в макроструктуре порового пространства являются основными факторами, определяющими преимущественное развитие тканевых структур в поровом пространстве материалов. Наиболее предпочтительными для этих целей являются материалы с пористостью 55–75 %, средним размером пор от 90 до 150 мкм, узким интервалом распределения пор по размерам 100–200 мкм и развитой шероховатой поверхностью стенок пор с множеством микропор.

В приложении описан способ получения пористого сплава на основе никелида титана с микропористой поверхностью стенок пор. Технический результат изобретения заключается в ускорении процессов интеграции клеток за счет создания оптимальных структурных условий в поровом пространстве материала. В **выводах** приведены основные результаты, полученные в ходе исследования.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что пористые материалы на основе никелида титана, полученные методами СВС и спекания, при разных температурных режимах характеризуются различными особенностями структурного состояния порового пространства и фазово-химическим составом металлической матрицы. Фазово-химический состав материала крайне неоднороден.

2. Показано, что при температуре начала синтеза $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, формируется однородная макроструктура порового пространства и шероховатая микропористая поверхность стенок пор с множеством вторичных фаз. Обнаружен поверхностный слой сложного оксикарбонитридного состава. Проходящие процессы лик-

вазии при кристаллизации приводят к образованию дендритных структур, которые имеют характерный рельеф на поверхности стенок пор. Фазово-химический состав материала крайне неоднороден, что связано с особенностями метода СВС.

3. Выявлено, что при температуре начала синтеза $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ получен крупнопористый никелида титана с неоднородной макроструктурой. Разработанный сплав имеет более однородный фазово-химический состав металлической матрицы, по сравнению с мелкопористым СВС-материалом.

4. Установлено, что однородная макроструктура порового пространства мелкопористого СВС-материала определяет максимальные физико-механические характеристики сплава. Выявлена высокая стабильность деформационных свойств материала при фазовых переходах. При термоциклировании не происходит накопления остаточной деформации, и величина мартенситной деформации остается практически неизменной.

5. Обнаружено, что спекание при температуре $T_2 = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ является наиболее оптимальным режимом для создания пористых материалов с однородной макро- и микроструктурой. Полученная шероховатая поверхность стенок пор характеризуется наличием ступенчатого рельефа различной кривизны. Фазово-химический состав спеченных материалов более однородный по сравнению с СВС-материалами. Высокая величина предела прочности материала обеспечивается однородной макроструктурой порового пространства и упрочнением матрицы мелкодисперсными частицами типа TiNi_3 .

6. Показано, что методика оптимизации структуры поверхности стенок пор, основанная на вытравливании вторичных фаз с целью создания микропористой поверхности стенок пор наиболее эффективна для мелкопористого материала, полученного методом СВС.

7. Показана высокая интеграционная связь клеточных культур с пористо-проницаемыми материалами на основе никелида титана, полученными методами СВС и спекания. На процесс интеграции клеток в пористых инкубаторах главное значение оказывает размерный фактор – пористость, величина пор, распределение пор по размерам, морфология поверхности стенок пор. Наиболее предпочтительными для этих целей являются материалы с пористостью 55–75 %, средним размером пор от 90 до 150 мкм, узким интервалом распределения пор по размерам 100–200 мкм и развитой шероховатой поверхностью стенок пор с множеством микропор.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в журналах, включенных в Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук, и в библиографическую базу данных цитирования Web of Science:

1. Ходоренко В. Н. Структурные и прочностные свойства пористого никелида титана, полученного методами СВС и спекания / В. Н. Ходоренко, С. Г. Аникеев, В. Э. Гюнтер // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 6. – С. 17–23.

в переводной версии журнала:

Khodorenko V. N. Structural and Strength Properties of Porous TiNi-Base Alloys Obtained by Self-Propagating Hightemperature Synthesis and Diffusion Sintering/V. N. Khodorenko, V. É. Gunther, S. G. Anikeev // Russian Physics Journal. – 2014. – Vol. 57, is. 6. – P. 723–730.

2. Солдатова М. И. Изменение структуры и параметров формовосстановления сплавов на основе никелида титана в зависимости от состава / М. И. Солдатова, В. Н. Ходоренко, С. Г. Аникеев, В. Э. Гюнтер // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55, № 6. – С. 31–37.

в переводной версии журнала:

Soldatova M. I. Variation in structure and shape recovery parameters in TiNi-based alloys as a function of their composition / M. I. Soldatova, V. N. Khodorenko, S. G. Anikeev, V. É. Gunther // Russian Physics Journal. – 2012. – Vol. 55, is. 6. – P. 629–636.

