

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ОКУЛОВ Артем Владимирович

**ПРОЧНЫЕ НИЗКОМОДУЛЬНЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ
Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb, Ti-Fe и Ti-Ni ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО
ПРИМЕНЕНИЯ**

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор,
Пушин Владимир Григорьевич

Екатеринбург – 2019

Содержание

Введение	4
1 Литературный обзор	12
1.1 Биоматериалы	12
1.1.1 Требования к металлическим биоматериалам	15
1.1.2 Используемые металлические биоматериалы	17
1.2 Особенности структуры и фазовых превращений в титановых сплавах	21
1.2.1 Структура и физические свойства	21
1.2.2 Влияние легирования на полиморфное превращение в титановых сплавах	24
1.2.3 Особенности мартенситных превращений в сплавах на основе Ti-Ni	25
1.2.4 Бинарные титановые сплавы систем Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe	34
1.3 Пористые титановые материалы	42
1.4.1 Деаллоинг в жидком металле	47
1.4.2 Термодинамика процесса деаллоинга	47
1.4.3 Кинетика и эволюция морфологии процесса деаллоинга	50
1.5 Постановка задачи исследования	59
2 Материалы и методы экспериментальных исследований	61
2.1 Материалы	61
2.2 Методика получения микропористых сплавов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$	65
2.3 Методы экспериментальных исследований	68
3 Микроструктура и механические свойства пористых сплавов на основе системы Ti-Zr	74
3.1 Микроструктура и фазовый состав сплавов	75
3.2 Механические свойства сплавов	81
3.3 Анализ цитосовместимости сплавов	83
3.4 Обсуждение результатов	85
Выводы по главе 3	91

4 Микроструктура и механические свойства пористых сплавов и композитов на основе системы Ti-Nf	93
4.1 Микроструктура и фазовый состав сплавов.....	94
4.2 Механические свойства сплавов	97
4.3. Микроструктура сплавов после деформации.....	102
Выводы по главе 4.....	105
5 Микроструктура и механические свойства пористых сплавов и композитов на основе систем Ti-Nb и Ti-Fe	106
5.1 Микроструктура и фазовый состав сплавов.....	106
5.2 Механические свойства сплавов	111
Выводы по главе 5.....	115
6 Микроструктура и механические свойства сплавов на основе системы Ti-Ni	116
6.1 Термоупругие мартенситные превращения и микроструктура сплавов	116
6.2 Упругие и механические свойства сплавов.....	120
Выводы по главе 6.....	123
Заключение	124
Список литературы	127

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Разработка и получение новых материалов, предназначенных для применения в различных областях и разнообразных условиях, все более востребованы в условиях развития техники и технологий современной экономики. Все большее значение приобретают полифункциональные металлические материалы, в том числе для биомедицинского использования. По некоторым оценкам из металлических материалов изготавливается примерно 70–80 % биомедицинских имплантатов. Так, металлические имплантаты чрезвычайно важны при остеосинтезе и остеопластике костных тканей, что определяет высокие темпы роста их применения – 20–25 % в год. По мере увеличения средней продолжительности жизни людей потребность в биоматериалах, безусловно, продолжает расти. Все это стимулирует как научно-технологический прогресс, так и потребительский спрос. Тем не менее, по-прежнему остается неудовлетворенной высокая востребованность современных медицинских технологий, особенно в экономически отстающих странах. Создание новых биоматериалов становится все более важной социально значимой научной задачей, требующей комплексного междисциплинарного подхода с использованием физики, химии, материаловедения, биологии и инженерных наук. Так, при остеопластике и остеосинтезе являются неотъемлемыми и крайне важными характеристиками такие комплексные свойства разрабатываемых материалов для имплантатов как низкие значения модуля Юнга, высокие значения прочности, коррозионной стойкости, износостойкости и долговечности наряду с высокой биосовместимостью.

В классе полифункциональных биомедицинских материалов особо важное место занимают низко модульные титановые сплавы, обладающие комплексом чрезвычайно важных характеристик: высокими прочностными и пластическими свойствами, коррозионной стойкостью, биосовместимостью и рядом других. Вместе с благоприятными физико-механическими характеристиками сплавы на

основе титана обладают большей жесткостью (модулем Юнга), превышающей значения жесткости кости. Данное несоответствие приводит к эффекту «экранирования напряжения», вызывающему резорбцию кости вокруг имплантата и, следовательно, его дезинтеграцию.

Одним из новых эффективных способов, позволяющим получать микропористые металлические материалы, является разработанный в последние годы метод деаллоинга в жидком магнии. Как известно, микропористые материалы с более высокими значениями прочности по сравнению с костной тканью при сохранении низких значений жесткости, сопоставимых с жесткостью последней, могут обеспечить благоприятную остеоинтеграцию между имплантатом и костной тканью. Метод деаллоинга позволяет получить высокопрочные низко модульные материалы посредством создания в объемном сплаве однородно распределенной микропористости. Материалы для изготовления пористых сплавов с помощью метода деаллоинга могут быть выбраны на основе значений энтальпии смешения между Mg и рассматриваемым элементом сплава. При его использовании требуется соблюдение одного важного условия – значение энтальпии смешения между Mg и основным химическим элементом будущего имплантата должно быть положительным, а между Mg и компонентом для образования будущей пористой микроструктуры – отрицательным. Поскольку такие химические элементы как Al, Si, Cu или Ni, имея отрицательные значения энтальпии, смешиваются и затем растворяются в Mg в процессе деаллоинга, то в настоящей работе для получения высокопрочных низко модульных микропористых сплавов были выбраны в качестве основы Ti, Zr, Hf, Nb и Fe как несмешивающиеся, а Cu как смешивающийся элемент с Mg.

В соответствии с вышеизложенным, проведение поставленных в работе систематических исследований, направленных на разработку и получение новых высокопрочных низко модульных микропористых металлических материалов для биомедицинского применения, является важной и актуальной научной задачей.

Цель работы и задачи исследования

Целью диссертационной работы является установление закономерностей формирования микроструктуры, фазовых превращений и физико-механических свойств микропористых бинарных сплавов Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe (обобщенно обозначенных $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$) и металл-полимерных композитов на основе $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}$, впервые полученных методом деаллоинга в жидком Mg из сплавов-предшественников $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$, а также ряда объемных сплавов на основе Ti-Ni для биомедицинских применений.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Синтезировать сплавы-предшественники $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ для получения из них микропористых сплавов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ методом деаллоинга в жидком магнии.
2. Определить основные закономерности влияния параметров деаллоинга (времени и температуры) на фазовые превращения, микроструктуру и физико-механические свойства синтезированных микропористых материалов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$.
3. Установить зависимости механических свойств от микроструктуры и химического состава микропористых сплавов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ и металл-полимерных композитов, полученных пропиткой полимером BPF.
4. Выявить влияние легирования в сплавах на основе Ti-Ni с эффектами памяти формы на их микроструктуру, фазовые превращения и требуемые биомедицинские физико-механические свойства.

В качестве **объектов** исследования выбраны микропористые бинарные сплавы систем $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ и металл-полимерные композиты на основе $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}$, а также объемные сплавы на основе Ti-Ni.

Предметом исследования являются микроструктура, фазовые превращения и физико-механические свойства.

Научная новизна работы

Научную новизну диссертационной работы определяют следующие основные результаты, полученные лично соискателем:

1. Разработаны и синтезированы методом деаллоинга в жидком магнии конструкционные материалы нового класса: прочные низко модульные микропористые бинарные сплавы систем $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ и металл-полимерные композиты на основе $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}$.
2. Установлено влияние химического состава сплавов-предшественников $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ и параметров процесса деаллоинга (времени и температуры) на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические свойства микропористых сплавов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$.
3. Определены зависимости механических свойств синтезированных микропористых сплавов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ от их микроструктуры, фазового и химического состава, а также их пропитки полимером ВРФ.
4. Установлено, что микропористые сплавы $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ и металл-полимерные композиты на основе $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ обладают высокими значениями предела текучести (72–480 МПа), значительно превышающими предел текучести кортикальной кости (50–150 МПа), и низкими значениями модуля Юнга (3–21 ГПа), которые сопоставимы с их значениями для костной ткани (4–30 ГПа).

Теоретическая и практическая значимость работы

Установленные в работе закономерности влияния химического состава сплавов-предшественников $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ и параметров процесса деаллоинга (времени и температуры) на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические свойства позволили разработать новый класс прочных низко модульных микропористых материалов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ с гибкой настраиваемой полифункциональностью и заложили научные основы для их дальнейшего теоретического изучения и практического применения. Получены микропористые сплавы $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ и металл-полимерные композиты на основе систем $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ с высокими значениями предела текучести (72–480 МПа) и низкими значениями модуля Юнга (3–21 ГПа), что дает возможность использовать данные материалы для разработки, изготовления и последующего применения различных микропористых конструкционных элементов в технике и

медицине в качестве прочных низко модульных имплантатов. В соответствии с полученными данными по упругим и механическим характеристикам изученные высокопрочные низко модульные сплавы на основе Ti-Ni, обладающие 100 % эффектом памяти формы и эффектом сверхупругости 3–6 %, могут быть использованы в качестве медицинского инструмента с эффектом памяти формы или сверхупругих имплантатов.

Методологические основы исследования

Методологической основой исследования послужили научные труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области физики конденсированного состояния, металловедения и материаловедения, термической и термомеханической обработки металлов и сплавов, основные положения теории структурных и фазовых превращений, теории прочности и пластичности. Для выполнения поставленных задач в работе были использованы наиболее современные и информативные методы физических исследований: аналитическая просвечивающая и растровая электронная микроскопия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, измерения электросопротивления, механических свойств и упругих модулей методом статических и динамических нагрузок, а также анализ полученных образцов на цитосовместимость.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Предложен метод синтеза прочных низко модульных микропористых сплавов на основе $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ с использованием технологии процесса деаллоинга и последующей пропитки полимером BPF.
2. Показано, что варьирование химического состава и параметров процесса деаллоинга (времени и температуры) позволяют сформировать фазовый состав и бинепрерывную структуру, состоящую из взаимосвязанных однородно распределенных микропор и микрокристаллических лигаментов в сплавах на основе $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$.
3. Установленная зависимость физико-механических свойств микропористых сплавов на основе $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ от их химического и фазового состава, микроструктуры, а также пропитки полимером BPF, в соответствии с которой

для создаваемых костезамещающих имплантируемых материалов могут быть получены значения предела текучести и модуля Юнга в пределах 72–480 МПа и 3–21 ГПа, соответственно, сопоставимые со значениями для кортикальной кости.

4. Установленные закономерности влияния легирования никелем, железом и медью в сплавах на основе Ti-Ni с эффектами памяти формы на их микроструктуру и фазовые превращения, которые обеспечивают требуемые биомедицинские физико-механические характеристики.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов, аргументированность заключений и выводов диссертации обеспечена с помощью использования комплекса современных взаимодополняющих апробированных и сертифицированных методов исследований и испытаний материалов: структурных исследований (рентгеноструктурного анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии), измерений механических и физических свойств, применения математических способов обработки экспериментальных данных и определения погрешностей измерений. Результаты исследований, приведенные в данной работе, согласуются с полученными ранее и опубликованными экспериментальными результатами и расчетными данными.

Личный вклад автора

Диссертационная работа выполнялась Окуловым А.В. под научным руководством и при участии профессора, д.ф.-м.н. Пушина В.Г. Постановка цели и задач работы проводилась автором совместно с научным руководителем. Вошедшие в диссертацию результаты получены автором совместно с сотрудниками ИФМ УрО РАН, а также Института естественных наук и математики УрФУ (г. Екатеринбург), IFW Dresden (Dresden, Germany), Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Geesthacht, Germany), Tohoku University (Sendai, Japan).

Автором лично проведены систематические исследования синтезированных сплавов методами рентгеноструктурного фазового анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, измерения механических свойств, а также

численные расчеты. Автор принимал участие в технологии процесса деаллоинга в жидком магнии и разработал режимы, по которым изготовлены микропористые сплавы $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ и металл-полимерные композиты на их основе. Изучение температурных зависимостей электросопротивления сплавов на основе Ti-Ni проводилось совместно с д.ф.-м.н., г.н.с. Н.И. Коуровым в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН. Лично автором проведена обработка, анализ и систематизация полученных экспериментальных данных. Автор совместно с научным руководителем участвовал в обсуждении результатов, изложенных в диссертации, в формулировке ее основных положений и выводов. Результаты исследований неоднократно докладывались автором на всероссийских и международных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты, выводы и положения диссертации были представлены и обсуждались на следующих конференциях: XIII Международная конференция «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов – ДСМСМС-2014» (Екатеринбург, 2014), Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, 2014), EUROMAT 2017 «European congress and exhibition on advanced materials and processes» (Салоники, Греция, 2017), DPG Spring Meeting of the Condensed Matter Section (SKM) (Дрезден, Германия, 2017), XIX Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых «Материаловедение и металлофизика легких сплавов» (Екатеринбург, 2018), VII Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2019) (Екатеринбург, 2019).

Связь работы с научными программами и темами

Диссертационная работа выполнялась в рамках государственного задания по теме «Структура» (с 2014 по настоящее время) и при поддержке гранта Президиума РАН (№14-2-ИП-66), междисциплинарных проектов УрО РАН (№15-15-2-16 и №18-10-2-39).

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация соответствует пункту 2 – «Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях» и пункту 3 – «Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры (типа, количества и характера распределения дефектов кристаллического строения) на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов» паспорта специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, а также 5 тезисов докладов в материалах российских и международных конференций. Основные публикации приведены в конце диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 139 страниц, включая 63 рисунка, 11 таблиц, 9 формул и список цитируемой литературы из 127 наименований.

1 Литературный обзор

1.1 Биоматериалы

Биоматериалы представляют собой искусственные или природные материалы, используемые при изготовлении имплантатов для замены утраченных или поврежденных биологических тканей. Очевидно, что биоматериалы обеспечивают сохранение трудоспособности, улучшение качества и продолжительности жизни людей. Биоматериалы применяются для различных частей человеческого тела, например, в качестве искусственных клапанов в сердце, стентов в кровеносных сосудах и других полых органах, остеоимплантатов для замены костных тканей в плечах, коленях, бедрах, локтях, ушах и ортодонтических аппаратах [1–4]. Наряду с перечисленным чрезвычайно велико количество имплантатов, предназначенных для замены спинного, тазобедренного и коленного суставов. Человеческие суставы страдают от дегенеративных заболеваний, таких как остеоартроз, остеопороз и различных травм, приводящих к деградации физико-механических свойств кости из-за чрезмерной нагрузки или отсутствия нормального биологического процесса самовосстановления. Искусственные биоматериалы являются решением данных проблем, помогая восстановлению функций поврежденных структур. Примеры имплантатов, используемых для тотальной замены тазобедренного и коленного суставов, показаны на рисунке 1.1 [5].



Рисунок 1.1 – Схема тотального эндопротезирования тазобедренного и коленного суставов [5]

В настоящее время существует огромный спрос на новые имплантаты с длительным сроком службы. Согласно известным данным, к концу 2030 года количество процедур по тотальному эндопротезированию тазобедренного сустава вырастет на 174 %, а коленных суставов – на 673 % по сравнению с нынешним показателем [6]. Вместе с увеличением количества процедур по тотальному эндопротезированию суставов, увеличилось и количество ревизионных операций. Данные ревизионные операции являются очень дорогими, а вероятность их успеха довольно мала. По мнению экспертов, в период между 2005 и 2030 годами, общее количество ревизионных операций тазобедренного сустава увеличится на 137 %, а коленных суставов – на 607 % [6]. Таким образом, в ближайшие годы ожидается очень высокий рост производства имплантатов, а постоянно растущий спрос на имплантаты делает необходимым ускорение разработки новых перспективных и более дешевых биоматериалов [7]. Материалы, используемые для ортопедических имплантатов, особенно для нагрузочных применений, должны обладать высокой биосовместимостью, высокой коррозионной стойкостью, сочетанием высокой прочности и низкого модуля Юнга, высокими усталостными свойствами, долговечностью и износостойкостью, высокой

пластичностью и отсутствием цитотоксичности [8, 9]. Различные причины ревизионной хирургии показаны на рисунке 1.2 [5].

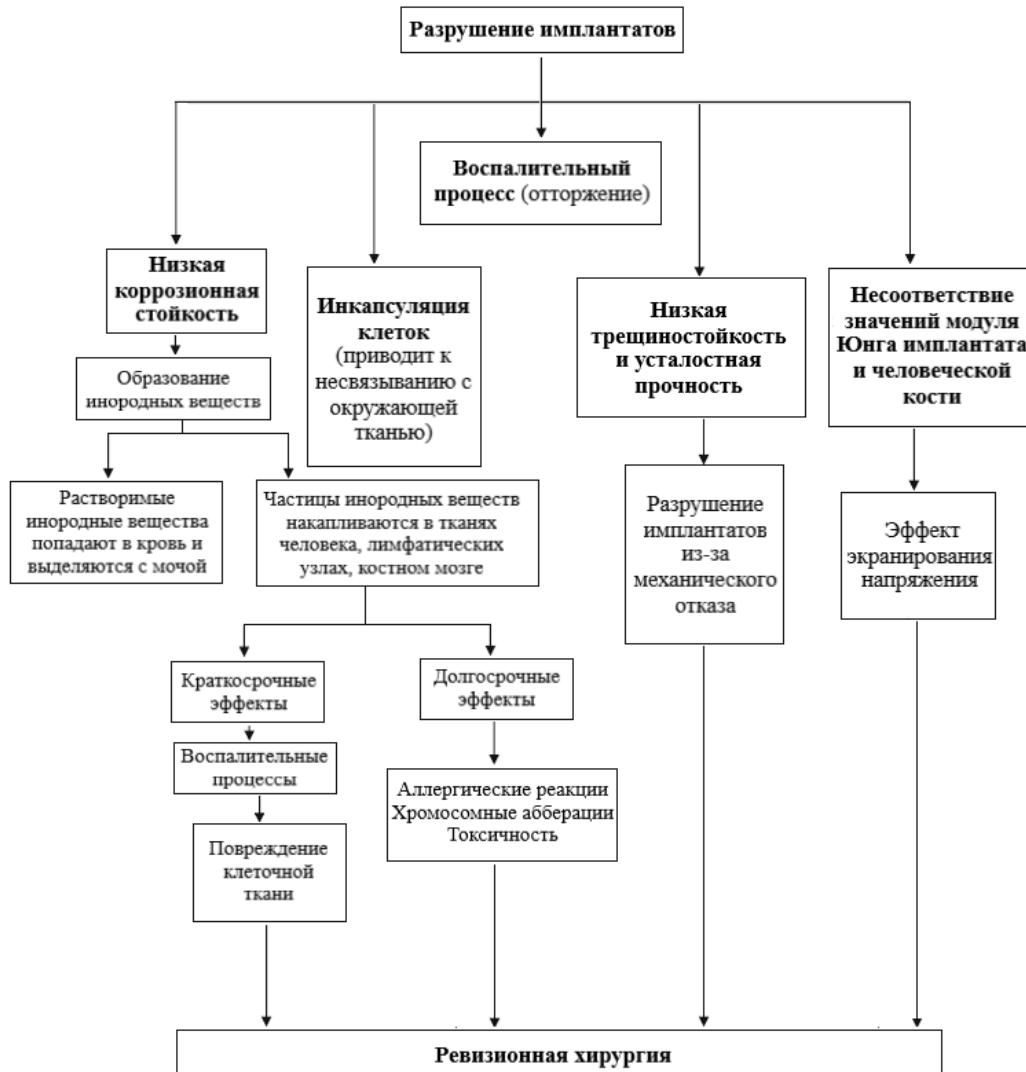


Рисунок 1.2 – Различные причины разрушения имплантатов, приводящие к ревизионной хирургии [5]

Помимо всего вышеперечисленного, одна из важных причин увеличения количества ревизионных операций связана с более высокой продолжительностью жизни. Ранее полную замену тазобедренного сустава с помощью имплантатов проводили для пациентов в возрасте до 65 лет и поэтому ожидаемая долговечность ортопедических имплантатов предусматривалась в течение примерно 15 лет [10]. Однако в настоящее время сценарий изменился и благодаря достижениям в области медицинских технологий люди живут дольше. Таким

образом, имплантаты должны служить в течение более длительного периода времени или до своего срока службы без повторного хирургического вмешательства. В свою очередь это говорит о том, что разработка необходимых соответствующих материалов, обладающих высокой долговечностью и биосовместимостью, очень важна. Несмотря на то, что в настоящее время в качестве металлических биоматериалов используются несколько видов сплавов, основным материалом для большинства биомедицинских применений становятся титановые сплавы [5].

1.1.1 Требования к металлическим биоматериалам

Конструкция и выбор биоматериалов зависят от предполагаемого медицинского применения. Разработка новых биоматериалов является междисциплинарной задачей и для этого часто требуются совместные усилия физиков, химиков, материаловедов, биомедицинских инженеров, хирургов, патологоанатомов и клиницистов. Для того, чтобы разработанный имплантат служил длительный период времени без отторжения, он должен обладать следующими свойствами:

Биомеханическая совместимость. Первостепенное значение среди свойств материалов имеют высокие значения твердости и прочности, а также приемлемые значения модуля Юнга и деформации при растяжении. Если имплантат разрушается из-за недостаточной прочности или несоответствия механических свойств между человеческой костью и имплантатом, то это называется биомеханической несовместимостью. Биоматериалы, используемые для замены костной ткани, должны обладать значением модуля Юнга, сопоставимым со значением кости (4–30 ГПа) [11, 12]. Существующие металлические биоматериалы имплантатов, имеющие более высокое значение жесткости по сравнению с человеческой костью, препятствуют переносу необходимого напряжения в соседнюю кость, что приводит к резорбции кости вокруг имплантата и, следовательно, к его дезинтеграции. Данная биомеханическая

несовместимость, приводящая к гибели костных клеток, называется эффектом «экранирования напряжения» [13, 14]. Таким образом, для предотвращения дезинтеграции имплантатов и ревизионной хирургии, необходимо создание материалов, которые будут охватывать значительную площадь «пустого пространства» на диаграмме Эшби [15] в области высокой прочности и низкого модуля Юнга, сопоставимого со значениями кортикальной кости человека (рисунок 1.3).

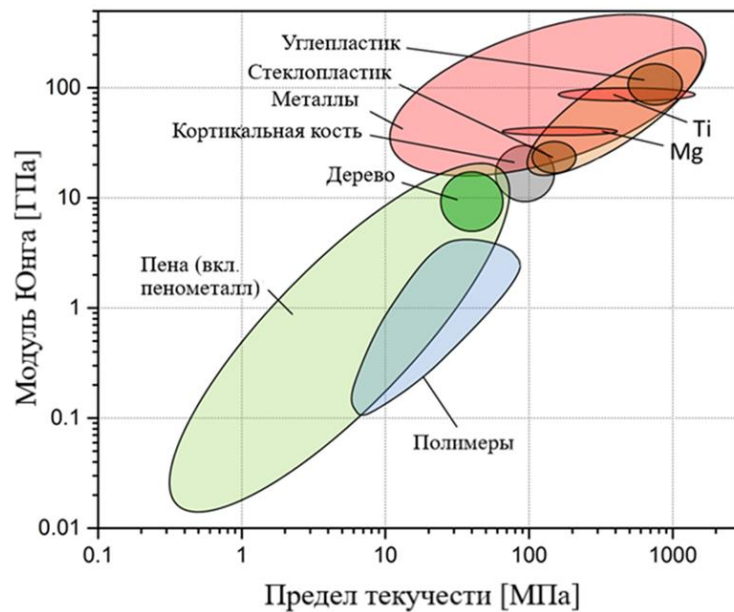


Рисунок 1.3 – Диаграмма Эшби со значениями модуля Юнга различных материалов относительно предела текучести [15]

Биосовместимость. Материалы, используемые в качестве имплантатов, должны быть нетоксичными и не должны вызывать воспалительных или аллергических реакций в организме человека, что и определяет биосовместимость материала [16, 17]. Биоактивные материалы являются более предпочтительными, поскольку они приводят к высокой интеграции с окружающими их костными тканями, однако биотолерантные имплантаты также применяются для изготовления имплантатов. Основными проблемами, связанными с биосовместимостью, являются: (1) тромбоз, который включает в себя свертывание крови и адгезию тромбоцитов крови к поверхности биоматериала и

(2) инкапсуляция фиброзной ткани с биоматериалами, которые имплантируются в мягкие ткани.

Высокая коррозионная стойкость и износостойкость. Низкие показатели коррозионной стойкости и износостойкости имплантатов приводят к высвобождению несовместимых с окружающей их средой организма ионов металлов, вызывая аллергические и токсические реакции [18]. Кроме того, низкая износостойкость также приводит к разрушению имплантата, а обнаруженные продукты износа вызывают негативные реакции в тканях организма, в которых они осаждаются [19]. Таким образом, разработка новых металлических биоматериалов с высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью имеет первостепенное значение для обеспечения длительного срока службы имплантатов в человеческом организме.

Остеоинтеграция. Неспособность поверхности материала имплантата интегрироваться с прилегающей костной тканью и другими тканями из-за микродвижений приводит к дезинтеграции имплантата [20]. Если имплантат плохо интегрирован с костью, то между последней и имплантатом образуется волокнистая ткань [20]. Таким образом, материалы с определенным химическим составом, шероховатостью и топографией поверхности играют важную роль в развитии хорошей остеинтеграции.

1.1.2 Используемые металлические биоматериалы

Материалы, используемые в настоящее время для хирургических имплантатов, включают в себя нержавеющую сталь 316L, сплавы Co-Cr, коммерчески чистый Ti (CP-Ti) и его сплавы [21]. Установлено, что из-за процесса коррозии имплантатов из нержавеющей стали 316L и сплавов Co-Cr в среде организма человека высвобождаются такие элементы, как Ni, Co и Cr [22, 23]. В работе [24] сообщается о таких кожных заболеваниях как дерматит из-за токсичности присутствующего в имплантатах Ni, а также показана канцерогенность сплавов Co-Cr из-за наличия в них Co. Кроме того,

нержавеющая сталь 316L и сплавы Co-Cr обладают гораздо более высоким значением модуля Юнга по сравнению с костными тканями, что приводит к недостаточному переносу напряжения к человеческой кости и в конечном итоге к ее резорбции и дезинтеграции имплантата после нескольких лет службы. Многоцикловое усталостное разрушение тазобедренных имплантатов было показано в [25]. Среди материалов, доступных для применения в качестве имплантатов, первоочередный выбор материалов на основе титана обусловлен сочетанием их выдающихся характеристик, таких как высокая прочность, низкая плотность, высокая коррозионная стойкость, полная инертность к окружающей среде организма, высокая биосовместимость, низкое значение модуля Юнга и высокая способность к остеоинтеграции с костной и другими тканями [26, 27]. Весьма положительным фактором является то, что значение модуля Юнга сплавов на основе Ti варьируется от 110 до 55 ГПа по сравнению с 210 ГПа для нержавеющей стали 316L и 240 ГПа для сплавов Co-Cr. Значения модуля Юнга различных металлических биоматериалов и костной ткани человека показаны на рисунке 1.4 [5].

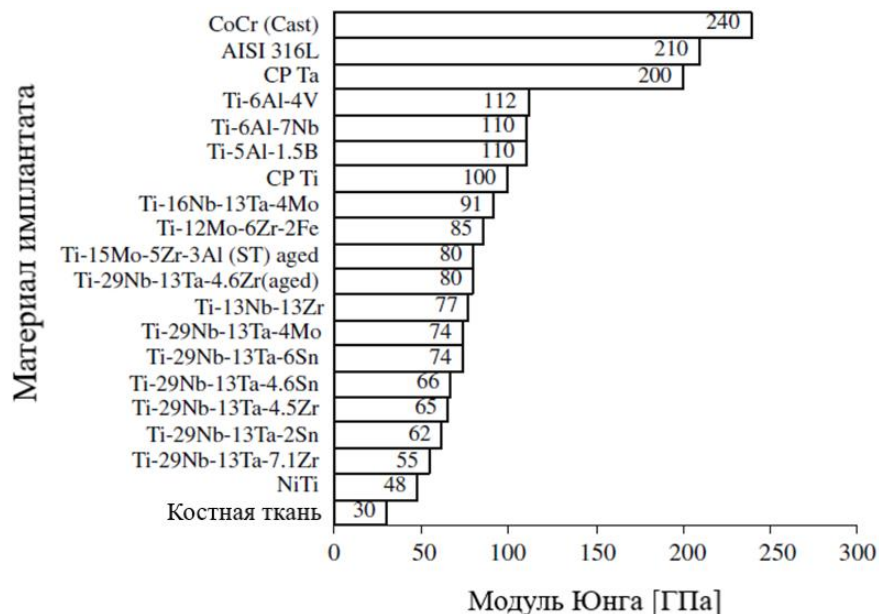


Рисунок 1.4 – Значения модуля Юнга металлических биоматериалов по сравнению с костной тканью человека [5]

Наиболее важные биомедицинские титановые сплавы, используемые для биомедицинских устройств, вместе с их механическими свойствами перечислены в таблице 1.1 [5].

Таблица 1.1 – Механические свойства биомедицинских титановых сплавов [5]

Материал	Стандарт	Модуль Юнга [ГПа]	Временное сопротивление разрыву [МПа]	Тип сплава
<i>Биоматериалы первого поколения (1950–1990 годы)</i>				
Коммерчески чистый Ti (CP 1–4)	ASTM 1341	100	240–550	α
Ti-6Al-4V ELI Кованный	ASTM F136	110	860–965	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-4V ELI Стандартный сорт	ASTM F1472	112	895–930	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb Кованный	ASTM F1295	110	900–1050	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2.5Fe	–	110	1020	$\alpha+\beta$
<i>Биоматериалы второго поколения (с 1990 года по настоящее время)</i>				
Ti-13Nb-13Zr Кованный	ASTM F1713	79–84	973–1037	Метастабильный β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	ASTM F1813	74–85	1060–1100	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT)	–	55	596	β
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	–	65	911	β
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.40 (TNZTO)	–	66	1010	β

Ti-15Mo-5Zr-3Al	–	82	–	β
Ti-Mo	ASTM F2066	–	–	β

Спектр возможных применений титана и его сплавов в биомедицинской области включает в себя различные имплантаты и медицинские устройства [28–30]. Несмотря на то, что титан и его сплавы, главным образом Ti-6Al-4V, обладают высокой коррозионной стойкостью и биосовместимостью, долгосрочность их использования приводит к высвобождению ионов Al и V в окружающие ткани, что может неблагоприятно сказываться на здоровье людей, вызывая такие заболевания как болезнь Альцгеймера, нейропатия и остеомаляция [23, 31, 32]. Кроме того, сплавы на основе титана, обладающие высоким коэффициентом трения, могут приводить к образованию продуктов износа, вызывающих воспалительные реакции в организме, боль и дезинтеграцию имплантатов из-за процесса остеолита [33, 34]. Все вышеупомянутые недостатки биомедицинских титановых сплавов первого поколения, перечисленных в таблице 1.1, ограничивают их срок службы 10–15 годами. Данные проблемы побудили биомедицинских исследователей к разработке низко модульных β -титановых сплавов, состоящих из биосовместимых легирующих добавок, и имеющих значения модуля Юнга, сопоставимые с их величиной для кости (таблица 1.1, *Биоматериалы второго поколения*). В дополнение ко всему вышесказанному следует отметить, что титановые сплавы имеют огромные преимущества перед другими материалами, обладая широким диапазоном возможных микроструктур, легко изменяемых с помощью химического состава и термомеханической обработки.

1.2 Особенности структуры и фазовых превращений в титановых сплавах

1.2.1 Структура и физические свойства

Физические свойства. Основные характеристики титана и его сплавов перечислены в таблице 1.2 и сравниваются с характеристиками других конструкционных металлических материалов на основе Fe, Ni и Al [35].

Таблица 1.2 – Наиболее важные характеристики титана и его сплавов по сравнению с другими конструкционными металлическими материалами на основе Fe, Ni и Al [35]

Характеристики	Ti	Fe	Ni	Al
Температура плавления (°C)	1670	1538	1455	660
Аллотропное превращение (°C)	$\beta \xrightarrow{882} \alpha$	$\gamma \xrightarrow{912} \alpha$	–	–
Кристаллическая структура	ОЦК→ГПУ	ГЦК→ОЦК	ГЦК	ГЦК
Модуль Юнга (ГПа)	115	215	200	72
Предел текучести (МПа)	1000	1000	1000	500
Плотность (г/см ³)	4,5	7,9	8,9	2,7
Коррозионная стойкость	Очень высокая	Низкая	Средняя	Высокая
Реакционная способность с кислородом	Очень высокая	Низкая	Низкая	Высокая
Стоимость металла	Очень высокая	Низкая	Высокая	Средняя

Несмотря на то, что титан имеет самое высокое отношение прочности к плотности, его использование ограничивается определенными областями применения из-за его относительно высокой стоимости. В свою очередь, высокая

стоимость титана в основном определяется его высокой реакционной способностью с кислородом [35].

С другой стороны, высокая реакционная способность титана с кислородом обеспечивает мгновенное образование стабильного и адгезивного оксидного поверхностного слоя, ответственного за высокую коррозионную стойкость титана в различных агрессивных средах. Кроме того, значительно более высокая температура плавления титана по сравнению с алюминием, основным конкурентом для легких конструктивных применений, обеспечивает титану определенное преимущество при температурах применения выше 150 °С. Однако, высокая реакционная способность титана с кислородом ограничивает максимальную температуру использования титановых сплавов. При высоких температурах становится возможной диффузия кислорода через оксидный поверхностный слой, что приводит к его чрезмерному росту и, как следствие, охрупчиванию приповерхностного слоя титанового сплава [35].

Кристаллография. Титан существует в двух аллотропических модификациях с полиморфным превращением $\alpha \rightarrow \beta$ при температуре 882 °С:

1. α -Ті с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой ($a = 0,295$ нм, $c = 0,468$ нм) при температуре ниже полиморфного превращения. Полученное отношение c/a для чистого α -Ті составляет 1,587, что меньше идеального отношения 1,633 для гексагональной плотноупакованной кристаллической структуры.
2. β -Ті с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой ($a = 0,332$ нм) при температуре выше полиморфного превращения вплоть до температуры плавления 1670 °С.

На рисунке 1.5 представлены кристаллические структуры ГПУ α - и ОЦК β -фазы титана [35].

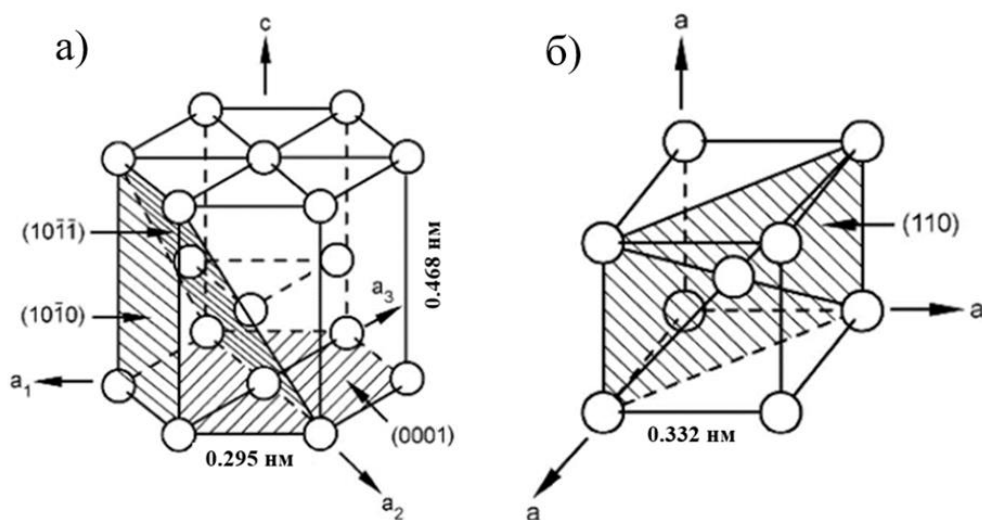


Рисунок 1.5 – Кристаллическая структура: а) ГПУ α -Ti и б) ОЦК β -Ti [35]

Кроме того, на рисунке 1.5 (а) указаны три наиболее плотно упакованных типа кристаллографических плоскостей ГПУ α -Ti: плоскость (0001), называемая базисной плоскостью, одна из трех плоскостей $\{10\bar{1}0\}$, называемых призматическими плоскостями, и одна из шести $\{10\bar{1}1\}$ плоскостей, называемых пирамидальными плоскостями. Три оси a_1 , a_2 и a_3 являются плотно упакованными направлениями с индексами $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. В свою очередь, на рисунке 1.5 (б) показан один из шести вариантов наиболее плотно упакованных плоскостей решетки ОЦК β -Ti – $\{110\}$. Плотно упакованными направлениями данной кристаллической решетки являются четыре направления $\langle 111 \rangle$ [35].

Фазовое превращение $\beta \rightarrow \alpha$ в титановых сплавах может происходить по мартенситному механизму или по механизму диффузионно-контролируемого зарождения и роста в зависимости от скорости охлаждения и состава сплава. Мартенситное превращение происходит бездиффузионно, то есть посредством кооперативного направленного смещения атомов в процессе перестройки решетки. Состав твердого раствора при этом не меняется. Гексагональный мартенсит обозначается как α' и наблюдается в двух морфологиях, реечный и пластинчатый мартенсит. Реечный мартенсит встречается лишь в системах с высокой температурой мартенситного превращения, например, в CP-Ti. Пластинчатый мартенсит состоит из α' -пластин. В свою очередь, α' мартенсит, как

правило, пересыщен β -стабилизирующими элементами. Отжиг в $\alpha+\beta$ -области приводит к распаду α' -фазы на α - и β -фазы путем выделения некогерентных β -частиц. Кроме того, в титановых сплавах образуется мартенситная фаза с орторомбической решеткой, обозначаемая α'' . Области, богатые α'' мартенситом, образуют характерную модулированную микроструктуру. Температура начала мартенситного превращения титана зависит от примесей, таких как кислород, а также от легирующих компонентов: α -стабилизаторы увеличивают, а β -стабилизаторы уменьшают температуру начала мартенситного превращения. В титановых сплавах, в которых подавлено $\beta \rightarrow \alpha'$ (α'') мартенситное превращение, в β -фазе может возникать так называемая атермическая ω -фаза [35, 36].