3. Ходоренко В. Н. Структура и физико-механические свойства многокомпонентных пористых сплавов TiNi (Mo, Fe, Cu) / В. Н. Ходоренко, М. И. Кафтаранова, С. Г. Аникеев, В. Э. Гюнтер // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 8. – С. 88–95.

в переводной версии журнала:

Khodorenko V. N. The Structure and Physical-Mechanical Properties of Multi-component Porous TiNi (Mo, Fe, Cu) Alloys / V. N. Khodorenko, M. I. Kaftaranova, S. G. Anikeev, V. E. Gunther // Russian Physics Journal. – 2014. – Vol. 57, is. 8. – P. 1103–1110.

4. Anikeev S. G. Study of Structural Features of Porous TiNi-based Materials Produced by SHS and Sintering / S. G. Anikeev, V. N. Khodorenko, O. V. Kokorev,

T. L. Chekalkin, V. E. Gunther // *Advanced Materials Research*. – 2015. – Vol.1085. – P. 430–435.

5. Кафтаранова М.И. Функциональные свойства сплавов на основе никелида титана разного состава / М. И. Кафтаранова, В. Н. Ходоренко, С. Г. Аникеев, М. Р. Мухамедов, В. Э. Гюнтер // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2014. – Т. 57, № 6/2. – С. 17–22.

6. Ходоренко В. Н. Влияние легирования медью на физико-механические свойства пористых сплавов на основе никелида титана / В. Н. Ходоренко, М. И. Кафтаранова, С. Г. Аникеев и др. // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2014. – Т. 57, № 6/2. – С. 35–40.

7. Кокорев О. В. Исследование поведения мезенхимальных стволовых клеток костного мозга в пористо-проницаемых инкубаторах из никелида титана / О. В. Кокорев, В. Н. Ходоренко, С. Г. Аникеев, Г. Ц. Дамбаев, В. Э. Гюнтер // *Вестник новых медицинских технологий*. – 2012. – Т. 19, № 1. – С. 32–36.

8. Кокорев О. В. Комплексная оценка развития гепатоцитов в пористо-проницаемых инкубаторах из никелида титана / О. В. Кокорев, В. Н. Ходоренко, Г. Ц. Дамбаев, С. Г. Аникеев, В. Э. Гюнтер // *Сибирский медицинский журнал*. – 2012. – Т. 27, № 1. – С. 130–136.

9. Кокорев О. В. Особенности клеточной интеграции в инкубаторах из пористого никелида титана (ТН-1П) / О. В. Кокорев, В. Н. Ходоренко, С. Г. Аникеев, Г. Ц. Дамбаев, В. Э. Гюнтер // *Сибирский медицинский журнал*. – 2013. – Т. 117, № 2. – С. 117–119.

Патент Российской Федерации:

10. Пат. № 2566234 РФ. Способ получения пористого сплава на основе никелида титана / Гюнтер В.Э, Ходоренко В.Н., Кафтаранова М.И., Аникеев С.Г., Кокорев О.В. – Оpubл. в БИ 20.10.2015, № 29. – 14 с.: ил.

Монографии:

11. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы: в 14 томах / В. Э. Гюнтер, В. Н. Ходоренко, Т. Л. Чекалкин и др.; под ред. В. Э. Гюнтера. – Томск: Изд-во МИЦ, 2011. – Т. 1. – 534 с.

12. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Имплантаты с памятью формы в онкологии / Е. Л. Чойнзонов, В. Э. Гюнтер и др. – Томск: Изд-во МИЦ, 2013. – Т. 13. – 336 с.

Статьи в периодических изданиях, монографиях и материалах конференций:

13. Кокорев О. В. Особенности развития мезенхимальных стволовых клеток костного мозга в пористо-проницаемых никелид-титановых инкубаторах / О. В. Кокорев, В. Н. Ходоренко, С. Г. Аникеев, Г. Ц. Дамбаев, В. Э. Гюнтер // Имплантаты с памятью формы. – 2010. – № 1–2. – С. 16–22.

14. Ходоренко В. Н. Пористо-проницаемые инкубаторы из никелида титана в клеточных технологиях / В. Н. Ходоренко, О. В. Кокорев, С. Г. Аникеев, Г. Ц. Дамбаев, В. Э. Гюнтер // Имплантаты с памятью формы. – 2011. – № 1–2. – С. 68–76.