1.2.2 Влияние легирования на полиморфное превращение в титановых сплавах

В зависимости от влияния легирующих элементов на температуру полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta$ титана они подразделяются на три группы: α -стабилизаторы, β -стабилизаторы и нейтральные упрочнители. На рисунке 1.6 схематически показано влияние легирующих элементов на фазовые диаграммы титановых сплавов [37].

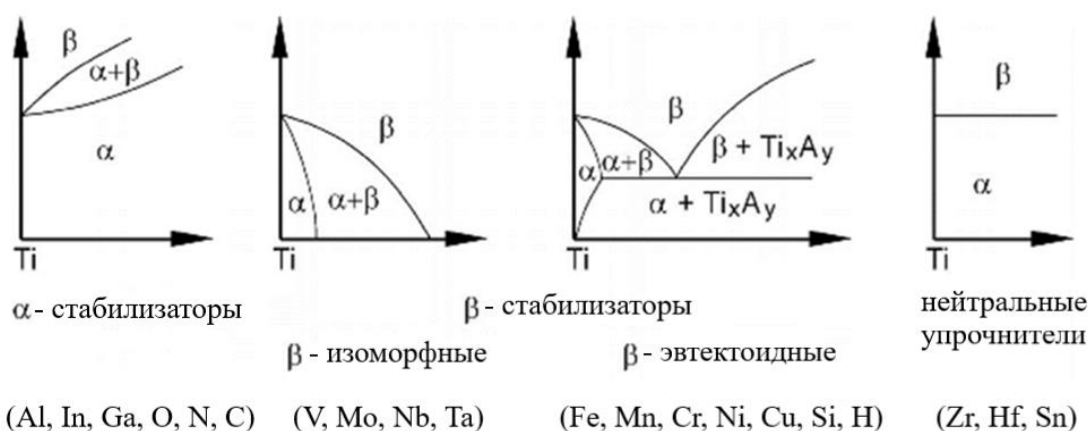


Рисунок 1.6 – Влияние легирующих элементов на фазовые диаграммы титановых сплавов [37]

Легирующие элементы, повышающие температуру полиморфного превращения титана, называются α -стабилизаторами. Обычно α -стабилизаторы подразделяются на две подгруппы: образующие твердые растворы замещения, например, Al, Ga, In и растворы внедрения – C, N, O.

Другую группу легирующих элементов составляют β -стабилизаторы, напротив, понижающие температуру полиморфного превращения титана. Существует два типа β -стабилизаторов в зависимости от их влияния на фазовое превращение титановых сплавов: β -изоморфные и β -эвтектоидные. Типичными представителями β -изоморфных стабилизаторов являются V, Mo, Nb и Ta. Данные элементы полностью растворяются в β -фазе титана и чем больше их добавляется к сплаву, тем ниже температура полиморфного превращения. В свою очередь, β -эвтектоидные элементы имеют ограниченную растворимость в титане и образуют интерметаллические фазы путем эвтектоидного распада β -фазы титана. К β -эвтектоидным стабилизаторам относятся Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si и H.

Нейтральные упрочнители, такие как Zr, Hf и Sn растворимы как в α -, так и в β -фазах и не оказывают существенного влияния на температуру полиморфного превращения титана [37].

1.2.3 Особенности мартенситных превращений в сплавах на основе Ti-Ni

Наиболее известными материалами, механическое поведение которых приближается к поведению костных тканей человека, являются низко модульные сплавы на основе Ti-Ni. При температуре близкой или равной температуре человеческого тела эти сплавы проявляют сверхупругое поведение (СУ), когда значительные деформации (до 12 %), возникающие при нагрузке, устраняются при разгрузке. Данные сплавы обладают эффектом памяти формы (ЭПФ), который заключается в том, что деформированный в охлажденном состоянии образец может сколь угодно долго сохранять новую форму, а при нагреве – восстанавливает свою исходную форму и проявляет сверхупругое поведение.

Кроме того, сплавы на основе Ti-Ni обладают отличной коррозионной стойкостью и биоинертностью, поэтому они являются превосходными кандидатами для создания биомеханически совместимых с организмом человека имплантатов [38].

Своим необычным механическим свойствам сплавы на основе Ti-Ni обязаны происходящим в них мартенситным превращениям. Основными особенностями атомно-структурных механизмов таких превращений являются бездиффузионность смещений атомов при решеточной перестройке, строгая кристаллографическая связь между кристаллическими решетками исходной высокотемпературной (аустенитной) и низкотемпературной (мартенситной) фазами, особая морфология мартенситных фаз и ряд других.

Согласно Г.В. Курдюмову, мартенситное превращение – это закономерная перестройка кристаллической решетки, при которой атомы не обмениваются местами, а лишь смещаются на расстояния, не превышающие межатомные [39]. Бездиффузионный сдвиговый механизм определяет кристаллогеометрическую и размерно-ориентационную связь решеток исходной аустенитной и мартенситной фаз, а также характерные структурно-морфологические признаки (габитус и форму кристаллов мартенсита, их сочленения, внутреннюю структуру – микродвойники, дефекты упаковки, дислокации, антифазные границы).

Основными характерными признаками термоупругого мартенситного превращения (ТМП) являются [38–41]:

1. Малые объемные изменения, когда в основном сохраняется когерентность образовавшихся мартенситных кристаллов и окружающей их матрицы;
2. Малая величина сдвиговой деформации или высокая прочность матрицы, исключая пластическую (дислокационную) релаксацию или аккомодацию напряжений, возникающих при росте мартенситных кристаллов;
3. Кристаллографическая обратимость превращений, обуславливающая восстановление не только исходной аустенитной фазы и ее микроструктуры, но и кристаллографической ориентировки исходной фазы в исходное состояние аустенита, существовавшее до мартенситного превращения.

Особенностью ТМП является то, что они легко реализуются не только при понижении температуры, но и под действием внешнего механического или даже магнитного воздействия.

При охлаждении без нагрузки рост мартенситных кристаллов (определяемый наиболее выгодным направлением мартенситных сдвигов) происходит самосогласованно, то есть так, чтобы суммарная макроскопическая деформация и упругие напряжения были минимальными. Это, в свою очередь, определяет формирование самоаккомодирующей пакетной иерархии субструктуры кристаллов мартенсита всех кристаллографически эквивалентных ориентаций, с внутренним микродвойникованием и образованием дефектов упаковки.

Под нагрузкой из всех кристаллографически эквивалентных направлений мартенситных сдвигов реализуются преимущественно те, для которых благоприятны приложенные напряжения, что приводит к формированию текстуры мартенситной фазы и макроскопической деформации всего образца. При обратном превращении эта деформация «возвращается». Явления накопления и возврата такой мартенситной деформации составляют совокупность эффектов памяти формы [40].

Наиболее полно мартенситный характер превращений проявляется при фазовых переходах в В2-сплавах на основе Ti-Ni. Характер и последовательность превращений зависят от состава, термической обработки, условий проведения эксперимента. В настоящее время общепризнанно, что мартенситная фаза в никелиде титана имеет моноклинноискаженную орторомбическую элементарную ячейку с параметрами, близкими, $a = 0,289$ нм, $b = 0,412$ нм, $c = 0,462$ нм, $\beta = 97^\circ$, и обозначается как В19'. Кроме того, в ряде сплавов Ti-Ni, как бинарных, так и легированных, появлению В19'-мартенсита предшествует еще один мартенсит, названный R с ромбоэдрической, а точнее тригональной решеткой [40].

Концентрационные зависимости критических температур аустенитно-мартенситных переходов были получены на сплавах Ti-Ni с содержанием никеля в широком диапазоне (47–53 ат. %) как после закалки от высоких температур, так

и после длительных отжигов при 823–923 К [40]. Полные диаграммы мартенситных превращений в бинарных сплавах Ti-Ni, закаленных из области гомогенности и охлажденных с печью представлены на рисунке 1.7 [40].

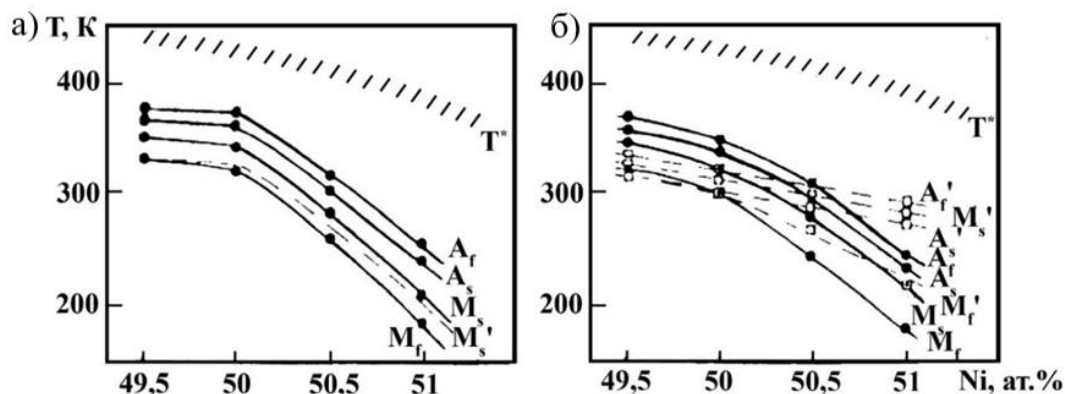
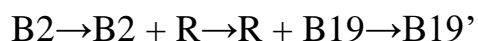
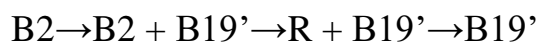


Рисунок 1.7 – Диаграммы мартенситных превращений в сплавах Ti-Ni: (а) охлажденных от 1073 К в воде и (б) охлажденных с печью [40]

Видно, что в сплавах, обогащенных никелем, мартенситные превращения протекают по схеме [40]:



В сплавах, обогащенных титаном, схема мартенситных превращений может быть другой [40]:



К настоящему моменту установлено, что в сплавах на основе Ti-Ni при определенных концентрациях легирующих элементов имеют место ТМП трех типов: $B2 \rightarrow B19'$, $B2 \rightarrow R$ и $B2 \rightarrow B19$. Кроме того, в них могут происходить одновременно или последовательно каскады переходов $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$, $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ [40].

Многочисленные исследования показали, что легирование различными элементами по-разному влияет на критические параметры, тип и

последовательность мартенситных превращений в сплавах Ti-Ni. Данные элементы условно можно разделить на две группы. Первую группу составляют элементы-дестабилизаторы, такие как Pt, Pd, Au, Cu, уменьшающие температуры перехода $B2 \rightarrow B19'$ при их малом содержании в сплавах Ti-Ni, заметно увеличивающие температуры перехода $B2 \rightarrow B19$ при их больших концентрациях и приводящие к последовательным переходам $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ при их средних концентрациях (рисунок 1.8, а). Ко второй группе можно отнести стабилизирующие элементы, такие как переходные металлы Fe, Co, Mo, Cr, а также поливалентные элементы Al и Si, при легировании которыми в сплавах Ti-Ni происходит более резкое подавление перехода $B2 \rightarrow B19'$, чем $B2 \rightarrow B19$ (рисунок 1.8, б) [40, 41].

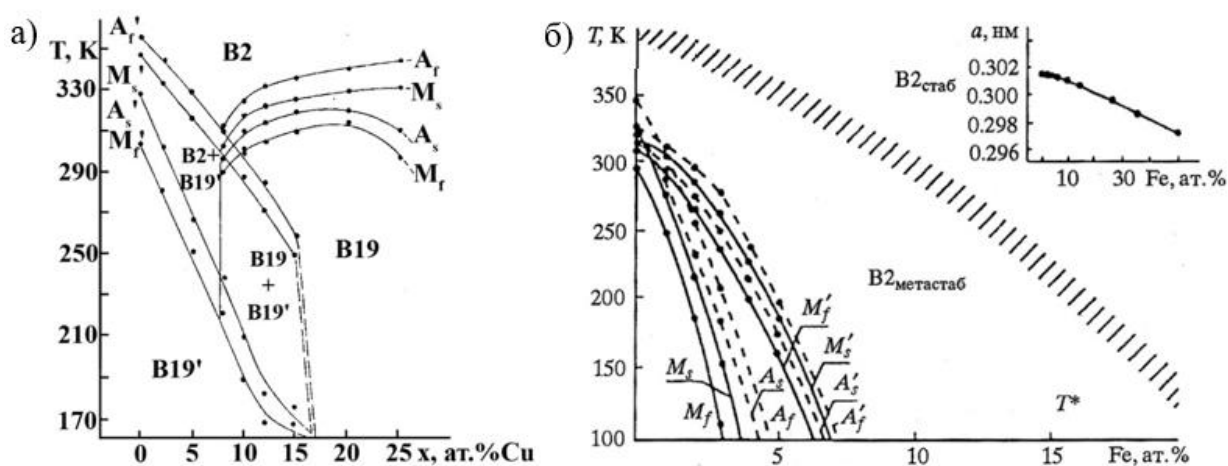


Рисунок 1.8 – Диаграмма мартенситных превращений квазибинарных систем: (а) TiNi-TiCu и (б) TiNi-TiFe [41]

В тройных поликомпонентных сплавах на основе Ti-Ni (с небольшими добавками Fe, Al, Co, Mn, Mo, Cu и других химических элементов) мартенсит также является моноклинным типа B19'.

Электронно-микроскопические исследования [40, 41] показывают, что при охлаждении в камере микроскопа в сплавах Ti-Ni происходят предмартенситные изменения структуры. На рисунке 1.9 представлены типичный твидовый контраст и картины диффузного рассеяния, характерные для предмартенситного состояния

в (а, б) бинарных сплавах достехиометрического и стехиометрического составов, (в, г) тройных Ti-Ni-Cu или (д, е) застехиометрических и тройных сплавах на основе Ti-Ni (с Fe, Co, Al) [40, 41].

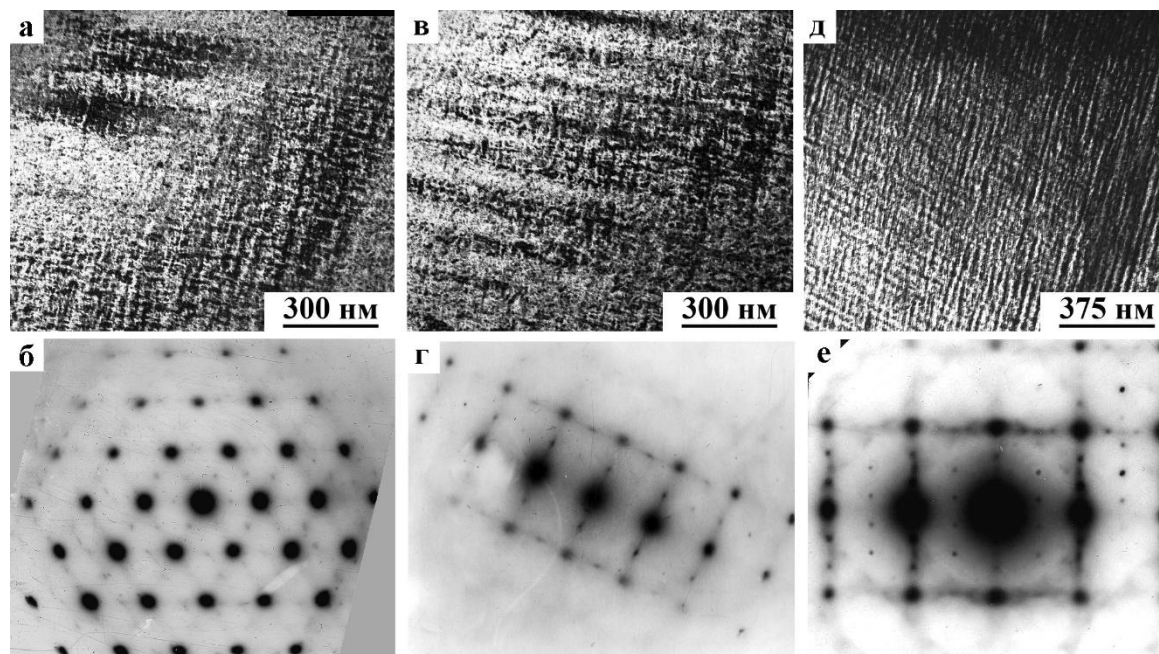


Рисунок 1.9 – Типичные (а) светло- и (в, д) темнопольные изображения твиевого контраста и (б, г, е) электронограммы сплавов на основе Ti-Ni [40, 41]

На рисунках 1.10 и 1.11 представлены типичные светло- и темнопольные изображения пакетов кристаллов R-фазы, имеющих форму пластин, часто с линзовидными краями, и соответствующие электронограммы [41]. Видно, что размеры пакетов и образующих их кристаллов R-мартенсита могут варьировать в больших пределах (например, по толщине от 20–30 нм до 300 нм, а по длине от 300 до 1500 нм). Анализ электронограмм позволяет установить ориентационные соотношения B2 и R-фаз, которые имеют вид [40]:

$$\begin{aligned} \{111\}_{B2} \parallel (111)_R \parallel (001)_H \\ \langle \bar{1}10 \rangle_{B2} \parallel [\bar{1}10]_R \parallel [210]_H \end{aligned}$$

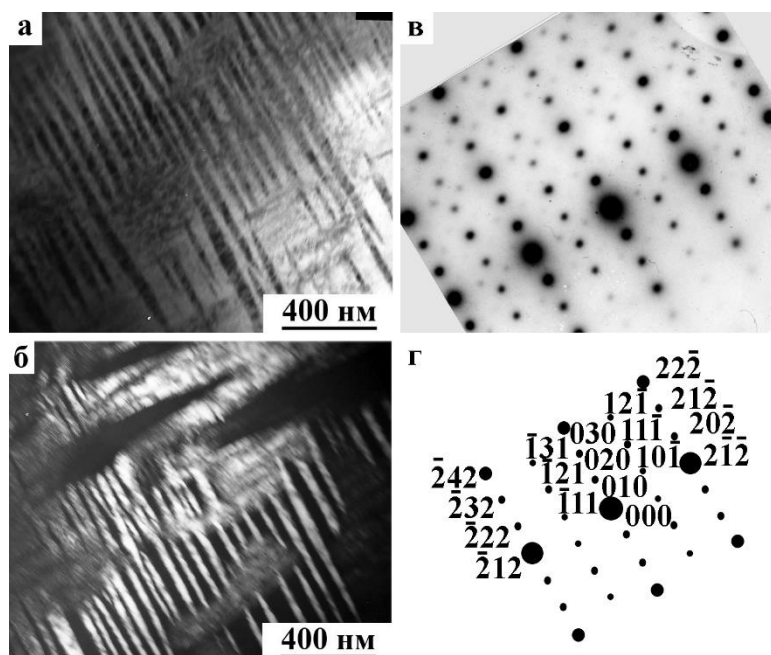


Рисунок 1.10 – Типичные (а) светло- и (б) темнопольные изображения, (в и г) электронограмма с расшифровкой сплава на основе Ti-Ni (B2-аустенит + R-мартенсит) [41]

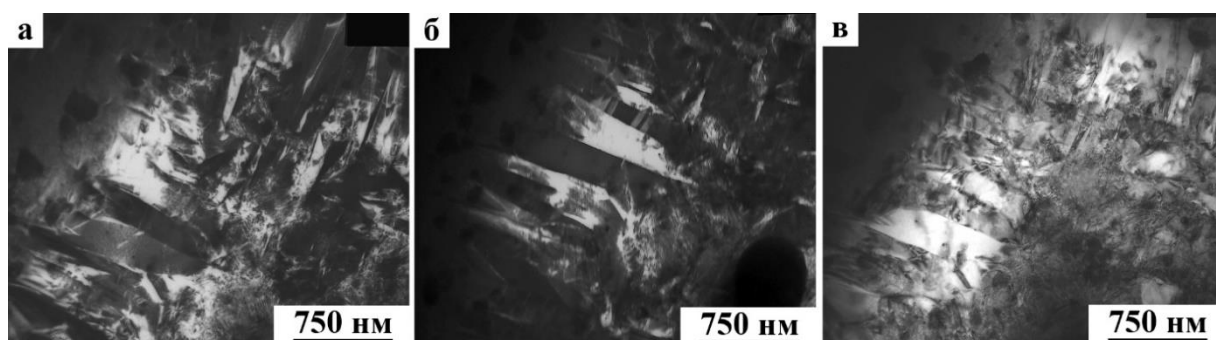


Рисунок 1.11 – Типичные (а) светло- и (б, в) темнопольные изображения сплавов Ti-Ni (R-мартенсит) [41]

Обозначения R и H символизируют два базиса: ромбоэдрический или гексагональный. Образованию R-мартенсита предшествует формирование особого предмартенситного состояния со специфическим дифракционным твидовым контрастом и диффузными эффектами, включая сателлиты типа $1/3\langle 110 \rangle^*$ (рисунок 1.9, д и е).

Образованию B_{19}' -мартенсита в закаленных сплавах предшествует предмартенситное состояние, характеризующееся закономерно прогрессирующим диффузным контрастом типа твида и появлением на электронограммах наряду с рефлексами B_2 -фазы диффузных тяжей и экстрарефлексов типа $1/2\langle 110 \rangle^*$ (рисунок 1.9, а и б). Внутри кристаллов, как правило, наблюдаются тонкие внутренние нанодвойники и дефекты упаковки (рисунок 1.12).

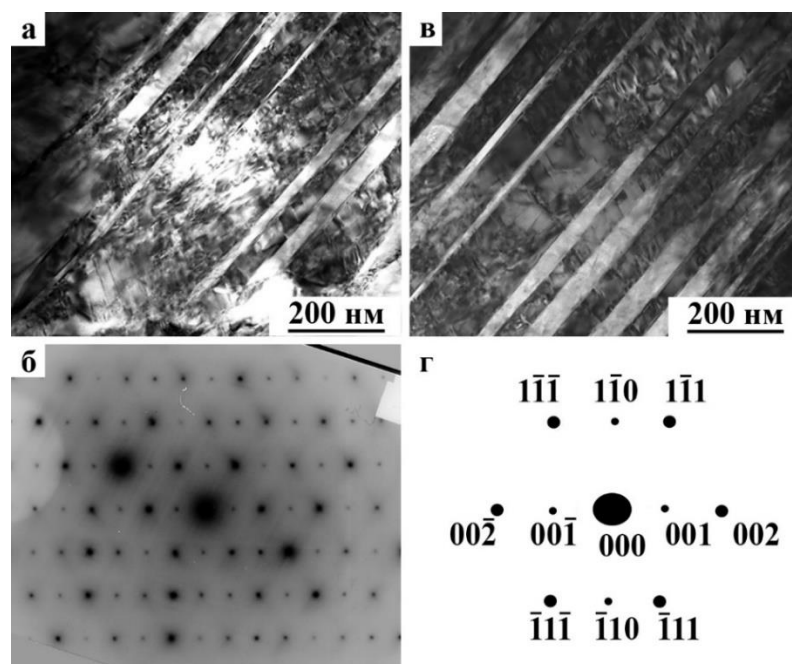


Рисунок 1.12 – (а, в) Светлопольные изображения, (б) электронограмма с (г) расшифровкой сплавов на основе Ti-Ni (B_{19}' -мартенсит) [40]

К электронограмме (рисунок 1.12, г) прилагается схема расшифровки рефлексов, характеризующих данный мартенсит (ось зоны $[110]_{B_{19}'}$). Ориентационные соотношения близки к стандартному виду типа Бейна [40, 41]:

$$(100)_{B_2} \parallel (100)_{B_{19}'}; [011]_{B_2} \parallel [010]_{B_{19}'}; [0\bar{1}1]_{B_2} \parallel [001]_{B_{19}'}$$

В сплавах на основе Ti-Ni B_{19}' -мартенсит характеризуется разнообразием структурно-морфологических вариантов. Типичным для него является простая пакетная морфология (рисунок 1.12). Однако, возможно присутствие разных

попарно-двойникованных группировок как отдельных тонкопластинчатых или линзовидных, так и клиновидных или ступенчато-извилистых кристаллов (рисунок 1.13, а и б).

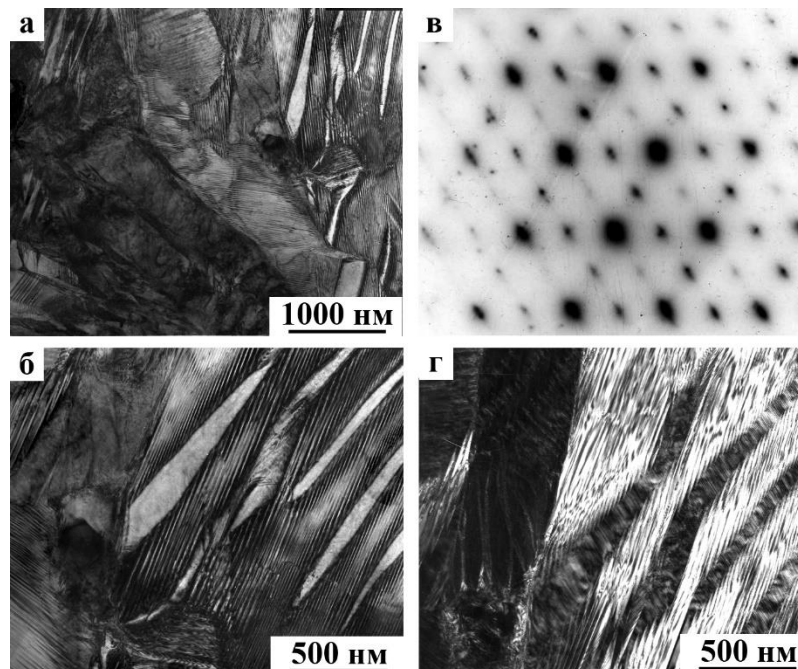


Рисунок 1.13 – Типичные (а, б) светло- и (г) темнопольное изображения и (в) электронограмма V_{19}' -мартенсита [40]

При этом внутри кристаллов всегда располагаются тонкие вторичные нанодвойники-прослойки (рисунок 1.13, б и г). Кроме того, V_{19}' -мартенсит содержит двойники I типа по $(11\bar{1})_{V_{19}'}$, II типа по $\langle 011 \rangle_{V_{19}'}$, составные (или комплексные) нанодвойники и дефекты упаковки по $(001)_{V_{19}'}$ [40, 41]. Ориентационные соотношения V_{19} - и V_{19}' -мартенситов с V_2 -аустенитом практически идентичны, однако вблизи точки начала мартенситного превращения $V_2 \rightarrow V_{19}$ кристаллы V_{19} -мартенсита не содержат внутренних двойников и дефектов упаковки [40].

1.2.4 Бинарные титановые сплавы систем Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe

В данном разделе обсуждается микроструктура и фазовый состав титановых сплавов, аналогичных по составу с изучаемыми в работе пористыми титановыми сплавами. Необходимо учитывать, что показанные здесь микроструктуры зависят от производственного процесса и его параметров. Таким образом, представленные микроструктуры могут дать лишь общий обзор того, что может быть достигнуто с помощью легирующего элемента и определенного состава.

Система Ti-Zr. На рисунке 1.14 показаны примеры микроструктур литых сплавов Ti-Zr с содержанием Zr – 0, 25, 50 и 75 ат. % [42].

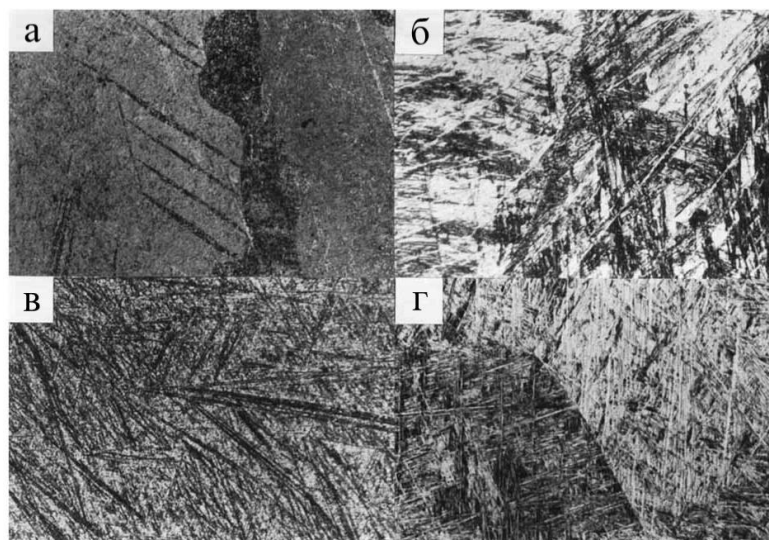


Рисунок 1.14 – Микроструктура литых сплавов, наблюдаемая с помощью оптической микроскопии: (а) CP-Ti; (б) Ti-25Zr; (в) Ti-50Zr и (г) Ti-75Zr [42]

В образце, изготовленном из CP-Ti, мартенситные структуры не обнаружены. Однако, встречается небольшое количество двойниковой структуры, полученной путем охлаждения после затвердевания (см. рисунок 1.14, а). Напротив, в сплавах Ti-Zr, содержащих 25, 50 и 75 ат. % Zr, отчетливо видна мартенситная структура (рисунок 1.14, б, в и г). Дисперсность структуры сплавов Ti-Zr, по всей вероятности, зависит от их состава, поскольку скорость охлаждения в дуговой печи одинакова для всех представленных образцов. Согласно рисунку

1.14 (в), сплав Ti-50Zr имеет самую дисперсную микроструктуру. Более того, различия в структурах обусловлены тем, что температура $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения также зависит от состава сплавов Ti-Zr, а именно, от содержания Zr. В целом, баланс диффузионной подвижности, который определяется температурой $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения и скоростью охлаждения, определяет, происходит $\beta \rightarrow \alpha$ -аллотропное или какое-либо другое бездиффузионное превращение – $\beta \rightarrow \alpha'$ (α'') или $\beta \rightarrow \omega$ [42].

Система Ti-Hf. На рисунке 1.15 показаны примеры рентгеноструктурного анализа сплавов Ti-Hf с содержанием Hf от 5 до 40 ат. % [43]. Согласно рисунку 1.15, кристаллические структуры всех представленных сплавов Ti-Hf имеют одинаковую ГПУ структуру α' -фазы.

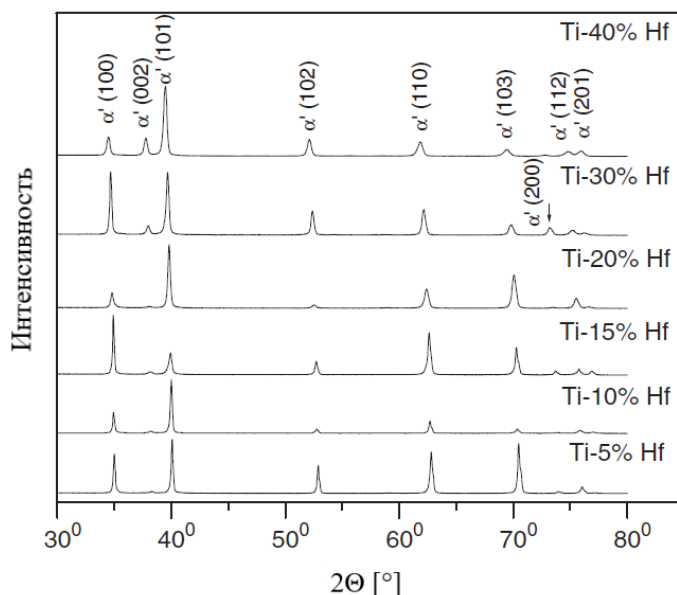


Рисунок 1.15 – Рентгенограммы сплавов Ti-Hf [43]

Микроструктуры сплавов Ti-Hf показаны на рисунке 1.16 и согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. Согласно рисунку 1.16, пластинчатый α' мартенсит образуется во всех исследованных сплавах Ti-Hf [43].

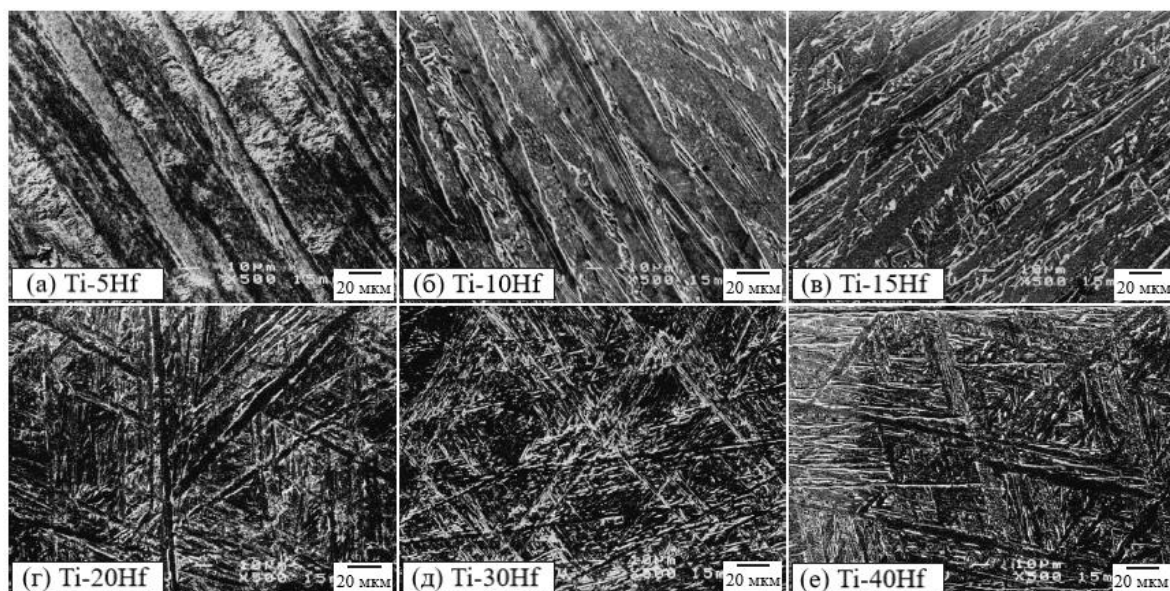


Рисунок 1.16 – РЭМ-микрофотографии сплавов Ti-Hf: (а) Ti-5Hf; (б) Ti-10Hf; (в) Ti-15Hf; (г) Ti-20Hf; (д) Ti-30Hf и (е) Ti-40Hf [43]

Как показано на рисунке 1.16 (а, б и в), параллельные и крупные массивы пластин α' мартенсита присутствуют в сплавах Ti-Hf с содержанием Hf – 5, 10 и 15 ат. %, соответственно. С увеличением содержания Hf, α' мартенсит становится более дисперсным, а массивы α' мартенсита проявляют множественные ориентации как показано на рисунке 1.16 (г, д и е). Кроме того, игольчатые структуры α' мартенсита в сплаве Ti-40Hf (рисунок 1.16, е) пересекаются друг с другом. В целом, мартенситное превращение как фазовый переход I рода сопровождается объемным эффектом, а сопротивление, обусловленное объемным эффектом превращения при росте количества α' -фазы мартенсита, усиливается легирующими элементами. Кроме того, увеличение содержания Hf обеспечивает небольшое снижение значения динамического модуля Юнга и значительно повышает прочность сплавов Ti-Hf. Сплав Ti-40Hf обладает самым высоким отношением прочности к модулю Юнга среди всех представленных образцов Ti-Hf [43].

Система Ti-Nb. На рисунке 1.17 показаны примеры рентгенограмм CP-Ti и ряда сплавов Ti-Nb. Согласно рисунку 1.17, CP-Ti состоит из α -фазы с ГПУ

структурой, в то время как фазовый состав и кристаллическая структура сплавов Ti-Nb чувствительны к содержанию Nb [44].

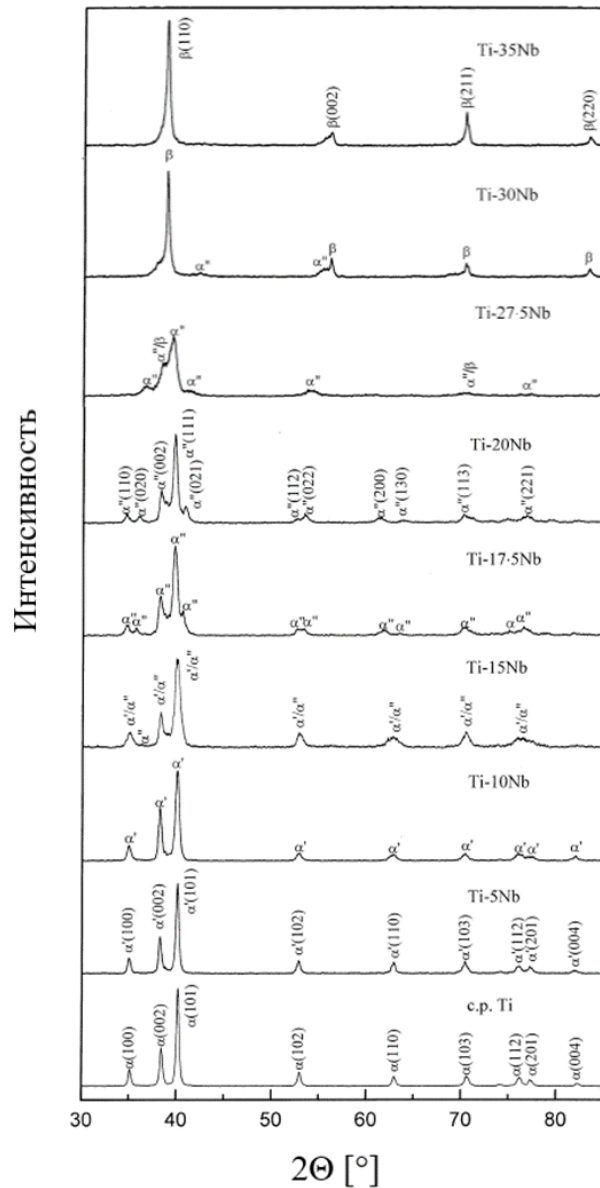


Рисунок 1.17 – Рентгенограммы CP-Ti и сплавов Ti-Nb [44]

При содержании в сплавах 15 мас. % Nb или менее, в них преобладает гексагональная α' -фаза, а при содержании Nb от 17,5 до 25 мас. % – орторомбическая α'' -фаза. Расщепление пиков на рентгенограмме указывает на наличие орторомбической α'' -фазы, что наблюдается и в других сплавах Ti-Nb. При дальнейшем увеличении содержания Nb до 27,5 мас. %, встречается небольшое количество β -фазы, а при содержании Nb более 30 мас. %, образование

α' -фазы подавляется и практически полностью сохраняется высокотемпературная ОЦК β -фаза. Присутствие небольшого количества ω -фазы в сплавах Ti-27,5Nb и Ti-20Nb обнаруживается при малой скорости сканирования ($0.5^\circ \text{ мин}^{-1}$). Установлено, что наличие ω -фазы оказывает существенное влияние на механические свойства сплавов Ti-Nb [44].