15. Hodorenko V. N. The structure and physical-mechanical properties of porous TiNi-based materials formed by different techniques / V. N. Hodorenko, S. G. Anikeev, V. E. Gunther // Effect of external influences on the strength and plasticity of metals and alloys: book of the International seminar articles. Barnaul-Belokurikha, 1520 September 2015 г. – Barnaul-Belokurikha, 2015. – С. 52–53.

16. Аникеев С. Г. Структурные особенности пористо-проницаемых материалов на основе никелида титана, полученных методом СВС и спекания, для использования в клеточных технологиях / С. Г. Аникеев, В. Н. Ходоренко, О. В. Кокорев // Имплантаты с памятью формы. – 2012. – № 1–2. – С. 57–65.

17. Аникеев С. Г. Структурные особенности пористого проницаемого никелида титана / С. Г. Аникеев, О. В. Кокорев, В. Н. Ходоренко // Физика твердого тела: сборник материалов XII Российской научной студенческой конференции. Томск, 12–14 мая 2010 г. – Томск, 2010. – С. 14–17.

18. Ходоренко В. Н. Структура и свойства пористо-проницаемого сплава на основе никелида титана, используемого в качестве имплантата-инкубатора клеточных культур органов / В. Н. Ходоренко, О. В. Кокорев, С. Г. Аникеев, В. Э. Гюнтер // Биосовместимые материалы и новые технологии в стоматологии: сборник материалов научно-практической конференции. Красноярск–Томск, 28–30 июня 2012 г. – Красноярск–Томск, 2012. – С. 200–203.

19. Ходоренко В. Н. Сравнительные особенности структуры и физико-механических свойств пористых сплавов на основе никелида титана, полученных методами СВС и спекания / В. Н. Ходоренко, С. Г. Аникеев, О. В. Кокорев // Имплантаты с памятью формы. – 2013. – № 1–2. – С. 35–42.

20. Аникеев С. Г. Прочностные характеристики пористого никелида титана, полученного методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и спекания / С. Г. Аникеев, В. Н. Ходоренко, О. В. Кокорев, В. Э. Гюнтер //

Двадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых. Ижевск, 27 марта–3 апреля 2014 г. – Ижевск, 2014. – С. 544–545.

21. Ходоренко В. Н. Физико-механические свойства пористых материалов на основе никелида титана, полученных методами СВС и спеканием / В. Н. Ходоренко, С. Г. Аникеев, О. В. Кокорев, М. И. Кафтаранова, А. Н. Моногенов, В. Э. Гюнтер // Материалы и имплантаты с памятью формы в медицине: доклады международной научной конференции. Томск, 23–25 июня 2014 г. – Томск, 2014. – С. 17–24.

22. Ходоренко В. Н. Функциональные свойства сплавов на основе никелида титана разного состава / В. Н. Ходоренко, М. И. Кафтаранова, С. Г. Аникеев, В. Ю. Прокофьев, В. Э. Гюнтер // Материалы и имплантаты с памятью формы в медицине: доклады международной научной конференции. Томск, 23–25 июня 2014 г. – Томск, 2014. – С. 48–52.

23. Ходоренко В. Н. Структура и физико-механические свойства пористо-проницаемого никелида титана медицинского назначения / В. Н. Ходоренко, С. Г. Аникеев, О. В. Кокорев, В. Э. Гюнтер // Биосовместимые материалы и новые технологии в стоматологии: сборник трудов международной научной конференции. Казань, 27–28 ноября 2014 г. – Казань, 2014. – С. 228–231.

24. Аникеев С. Г. Структура и свойства пористого никелида титана, полученного методом спекания / С. Г. Аникеев, В. Н. Ходоренко, В. Э. Гюнтер // Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный ресурс]: сборник научных трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых. Томск, 21–24 апреля 2015 г. – Томск, 2015. – С. 45–47. – URL: science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2014.pdf (дата обращения: 26.02.2016).

25. Аникеев С. Г. Биосовместимый пористо-проницаемый материал на основе никелида титана полученный методом спекания / С. Г. Аникеев, В. Н. Ходоренко, О. В. Кокорев, В. Э. Гюнтер // Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы в челюстно-лицевой хирургии и стоматологии: материалы республиканской научно-практической конференции с международным участием. Таджикистан, Душанбе, 18 сентября 2015 г. – Таджикистан, Душанбе, 2015. – С. 20–23.