Микроструктуры CP-Ti и сплавов Ti-Nb показаны на рисунке 1.18 и согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.

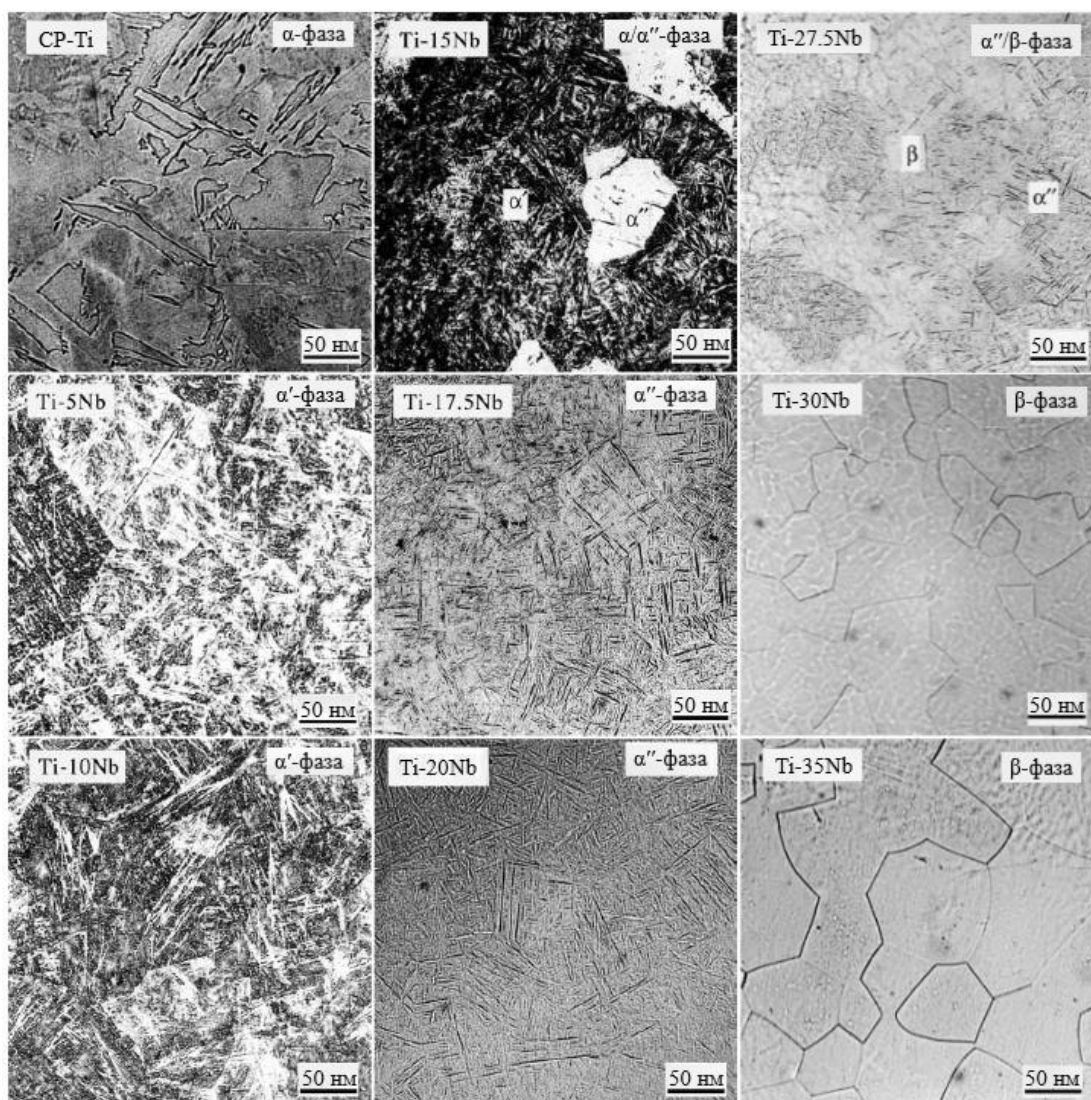


Рисунок 1.18 – Микроструктуры CP-Ti и сплавов Ti-Nb, наблюдаемые с помощью оптической микроскопии [44]

При содержании Nb около 5 или 10 мас. %, сплавы демонстрируют игольчатую морфологию α' мартенсита, характерную при искажении ГПУ структуры. С увеличением содержания Nb количество игольчатой мартенситной структуры возрастает, вероятно, в результате снижения температуры начала мартенситного превращения. Дисперсная игольчатая мартенситная структура α' -фазы обладает более высокой твердостью и прочностью, а также более низким значением модуля Юнга по сравнению с CP-Ti [44].

На микрофотографии сплава Ti-15Nb наблюдается смешанная морфология α'/α'' , где светлые области являются α'' -фазой, а темная область относится к α' -фазе (рисунок 1.18). Игольчатая мартенситная структура α'' -фазы является более дисперсной, чем у α' -фазы. При содержании Nb до 17,5 мас. %, сплав практически полностью состоит из дисперсной игольчатой структуры α'' -фазы, а при содержании Nb выше 25 мас. %, начинает сохраняться метастабильная высокотемпературная β -фаза. При дальнейшем увеличении содержания Nb до 30 мас. % или выше, сплав полностью состоит из β -фазы. При таких высоких концентрациях Nb температура начала мартенситного превращения становится ниже комнатной, и мартенситное превращение полностью подавляется [44].

Система Ti-Fe. На рисунке 1.19 показаны примеры РЭМ-микрофотографий сплавов Ti-5Fe и Ti-7Fe (мас. %), изготовленных методом спекания порошков Ti и 85Fe/15Ni. Небольшой размер частиц и сферическая морфология порошка 85Fe/15Ni способствуют как уплотнению материала, так и эффективной диффузии легирующих элементов. Согласно рисунку 1.19 (а, б), химический состав сплавов Ti-5Fe и Ti-7Fe довольно однороден, несмотря на то, что они были изготовлены при низкой температуре спекания [45].

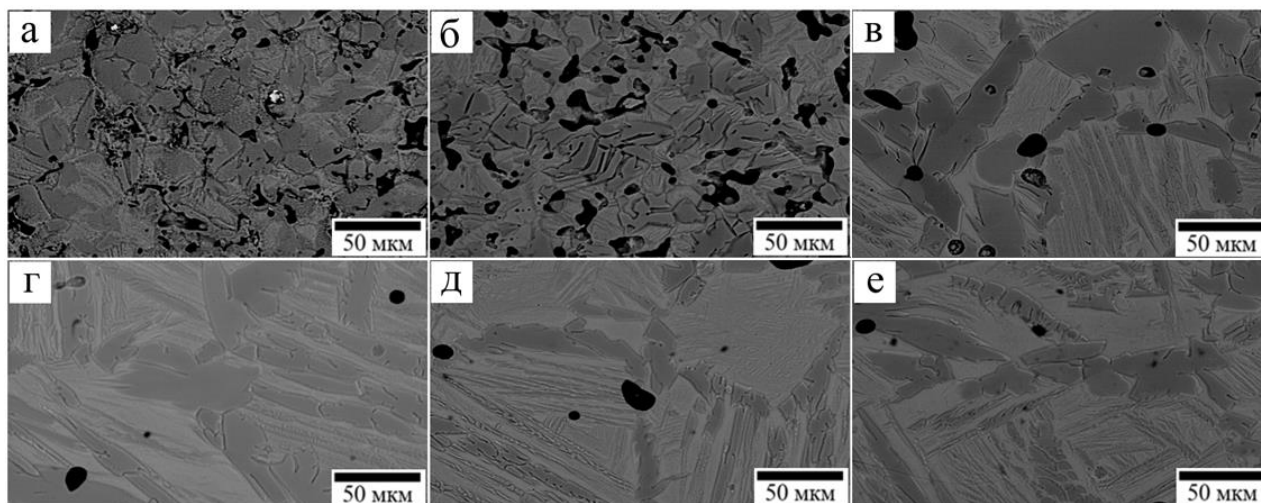


Рисунок 1.19 – РЭМ-микрофотографии сплавов Ti-5Fe и Ti-7Fe, изготовленных при: (а, б) 900 °C; (в, г) 1200 °C и (д, е) 1300 °C, соответственно [45]

На рисунке 1.19 (а) наблюдается небольшое количество мелких нерастворенных частиц порошка 85Fe/15Ni (белые точки, 3–5 мкм), не успевающего полностью раствориться из-за относительно короткого времени спекания. Кроме того, во время процесса диффузии частицы порошка 85Fe/15Ni оставляют пористость по Киркендаллу, поскольку Fe диффундирует в два раза быстрее в Ti, нежели титан в железо. Благодаря достаточно эффективной диффузии элементов порошка 85Fe/15Ni (Fe и Ni), микроструктура образцов, спеченных при 900 °C, состоит в основном из зерен α -фазы (темные области) и пластин α - и β -фаз (светло-серые области), указывая на то, что β -стабилизаторы (Fe и Ni) уже диффундируют. Преобладающая остаточная пористость образцов Ti-5Fe и Ti-7Fe, спеченных при 900 °C, имеет неправильную форму и взаимосвязанность. Данный факт указывает на то, что на первой стадии спекания большая часть тепловой энергии расходуется на диффузию легирующих элементов, а не на уплотнение материала. Спекание сплавов Ti-5Fe и Ti-7Fe при более высоких температурах (1200 °C и 1300 °C) приводит к полностью химически однородным материалам, состоящим из α -зерен и α + β -пластин, которые становятся более крупными с увеличением температуры. При таких температурах обработки спеченные сплавы Ti-5Fe и Ti-7Fe имеют преимущественно сферические и изолированные остаточные поры,

расположенные на границах между соседними зёрнами. Основные различия в микроструктуре между сплавами Ti-5Fe и Ti-7Fe заключаются в том, что общая пористость и расстояние между пластинами сплава Ti-7Fe меньше по сравнению с Ti-5Fe. Следует отметить, что α -фаза полностью состоит из Ti, поскольку Fe и Ni практически не растворимы в α -Ti [45].

Фазовый состав сплавов Ti-5Fe и Ti-7Fe показан на примере рентгеноструктурного анализа, представленного на рисунке 1.20 [45].

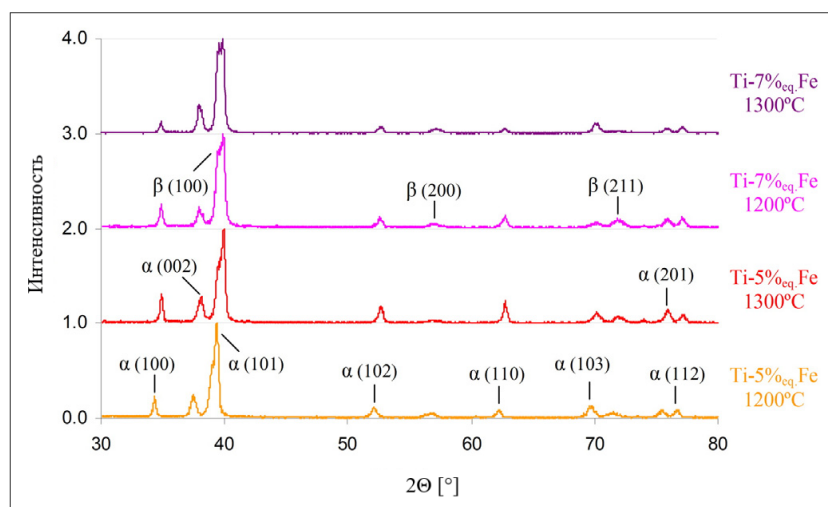


Рисунок 1.20 – Рентгенограммы сплавов Ti-5Fe и Ti-7Fe [45]

Согласно представленным рентгенограммам, фазы сплавов Ti-5Fe и Ti-7Fe представляют собой α - и β -Ti. Независимо от используемой температуры спекания, существенных различий между сплавами Ti-5Fe и Ti-7Fe не наблюдается. Однако, интенсивность основного пика β -Ti (плоскости 100) выше для сплава Ti-7Fe. Данный результат согласуется с тем фактом, что чем выше количество β -стабилизаторов в химическом составе сплава, тем выше относительное количество β -фазы. Кроме того, с помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что в сплавах Ti-5Fe и Ti-7Fe отсутствуют интерметаллические фазы Ti-Fe [45].

1.3 Пористые титановые материалы

Уменьшение значения модуля Юнга объемных литых титановых сплавов весьма трудоемкая задача, но на свойства упругости может оказать значительное влияние введение пористости. Пористые титановые материалы могут быть изготовлены с различными размерами пор, а полученный результат напрямую зависит от того, какая технология изготовления из известных была использована [46]. Кроме того, определенное количество пористости в имплантате позволяет имитировать поведение костных тканей человека и одновременно обеспечивать необходимые механические свойства. Отсюда следует, что пористость в разрабатываемых титановых материалах может быть полезна как для улучшения остеоинтеграции кости, так и для уменьшения значения модуля Юнга. Однако, основным недостатком пористых титановых материалов по-прежнему остается их низкая прочность.

Наглядный пример соотношения между механическими свойствами титановых сплавов и их пористостью был продемонстрирован в [47]. В данной работе пористые материалы были получены путем спекания порошков CP-Ti. На рисунке 1.21, (а) показано, что значение модуля Юнга данных материалов линейно уменьшается с увеличением пористости. Более того, значение модуля Юнга титановых сплавов можно контролировать в диапазоне между 110 ГПа при максимальной плотности и 9 ГПа при пористости 35 %. И что более важно, значения модуля Юнга (около 20 ГПа) полученных титановых сплавов с пористостью от 32 до 36 % сопоставимы со значениями для кортикальной кости человека.

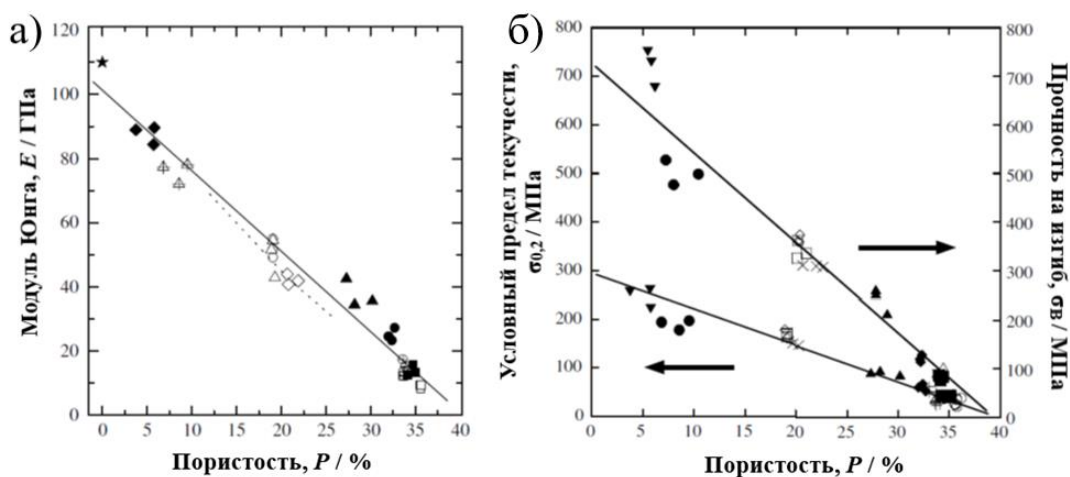


Рисунок 1.21 – (а) значение модуля Юнга CP-Ti в зависимости от пористости, и (б) прочность при испытании на трехточечный изгиб и условный предел текучести CP-Ti в зависимости от пористости [47]

В работе [48] было установлено, что с увеличением пористости от 10 до 40 % в пористых образцах, полученных спеканием порошков CP-Ti, значение модуля Юнга уменьшается согласно следующему закону:

$$E = E_0 \cdot (1 - P)^b, \quad (1.1)$$

где E_0 – модуль Юнга Ti (~110 ГПа), P – пористость и b – константа (~5) для данного конкретного материала [48].

Увеличение пористости снижает прочность сплава, что также демонстрируется на рисунке 1.21, б. При значении пористости 32–36 %, прочность титановых образцов составляет ~100 МПа. Таким образом, поиск компромисса между низким значением модуля Юнга и приемлемой прочностью сплава является важной задачей при разработке биоматериалов.

Важность наличия пористости в материале имплантата при замене костных тканей для регенерации кости была продемонстрирована в [49]. Пористая структура сплавов должна имитировать морфологию, структуру и функцию человеческой кости для хорошей остеоинтеграции. Взаимосвязанность пор и их

размеры являются важными условиями для врастания костной ткани внутрь имплантата [50].

Наиболее распространенными способами получения пористых титановых сплавов являются методы порошковой металлургии. Самым простым способом получения пористых материалов является спекание порошков. Данный метод позволяет получить значения пористости в диапазоне от 5 до 45 % [47]. Полученная пористость возникает в зазорах между частицами порошка (рисунок 1.22, а) и зависит от формы и размера частиц, давления уплотнения и температуры спекания [51].

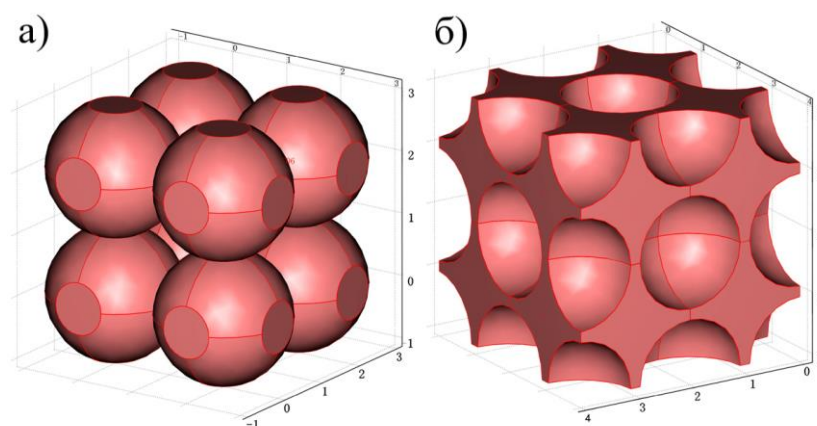


Рисунок 1.22 – Пористость в металлических материалах, полученных спеканием порошков с временным наполнителем для формирования пор: (а) микропористость между частицами спекенного порошка и (б) макропористость после удаления временного наполнителя [51]

Когда общая пористость образца превышает 19 %, почти все поры становятся взаимосвязанными [50]. При уплотнении неспекенной порошковой заготовки важным свойством является форма порошка и, следовательно, способ его получения. Различные способы изготовления порошка приводят к различным формам частиц (сферическим или неправильной формы) и в конечном итоге к различной прочности получаемого материала [52].

Другим методом, который позволяет контролировать пористость, а также размер и форму пор, является метод удаляемого порообразователя [53–56].

Различные металлические и неметаллические материалы в качестве наполнителей добавляют к металлическим порошкам во время начального уплотнения или на стадии горячего прессования. На рисунке 1.23 показаны пористые титановые сплавы, полученные с помощью сферических частиц Mg [55] и кубических частиц NaCl [56] в качестве наполнителя.

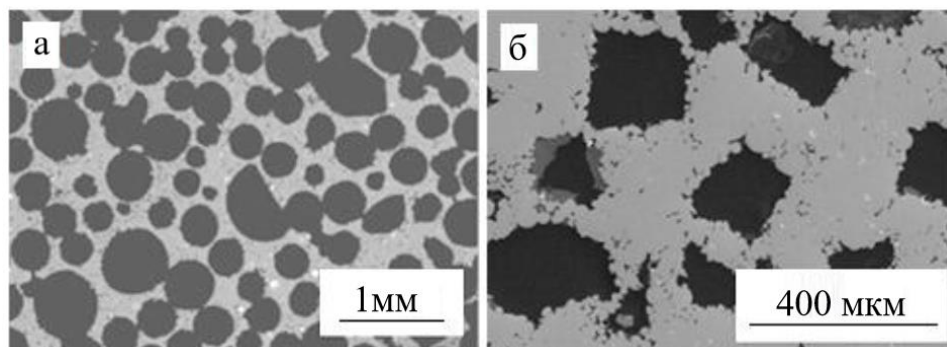


Рисунок 1.23 – Пористые титановые сплавы, полученные с помощью (а) сферических частиц Mg [55] и (б) кубических частиц NaCl [56] в качестве наполнителя

Еще одним широко известным методом порошковой металлургии для получения пористых материалов с желаемым размером и геометрией пор является селективное лазерное плавление (СЛП). Данный метод позволяет обрабатывать образцы со сложной геометрией непосредственно из трехмерных (3D) данных системы автоматизированного проектирования (САПР) [57]. Металлические порошки нагреваются до очень высоких температур и быстро охлаждаются, поэтому в конечном продукте можно стабилизировать метастабильные фазы. Благодаря методу СЛП можно получить практически полностью плотный материал (плотность 99 %) или наоборот очень пористые структуры [58]. В работе [59] было установлено, что образцы со значением пористости 55–75 %, полученные СЛП порошка CP-Ti, обладают прочностью на сжатие в диапазоне 35–120 МПа.

Не менее известным и относительно новым методом порошковой металлургии является искровое плазменное спекание (ИПС). Данный метод

продемонстрирован в [60] для изготовления сплавов Ti-Si с высокой прочностью и твердостью. Плотность спеченного порошка изменяется в зависимости от параметров спекания и достигает практически 100 % от теоретической плотности. Полученные методом ИПС образцы показывают относительно высокую прочность на изгиб 1650 МПа, а также высокое значение твердости и улучшенную износостойкость по сравнению с другими титановыми материалами [60].

1.4 Деаллоинг

Наноразмерные поры могут быть получены с помощью технологии, называемой электрохимическим деаллоингом (от англ. «dealloying») [61–67]. Электрохимический деаллоинг – это процесс, при котором один или несколько компонентов сплава электрохимически удаляются. Во время данного процесса остальные компоненты образуют бинепрерывную структуру, состоящую из взаимосвязанных пор и лигаментов (от англ. «ligament»; наименьшая структурная единица нанопористых материалов). Для этого исходный сплав помещают в водный раствор и применяют электрический потенциал. В данном случае остается более коррозионностойкий металл, а менее благородные элементы растворяются в растворе. Таким образом, изготовление неблагородных металлов данным методом трудоемко или невозможно. Различные нанопористые металлы (НПМ), включая Au [61, 62], Pt [63], Pd [64], Cu [65, 66] и Ni [67], были получены из бинарных сплавов-предшественников Au-Ag, Pt-Cu, Pd-Co, Cu-Mn и Ni-Mn, соответственно.

Для дальнейшего увеличения количества различных НПМ, профессором Х. Като и др. [68] была разработана новая технология, названная деаллоингом в жидком металле.

1.4.1 Деаллоинг в жидком металле

Деаллоинг в жидком металле представляет собой металлургический процесс получения пористых материалов с помощью селективной коррозии в жидком металле. Данный метод может применяться для получения менее благородных микропористых металлов, таких как Ti и др. В данном методе используется диффузия жидкого металла в материал-предшественник, сопровождаемая селективным растворением одного или нескольких компонентов. Оставшаяся часть материала-предшественника не смешивается с жидким металлом и перестраивается в непрерывный каркас, состоящий из взаимосвязанных лигаментов. Размер (средняя толщина) лигаментов пористых материалов, получаемых методом деаллоинга, может быть эффективно настроен из диапазона от нано до микрометров путем контроля условий обработки [69, 70–73].

В настоящее время широкий набор пористых материалов, включая Ti [68, 69], Fe [74], Zr [69], Cr [74], Nb [71], Ta [75], TiNb [69], TiZr [69] и иерархически структурированный сплав на основе Fe [76], были разработаны с помощью данного метода. Более того, метод деаллоинга в жидком металле эффективен для биоприменений при модификации поверхности, например, структурировании адаптируемых нанотопографий [77] и селективном удалении токсичных элементов [78]. Металл-полимерные композиты, полученные последующей пропиткой полимером разработанных с помощью метода деаллоинга пористых титановых сплавов, предлагают новые возможности для их применения в качестве нагрузочных элементов [79], а также изготовления перспективных материалов для имплантатов [69].

1.4.2 Термодинамика процесса деаллоинга

При смешивании двух элементов, изменение свободной энергии описывается формулой:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}, \quad (1.2)$$

где ΔH_{mix} – теплота смешения, ΔS_{mix} – энтропия смешения, а T – абсолютная температура. Обычно значение энтропии увеличивается после смешения. С термодинамической точки зрения, если $\Delta H_{\text{mix}} < 0$, то $\Delta G_{\text{mix}} < 0$, и реакция смешения может происходить спонтанно. С другой стороны, если $\Delta H_{\text{mix}} > 0$, то знак (положительный или отрицательный) ΔG_{mix} зависит от температуры. Если температура надлежащим образом контролируется, чтобы сделать энтальпийный член больше энтропийного, тогда $\Delta G_{\text{mix}} > 0$, и мы можем избежать смешения двух элементов. При использовании метода деаллоинга бинарный сплав-предшественник АВ погружается в жидкий металл С. Если теплота смешения между элементами В и С имеет отрицательное значение, то есть $\Delta H_{\text{mix, В-С}} < 0$, и если теплота смешения между элементами А и С имеет положительное значение, то есть $\Delta H_{\text{mix, А-С}} > 0$, то, контролируя температуру надлежащим образом, из сплава-предшественника растворяется лишь элемент В в жидком металле С. В свою очередь элемент А удаляется из жидкого металла С и, как ожидается, самоорганизуется в пористую структуру путем поверхностной диффузии, как и при электрохимическом методе деаллоинга [64]. На рисунке 1.24 приведена схема процесса деаллоинга в жидком металле, который включает в себя селективное растворение атомов В (оранжевый цвет) в жидком металле С (розовый цвет) и поверхностную диффузию оставшихся атомов А (зеленый цвет) [80].

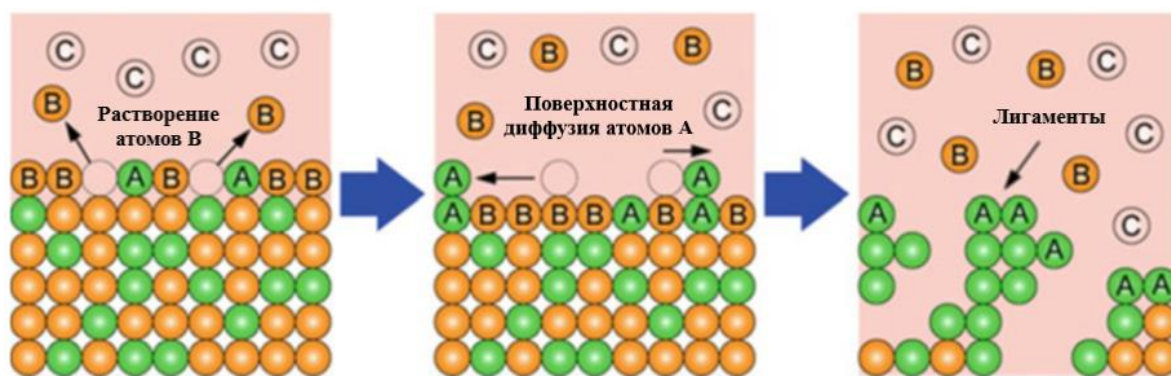


Рисунок 1.24 – Схема процесса деаллоинга в жидком металле, где атомы В (оранжевый цвет) растворяются в жидком металле, состоящем из атомов С

(розовый цвет), а оставшиеся атомы А (зеленый цвет) самоорганизуются в пористую структуру путем поверхностной диффузии [80]

На рисунке 1.25 приведена схема треугольного соотношения энтальпий смешения между элементами А, В и С, необходимого для активации процесса деаллоинга в жидком металле.

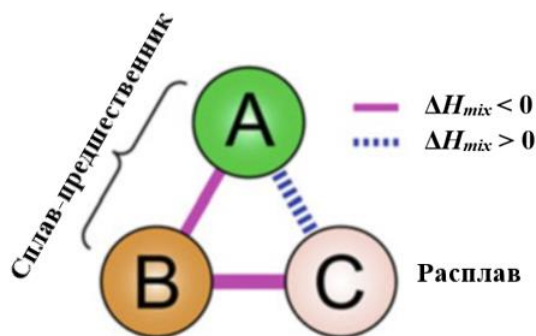


Рисунок 1.25 – Схема треугольного соотношения энтальпий смешения между элементами А, В и С для деаллоинга в жидком металле [80]

Для процесса деаллоинга необходим расчет точного значения теплоты смешения с учетом температуры и химического состава. Теплота смешения между переходными металлами и, переходными металлами и металлоидами может быть получена из таблицы Бойера и Перрифора [81], значения которой приблизительно рассчитаны по модели Мидемы, а для других металлов из таблицы, построенной Такеши и др. [82]. Процедура получения нанопористых металлов с помощью метода деаллоинга в жидком металле схематически показана на рисунке 1.26 [80].

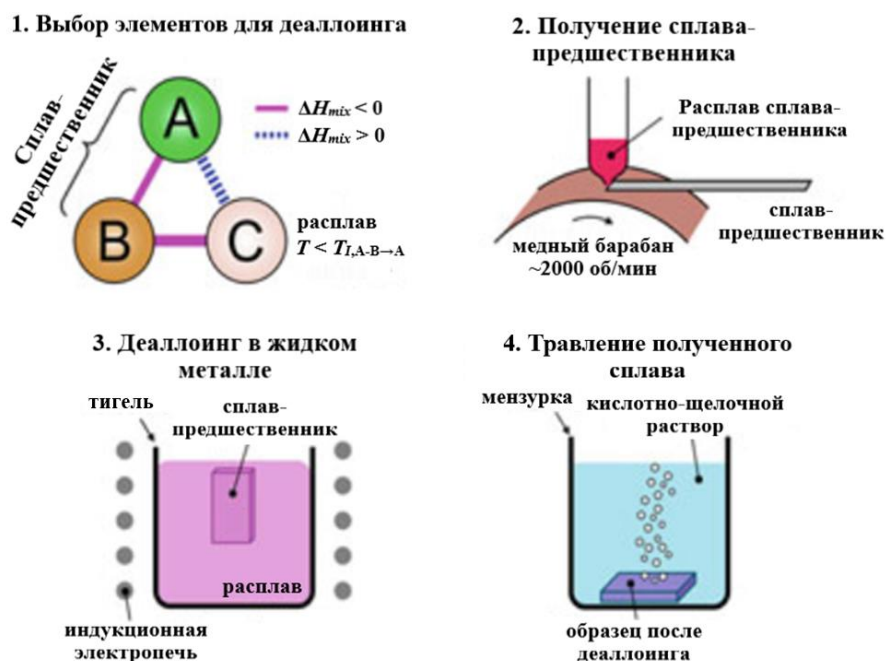


Рисунок 1.26 – Схема получения пористого металла с помощью метода деаллоинга в жидком металле [80]

Согласно рисунку 1.26, процедура получения нанопористых металлов с помощью метода деаллоинга в жидком металле состоит из следующих этапов:

1. Выбор элементов А-В-С, которые удовлетворяют схеме треугольного соотношения теплоты смешения (можно использовать таблицы значений теплоты смешения и равновесные фазовые диаграммы).
2. Получение сплава-предшественника А-В.
3. Селективное растворение элемента В из сплава-предшественника А-В в жидком металле С (образование пористой структуры).
4. Удаление элемента С путем травления кислотным или щелочным раствором (оставшийся компонент А должен быть инертным в растворе).

1.4.3 Кинетика и эволюция морфологии процесса деаллоинга

Кинетика процесса деаллоинга обсуждается на примере эквиаомного образца TiCu [73]. На рисунке 1.27 (а) показана РЭМ-микрофотография

поперечного сечения образца TiCu (ат. %) после деаллоинга в жидком Mg (при 1173 К в течение 30 с) с последующей обработкой в HNO₃.

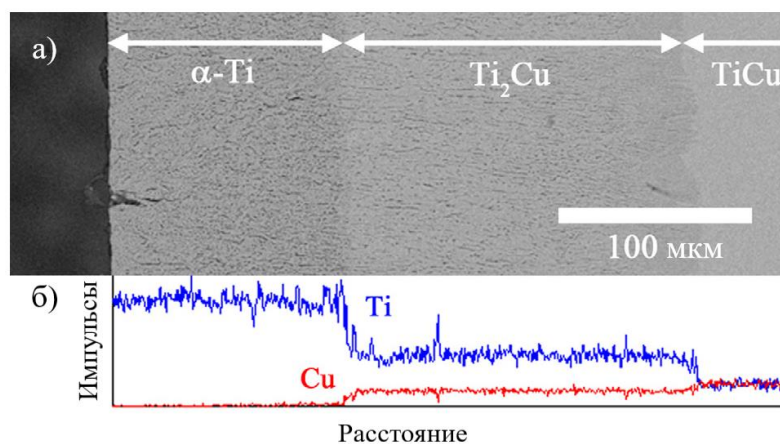


Рисунок 1.27 – (а) РЭМ-микрофотография поперечного сечения и (б) профиль концентрации Ti и Cu образца TiCu после деаллоинга в жидком Mg (при 1173К в течение 30 с) с последующей обработкой в HNO₃ [73]

На рисунке 1.27 (а) правая сторона соответствует внутренней части, а левая сторона – поверхности образца. Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ показывает, что поперечное сечение образца состоит из трех различных слоев (фаз): TiCu, Ti₂Cu и α-Ti (рисунок 1.27, б). Концентрация Cu для наружного поверхностного слоя очень мала, что указывает на завершение процесса деаллоинга, тогда как для внутреннего слоя – не изменяется по сравнению с начальной концентрацией. Таким образом, композиционные и морфологические изменения вдоль направления от самого внутреннего слоя к наружному поверхностному слою, определяют поведение перехода от образца Ti₅₀Cu₅₀ к нанопористому α-Ti в результате процесса деаллоинга [73].

В соответствии с изменением концентрации Cu изменяется и степень пористости, то есть слой α-Ti становится высокопористым, слой Ti₂Cu – умеренно пористым, а слой TiCu – полностью плотным. Данный факт свидетельствует о том, что снижение концентрации Cu является источником развития нанопористой структуры. Поскольку поверхность образца является стороной с наиболее

продолжительным временем контакта с жидким Mg, то на этой стороне больше всего прогрессирует процесс деаллоинга Cu, и на поверхности образуется слой α -Ti толщиной 100 мкм. Напротив, процесс деаллоинга Cu во внутреннем слое является менее прогрессирующим из-за более короткого времени контакта с жидким Mg, что оставляет после себя слой с более высокой концентрацией Cu, то есть Ti₂Cu. Таким образом, переход от сплава TiCu к нанопористому α -Ti происходит следующим образом [73]:

1. Плотный TiCu → пористый Ti₂Cu (первая реакция деаллоинга);
2. Пористый Ti₂Cu → пористый α -Ti (вторая реакция деаллоинга).

Общая толщина слоев Ti₂Cu и α -Ti соответствует глубине проникновения Mg в образец, а средняя толщина слоя l_x , определяется уравнением [83–85]:

$$l_x = A_x/w_x, \quad (1.3)$$

где w_x – общая длина, параллельная поверхности раздела слоя x , и A_x – общая площадь слоя x в поперечном сечении. График зависимости толщины слоя l_x от времени погружения t для сплава TiCu при 943 К представлен на рисунке 1.28 [73].

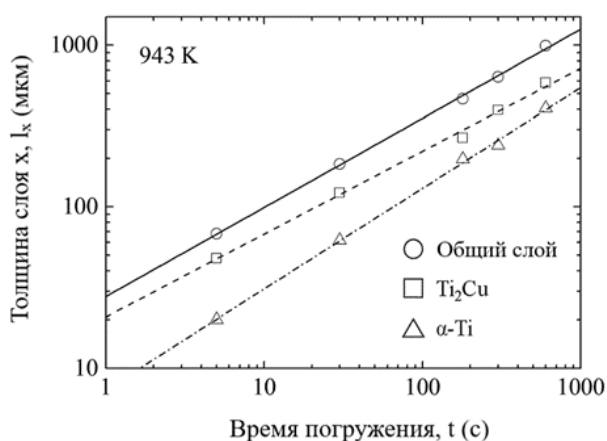


Рисунок 1.28 – График зависимости толщины слоя l_x от времени погружения t для общего слоя образца TiCu, α -Ti и Ti₂Cu при 943 К [69]

Согласно рисунку 1.28, толщина l_x монотонно возрастает с увеличением времени погружения t , а построенные точки на графике имеют линейную зависимость. Таким образом, l_x может быть выражена как степенная функция от t следующим уравнением [83–85]:

$$l_x = k \cdot (t/t_0)^n, \quad (1.4)$$

где t_0 – единица времени, k – константа скорости, а n – показатель степени реакции. Значения k и n определяются методом наименьших квадратов.

Зависимости показателя степени реакции n для общего слоя образца TiCu, Ti₂Cu и α-Ti от температуры деаллоинга T показаны на рисунке 1.29 (а–в) [73].

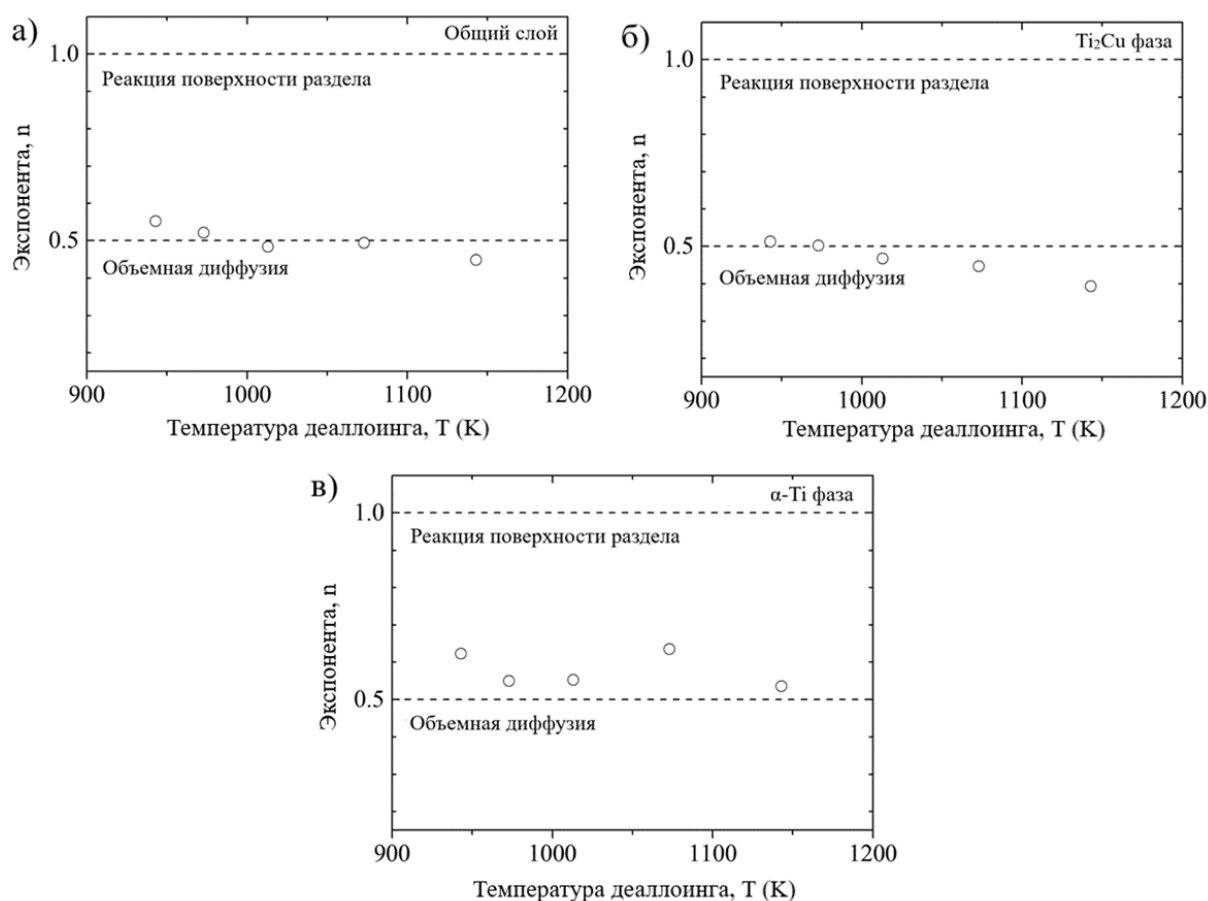


Рисунок 1.29 – Графики зависимости экспоненты n от температуры деаллоинга T :

(а) общий слой образца TiCu, (б) Ti₂Cu и (в) α-Ti [73]

На показатель степени n влияет диффузия, регулирующая скорость процесса деаллоинга. Таким образом, когда рост слоя контролируется диффузией и межфазной реакцией, показатели n составляют 0,5 и 1,0, соответственно [83–89]. Согласно рисунку 1.29 (а–в), значения n для роста общего слоя (Ti_2Cu и $\alpha-Ti$) и каждого слоя по отдельности составляют $\sim 0,5$, и они немного уменьшаются с увеличением температуры, что указывает на то, что диффузия является процессом, регулирующим скорость деаллоинга при большинстве температур.

Согласно рисунку 1.29 (в), экспонента n имеет значение немного больше 0,5 при всех отмеченных на графике температурах. Это говорит о том, что деаллоинг атомов Cu из слоя Ti_2Cu происходит не просто путем процесса деаллоинга атомов Cu в жидком Mg , а путем поверхностной диффузии Ti , позволяющей атому Cu контактировать с жидким Mg . Такая межфазная реакция частично способствует регулированию скорости процесса.

Для понимания основного механизма формирования пористых слоев рассматривается энергия активации их роста. На рисунке 1.30 показаны графики зависимости $\ln(k)$ от обратной температуры T для роста общего слоя образца $TiCu$, а также слоев Ti_2Cu и $\alpha-Ti$. Построенные точки на графиках (рисунок 1.30) имеют линейную зависимость, поэтому энергию активации можно получить из уравнения типа Аррениуса [73]:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (1.5)$$

где k_0 – предэкспоненциальный коэффициент, E – энергия активации, а R – газовая постоянная. Установлено, что энергии активации общего слоя образца $TiCu$, Ti_2Cu и $\alpha-Ti$ составляют порядка 35–45 кДж/моль. Массовый поток типа Киркендалла обычно приводит к пористой морфологии в реакционных слоях твердой диффузионной пары. Большая разница между характеристическими коэффициентами диффузии компонентов пары приводит к появлению атомных вакансий, которые в конечном итоге будут образовывать пустоты в одном из слоев.

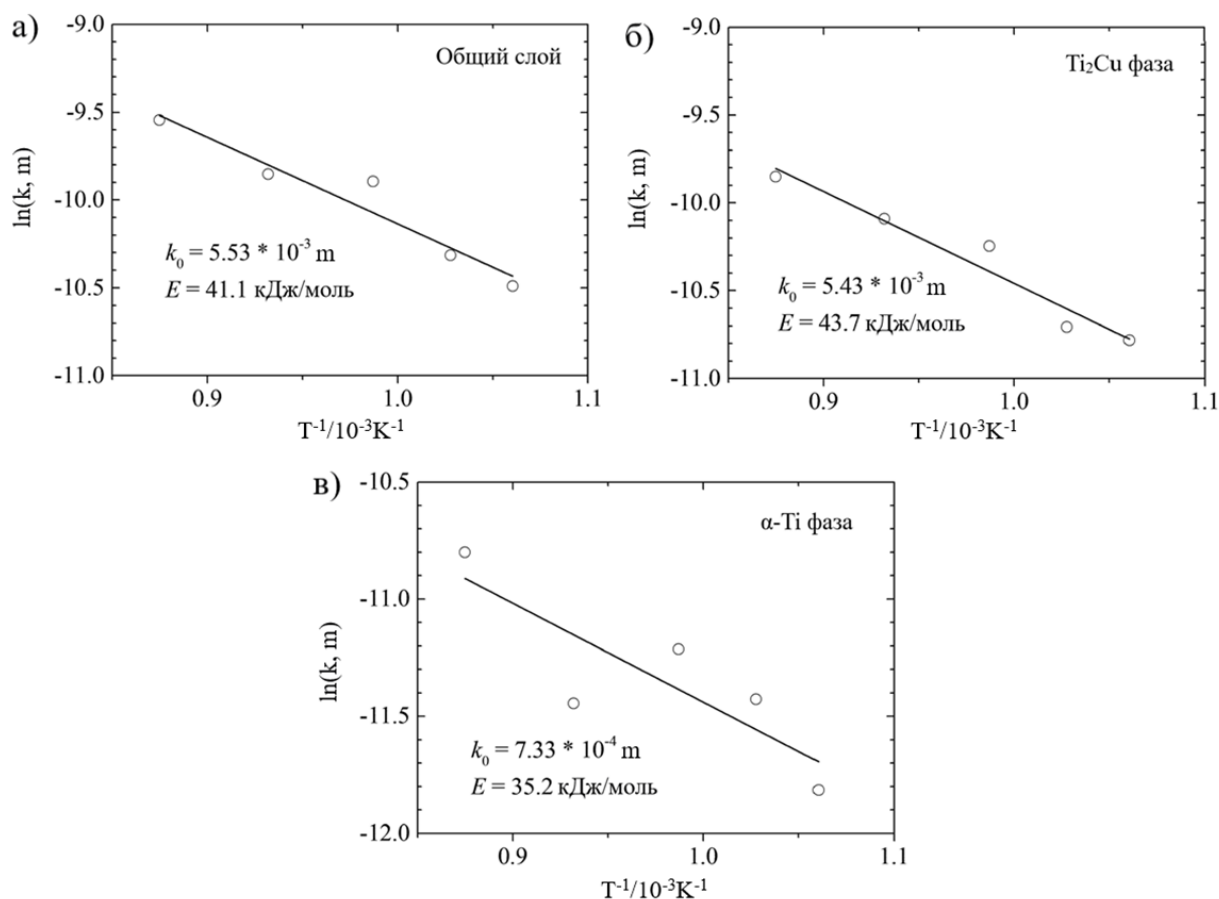


Рисунок 1.30 – Графики зависимости константы скорости k от значения обратной температуры T для TiCu: (а) общий слой образца TiCu; (б) Ti₂Cu и (в) α-Ti при 943 К, 973 К, 1013 К, 1073 К и 1143 К, соответственно [73]

В работе [90] изучена диффузионная реакция твердой пары Ti-Cu и установлено, что энергия активации роста реакционных слоев составляет 79–125 кДж/моль. Однако, значительного образования пустот в реакционных слоях не наблюдается. Согласно [91], энергия активации для диффузии растворенных атомов в жидком металле составляет около 30 кДж/моль, а в [92] сообщается, что энергия активации растворения Cu в жидком магнии находится в диапазоне 32–40 кДж/моль, что очень близко к значениям в [73]. Таким образом, основным механизмом образования пористых структур в α-Ti и Ti₂Cu является растворение и диффузия атомов Cu из твердого раствора TiCu в жидкий Mg и кластеризация нерастворенных атомов Ti, что напоминает механизм образования нанопористого Au методом электрохимического деаллоинга Ag из твердых растворов Au-Ag [93].

Кинетика укрупнения лигаментов. Кинетика укрупнения лигаментов демонстрируется на образцах TiCu толщиной около 40 мкм. Согласно анализу кинетики реакции, в приведенном выше разделе, время, необходимое для завершения процесса деаллоинга (образования α -Ti) всего образца толщиной 40 мкм, составляет 6, 3 и 1,7 с при 973 К, 1073 К и 1173 К, соответственно. Таким образом, погружение образца на более длительный срок способствует укрупнению лигаментов.

На рисунке 1.31 показаны изменения в микроструктуре нанопористого α -Ti при различных условиях [73].

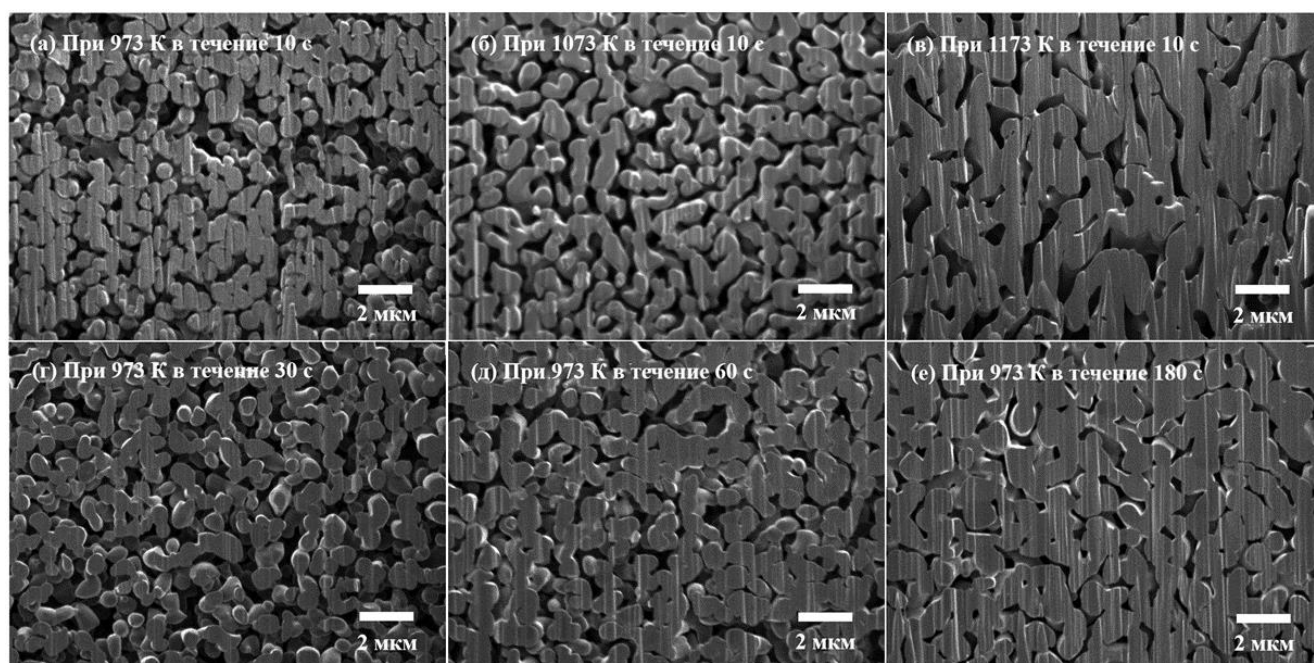


Рисунок 1.31 – РЭМ-микрофотографии нанопористого α -Ti при: (а) 973К в течение 10 с; (б) 1073К в течение 10 с; (в) 1173К в течение 10 с; (г) 973К в течение 30 с; (д) 973К в течение 60 с и (е) 973К в течение 180 с [73]

Размеры лигаментов увеличиваются с ростом времени погружения и температуры деаллоинга. Однако, бинепрерывные структуры очень похожи друг на друга. Зависимость размера лигаментов d от времени погружения t при 973 К показана на рисунке 1.32 [73].

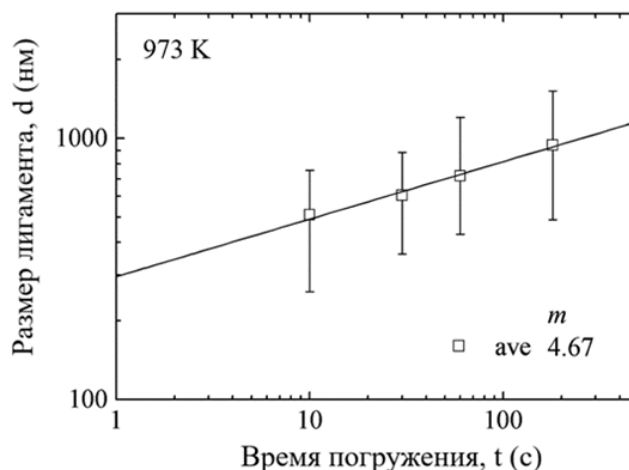


Рисунок 1.32 – График зависимости размера лигамента d от времени погружения t при 973 К в течение 10, 30, 60 и 180 с, соответственно [73]

Между логарифмами d и t существует линейная зависимость, указывающая на то, что поведение укрупнения лигаментов нанопористого α -Ti может быть выражено степенной функцией в уравнении (1.6), что аналогично поведению роста зерен в поликристаллических твердых телах [94]:

$$d^m = k \cdot t \cdot D_s, \quad (1.6)$$

где d – размер лигамента, m – укрупненный компонент, k – постоянная, t – время погружения, а D_s – коэффициент диффузии поверхности. Значение показателя m для механизма укрупнения лигаментов нанопористого α -Ti определено равным 4–5, что близко к кинетическому параметру ~ 4 и отражает поверхностную релаксацию шероховатых металлов в растворах [95, 96]. Таким образом, укрупнение лигаментов в жидком магнии происходит путем поверхностной диффузии, которая аналогична процессу получения нанопористого металла с помощью электрохимического деаллоинга [97, 98].

На рисунке 1.33 показан график зависимости $m \ln(d)$ от обратной величины температуры деаллоинга T для TiCu при постоянном времени погружения 30 с.

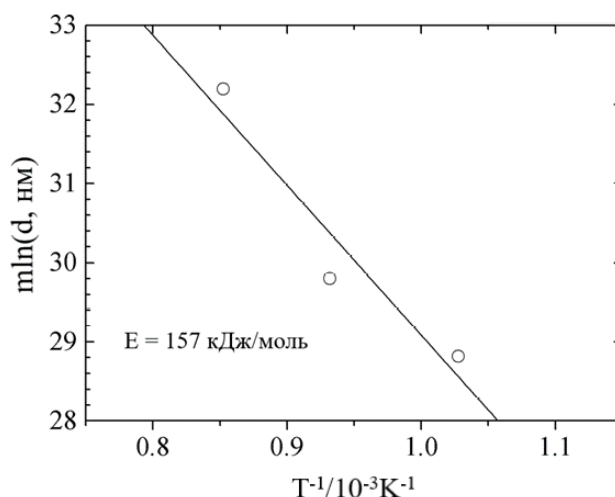


Рисунок 1.33 – График зависимости $m \ln(d)$ от обратной величины температуры деаллоинга T для TiCu при постоянном времени погружения 30 с [73]

Согласно рисунку 1.33, построенные на графике точки также имеют линейную зависимость. Данный факт означает, что d^m можно выразить как функцию от T с помощью уравнения типа Аррениуса [73]:

$$D_s = D_0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (1.7)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель. Комбинируя уравнение (1.6) с (1.7), температурная зависимость размера лигамента выражается следующим образом [73]:

$$d^m = k \cdot t \cdot D_0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (1.8)$$

Полученная энергия активации E для укрупнения лигаментов нанопористого α -Ti составляет 157 кДж/моль. Данная энергия активации выше расчетных энергий активации поверхностной самодиффузии вакансий (53–125 кДж/моль) и адатомов (34–85 кДж/моль) CP-Ti, рассчитанных с использованием молекулярной статики [99]. Кроме того, установлено, что окружающие расплав Mg атомы могут быть препятствием для миграции адатома Ti, что увеличивает

энергетический барьер для поверхностной диффузии и приводит к более высокой энергии активации [73].

1.5 Постановка задачи исследования

Таким образом, создание высокопрочных низко модульных сплавов на основе титана для биомедицинского применения является важной и актуальной научно-технической задачей и для ее достижения предлагается введение микропористости в бинарные сплавы Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe методом деаллоинга в жидком магнии. Кроме того, представляет интерес провести комплексное сравнительное исследование объемных сплавов Ti-Ni, легированных с рядом химических элементов, слабо и сильно влияющих на критические температуры ТМП.

С учетом данных, известных в литературе, целью диссертационной работы является установление закономерностей формирования микроструктуры, фазовых превращений и физико-механических свойств микропористых бинарных сплавов Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe (обобщенно обозначенных $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$) и металл-полимерных композитов на основе $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}$, впервые полученных методом деаллоинга в жидком Mg из сплавов-предшественников $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$, а также ряда объемных сплавов на основе Ti-Ni для биомедицинских применений.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Впервые синтезировать сплавы-предшественники $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ для получения из них микропористых сплавов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ методом деаллоинга в жидком магнии.
2. Определить основные закономерности влияния параметров деаллоинга (времени и температуры) на фазовые превращения, микроструктуру и физико-механические свойства синтезированных микропористых материалов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$.

3. Установить зависимости механических свойств от микроструктуры и химического состава микропористых сплавов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ и металл-полимерных композитов, полученных пропиткой полимером ВРФ.
4. Выявить влияние легирования в сплавах на основе Ti-Ni с эффектами памяти формы на их микроструктуру, фазовые превращения и требуемые биомедицинские физико-механические свойства.

2 Материалы и методы экспериментальных исследований

В настоящей главе представлены используемые материалы для изготовления из них сплавов-предшественников $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ и сплавов на основе Ti-Ni. В качестве образцов для исследования были синтезированы микропористые сплавы на основе систем $\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$ из сплавов-предшественников $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ методом деаллоинга в жидком Mg, и металл-полимерные композиты на основе $\text{Ti}_x(\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$, полученные посредством пропитки вышеперечисленных микропористых сплавов эпоксидной смолой (бисфенолом F; далее для краткости BPF), а для сравнения был выплавлен ряд объемных сплавов на основе Ti-Ni. Кроме того, здесь описаны методы экспериментальных исследований синтезированных сплавов.

2.1 Материалы

Сплавы-предшественники $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ были изготовлены совместно с сотрудниками Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Geesthacht, Germany). Материалы для изготовления сплавов-предшественников $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ и последующего синтеза из них микропористых сплавов $\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$ с помощью метода деаллоинга были выбраны на основе значений энтальпии смешения между Mg и рассматриваемым элементом сплава ($\Delta H_{(\text{Mg}-\text{element})}^{\text{mix}}$) [82], а также биосовместимости легирующих элементов [3, 32, 100–103]. Элементы, демонстрирующие отрицательное значение энтальпии $\Delta H_{(\text{Mg}-\text{element})}^{\text{mix}}$, подобно Al, Si, Cu или Ni, смешиваются и затем растворяются в Mg в процессе деаллоинга, тогда как те, которые обладают положительным значением энтальпии $\Delta H_{(\text{Mg}-\text{element})}^{\text{mix}}$, подобно Ti, Zr, Hf, Nb или Fe, не смешиваются с Mg. На рисунке 2.1 (а) показан набор элементов, которые являются одновременно биосовместимыми и несмешивающимися с Mg, и включает в себя следующие элементы: Ti, Zr, Nb, Mo, Hf и Ta. В настоящей

работе для получения пористых сплавов методом деаллоинга были выбраны Ti, Zr, Hf, Nb и Fe, как несмешивающиеся, и Cu, как смешивающийся элемент с Mg.

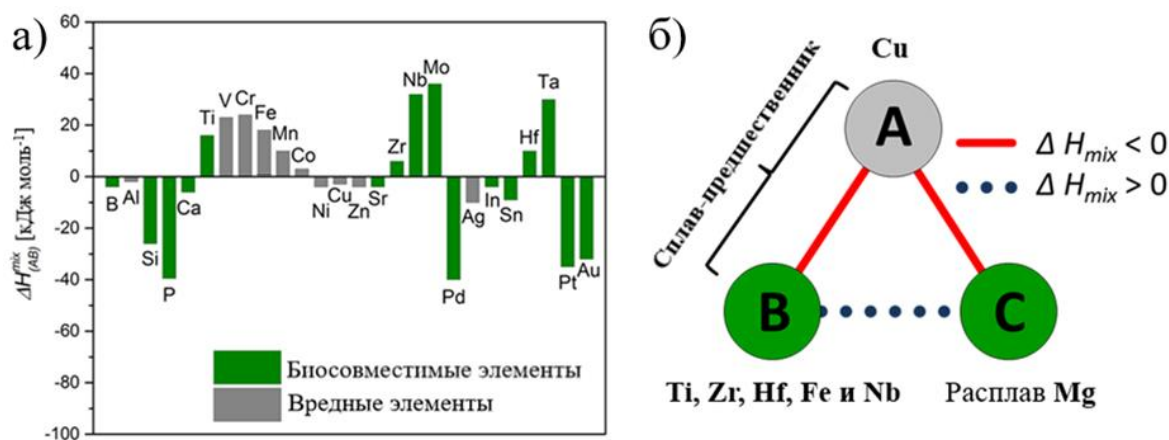


Рисунок 2.1 – Выбор элементов для деаллоинга в жидком металле: (а) значения $\Delta H_{(AB)}^{mix}$ (кДж/моль), рассчитанные с помощью модели Мидеми для атомных пар между Mg и элементами, указанными на графике [82]; (б) требуемое соотношение значений энтальпии смешивания между элементами для деаллоинга сплава-предшественника АВ в жидком металле С [80]

Сплавы-предшественники $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ прецизионного состава выплавляли из высокочистых металлов (таблица 2.1) в форме стержней диаметром 1 мм методом электродуговой плавки в атмосфере очищенного аргона с помощью электродуговой печи Mini Arc Melter MAM-1 (Edmund Bühler GmbH, Германия), см. рисунок 2.2.

Таблица 2.1 – Материалы, использованные изготовления сплавов-предшественников $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$

Элемент	Чистота, [%]	Компания	Тип
Ti	99,99	Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Германия	Порошок
Cu	99,99	Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Германия	Фольга (1 мм)
Mg	99,98	Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Германия	Порошок
Zr	99,99	Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Германия	Проволока (1 мм)
Hf	99,99	Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Германия	Проволока (1 мм)
Nb	99,98	Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Германия	Фольга (1 мм)
Fe	99,99	Chempur, Германия	Проволока (1 мм)



Рисунок 2.2 – Печь электродуговая Mini Arc Melter MAM-1 с высоковакуумной камерой

Образцы для деаллоинга длиной 1,7 мм были получены путем нарезки стержней сплавов-предшественников $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ с помощью горизонтальной алмазной проволочной пилы (модель 3032, Well Diamantssäger, Германия), см. рисунок 2.3.



Рисунок 2.3 – Горизонтальная алмазная проволочная пила (модель 3032)

Для определения влияния легирующих элементов, а именно, нейтральных упрочнителей (Zr и Hf), изоморфных (Nb) и эвтектоидных (Fe) β -стабилизаторов, на структуру и свойства пористых титановых сплавов был синтезирован ряд сплавов-предшественников $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$. Химический состав синтезированных сплавов-предшественников показан в таблице 2.2. Фактический химический состав всех полученных сплавов $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ контролировался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

Таблица 2.2 – Химический состав сплавов-предшественников (ат. %)

$(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$	$(\text{Ti}_x\text{Hf}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$	$(\text{Ti}_x\text{Nb}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$	$(\text{Ti}_x\text{Fe}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$
$\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{15}\text{Cu}_{70}$	$\text{Ti}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{60}$	$\text{Ti}_{27,2}\text{Nb}_3\text{Cu}_{69,8}$	$\text{Ti}_{29,2}\text{Fe}_{3,9}\text{Cu}_{66,9}$
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{60}$	$\text{Ti}_{25}\text{Hf}_{15}\text{Cu}_{60}$	–	–
$\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Cu}_{50}$	$\text{Ti}_{30}\text{Hf}_{10}\text{Cu}_{60}$	–	–
$\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{30}\text{Cu}_{40}$	–	–	–
$\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{30}\text{Cu}_{60}$	–	–	–
$\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{60}$	–	–	–

Сплавы на основе Ti-Ni прецизионного состава: $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$, $\text{Ti}_{49,5}\text{Ni}_{50,5}$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Fe}_1$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2$ выплавляли методом электродуговой плавки в атмосфере очищенного аргона совместно с сотрудниками ИФМ УрО РАН. Для гомогенизации их подвергали многократным переплавам (не менее трех раз) с последующим длительным отжигом в вакууме при температуре 1173 К. Исходными компонентами для изучаемых материалов служили высокочистые металлы (чистотой 99,98–99,99 %). Исследовали моно- и поликристаллические образцы (последние после закалки в воду).

2.2 Методика получения микропористых сплавов $\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$

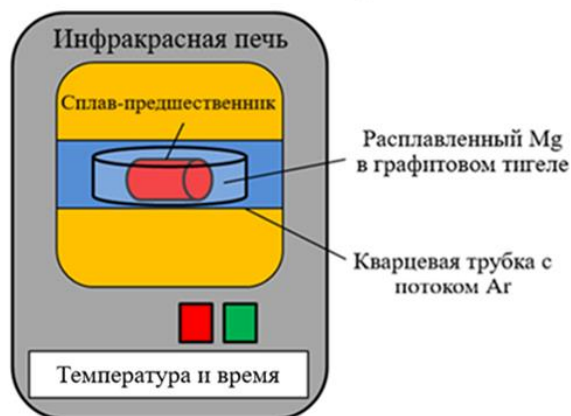
Синтезированные сплавы-предшественники $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ в форме литых стержней длиной 1,7 мм систематически нагревались в течение различного времени и температуры вместе с ~130 мг Mg в углеродном тигле под потоком Ar с использованием инфракрасной печи (Behr IRF 10, Швейцария), см. рисунок 2.4.



Рисунок 2.4 – Программируемая инфракрасная печь Behr IRF 10

Инфракрасная печь была выбрана из-за высоких скоростей нагрева и охлаждения ~ 40 К/с. Схематическая иллюстрация установки для деаллоинга в жидком металле показана на рисунке 2.5, а [80]. Для исследования самого процесса деаллоинга также были выбраны разное время и температура. При деаллоинге расплавленный Mg селективно растворяет Cu из сплавов-предшественников $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$, тогда как атомы Ti, Zr, Hf, Nb и Fe диффундируют вдоль границы раздела металл/жидкость [68, 75]. После процесса деаллоинга образцы $\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$ состоят из различных, насыщенных Mg фаз в зависимости от используемого сплава-предшественника. Для получения пористых образцов насыщенную Mg фазу удаляли травлением в 3 молях кислоты HNO_3 (далее для краткости 3М HNO_3) в течение 5 часов, как показано на рисунке 2.5, б [80]. Химический состав всех синтезированных микропористых сплавов $\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$ контролировался методом ЭДС. Было обнаружено, что после травления в данных сплавах полностью отсутствует Mg, а содержание Cu составляет менее 1 ат. %.

Шаг 1 - Деаллоинг сплава-предшественника в жидком Mg



Шаг 2 - Травление полученных материалов в кислоте HNO_3

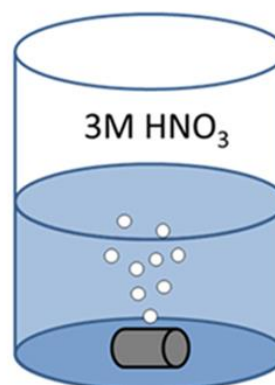


Рисунок 2.5 – Схематическая иллюстрация изготовления пористых сплавов методом деаллоинга в жидком металле: (а) деаллоинг сплава-предшественника в жидком Mg; (б) травление полученных материалов в кислоте HNO_3 [80]

Деаллоинг полученных сплавов-предшественников $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ в жидком Mg с последующим травлением привел к образованию объемных микропористых образцов $\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$ (см. таблицы 3.1, 4.1 и 5.1). Синтезированные методом деаллоинга микропористые образцы наследуют цилиндрическую форму сплавов-предшественников.

Металл-полимерные композиты (см. таблицы 4.2 и 5.1) были получены на основе пористых материалов $\text{Ti}_x(\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$, которые предварительно вакуумировали в течение 10 мин, а затем приводили в контакт с жидким полимером BPF (BER 20, Buehler, Германия, среднечисленная молекулярная масса $\leq 700 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$), смешанным в соотношении 4:1 с аминным отвердителем (ВЕН 20, Buehler) с использованием вакуумного импрегнатора Struers Citovac (Дания), см. рисунок 2.6. Детальная экспериментальная процедура описана в [69].



Рисунок 2.6 – Вакуумный импрегнатор Struers Citovac

2.3 Методы экспериментальных исследований

2.3.1. *Рентгеноструктурный анализ.* Структурное исследование сплавов-предшественников $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ и синтезированных из них микропористых образцов $\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$ проводилось методом рентгеновской дифракции по схеме Брэгга-Брентано в излучении Cu-K_α с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (Германия), см. рисунок 2.7.



Рисунок 2.7 – Рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance, оснащенный позиционно-чувствительным детектором LynxEye

Данное устройство оснащено позиционно-чувствительным детектором LynxEye, что позволяет достичь приемлемого отношения сигнал-шум в течение нескольких часов, несмотря на небольшие размеры образцов. После проведенных измерений полученные данные уточнялись при помощи программного обеспечения XPert HighScore Plus (PANalytical Ltd.) и сравнивались с известными фазами ранее исследованных титановых систем. Кроме того, для уточнения использовались кристаллографические данные, взятые из базы данных Crystallography Open.

Рентгеноструктурный фазовый анализ сплавов на основе Ti-Ni проводили на аппарате ДРОН-3М в медном излучении $Cu-K_{\alpha}$, монохроматизированном графитовым кристаллом. Выбор излучения обусловлен большой мощностью трубки с медным анодом, незначительной величиной фона при данной длине волны $\lambda = 0,15418$ нм ($1,54178$ Å), обеспечивающей возможность регистрации как мало-, так и высокоугловых структурных и сверхструктурных рефлексов. Для работы применяли режим работы аппарата 40 кВ, 30 мА.

2.3.2. *Микроструктурные исследования.* С помощью растрового электронного микроскопа (FEI Nova Nanolab 200 FIB/SEM, США), оснащенного системой рентгеновского микроанализа EDAX (Германия), были исследованы микроструктура и состав синтезированных микропористых сплавов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ (см. рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Растровый электронный микроскоп FEI Nova Nanolab 200 FIB/SEM

Исследования микропористых образцов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ с помощью РЭМ проводились тремя методами: детектированием вторичных электронов, детектированием обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Электронно-микроскопические исследования сплавов на основе Ti-Ni на просвет в режимах светлого и темного полей выполняли на просвечивающих электронных микроскопах JEM-200CX (JEOL Ltd, Япония) и CM-30 SuperTwin (FEI, Нидерланды). Для идентификации фаз применяли метод микродифракции от выбранного участка. Аттестацию их химического состава и структуру массивных образцов, изучали на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus (FEI, Нидерланды), оборудованном системой EDS. Применяли оборудование отдела электронной микроскопии ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

2.3.3. Резистометрия. Для определения температур начала и конца фазовых превращений, а также величины температурного гистерезиса в сплавах на основе Ti-Ni применяли метод резистометрии, позволяющий определять температурную зависимость электросопротивления $\rho(T)$. Данные измерения проводили потенциометрическим четырехконтактным методом по схеме двойного моста при постоянном токе в интервале температур 100–1170 К. Температуры структурных превращений были установлены по методу двух касательных, в соответствии с которым они определяются в точке их пересечения. Изучение температурной зависимости электросопротивления сплавов проводили совместно с д.ф.-м.н., г.н.с. Н.И. Коуровым в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН. Максимальная относительная погрешность, обусловленная в основном погрешностью определения геометрических размеров рабочего участка, не превышала 3 %.

2.3.4. Объем синтезированных сплавов $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ до и после процесса деаллоинга был рассчитан на основе измерений диаметра и длины стержней образцов с помощью микрометрического прибора и РЭМ. В дальнейшем такие структурные параметры как объемная доля твердой фазы, φ и

плотность, ρ , исследуемых микропористых сплавов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$, были рассчитаны на основе полученных значений объема и массы данных образцов.

2.3.5. *Метод измерения размера (средней толщины) лигаментов.* С помощью программного обеспечения ImageJ проводилась выборка из 50 минимальных значений толщин лигаментов образцов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ и затем усреднялась с квадратичным отклонением.

2.3.6. *Механические испытания.* Синтезированные микропористые сплавы $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ и металл-полимерные композиты на основе $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ подвергались испытаниям на сжатие при комнатной температуре 293 К с применением инженерной скорости деформации 10^{-4} с^{-1} . Для этого использовалась универсальная испытательная машина Zwick-Roell Z010 TN (Германия), см. рисунок 2.9.

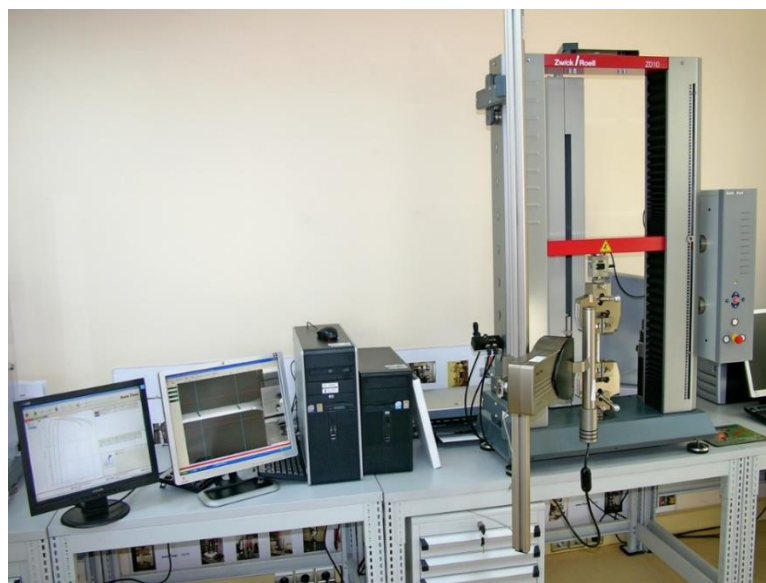


Рисунок 2.9 – Универсальная испытательная машина Zwick-Roell Z010 TN

Образцы, использованные для компрессионных испытаний, имели цилиндрическую форму со следующими параметрами: диаметр 1 мм и длина 1,7 мм. Эксперименты проводились с использованием стандарта ASTM E9-89a (2000) «Стандартные методы испытания на сжатие металлических материалов при комнатной температуре». Деформация полученных образцов была рассчитана по

относительному смещению нагруженных поверхностей, измеренному лазерным экстензометром laserXtens (Zwick, Германия).

Механические свойства сплавов на основе Ti-Ni определяли в условиях растяжения при комнатной температуре на универсальной электромеханической испытательной машине Instron 5982 (Великобритания) по стандартным методикам по диаграмме растяжения с различными скоростями деформации ($3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Механические свойства измеряли на плоских микрообразцах сечением $1 \times 2,5$ мм и расчетной длиной 3 мм. Образцы вырезали на электроискровом станке, подвергали шлифовке и электролитической полировке. Испытывали не менее трех образцов на точку, ошибка измерений не превышала 5–10 %.

2.3.7. Анализ цитосовместимости. Периваскулярные клетки пуповины человека (далее для краткости HUCPV) были получены с одобрения местного этического комитета (Ethik-Kommission der Ärztekammer Hamburg, Гамбург, Германия) в соответствии с протоколами от Саругазера и др. [104]. Для использования полученных образцов HUCPV в настоящих исследованиях было получено письменное информированное согласие от донора. Пуповина была разрезана на кусочки около 5 см. Затем сосуды были изолированы и соединены вместе, что привело к образованию сосудистой петли. После этого они были помещены в колбу для культивирования клеток T-175 и их культивировали в течение 10 дней в α -минимальной поддерживающей среде (α -MEM; Fisher Scientific GmbH, Шверте, Германия) и 15 % фетальной бычьей сыворотке (FBS; Biological industries - NeoFroxx, Айнхаузен, Германия) и 1 % антибиотиков. После перерастания клеток из тканей, среду изменяли каждые 2–3 дня.

Для каждого анализа образцы (предварительно очищенные и стерилизованные в 70 % этаноле в течение 20 мин в ультразвуковой ванне) помещали в 12-луночную пластинку, предварительно покрытую агарозой. В качестве эталонного образца использовались зеркально отполированные образцы Ti-6Al-4V в форме диска диаметром 10 мм, вырезанные из круглого стержня (F.W. Nempel Legierungsmetall GmbH & Co.KG, Оберхаузен, Германия), отполированные стандартными методами, за которыми следует окончательная

ручная полировка с помощью суспензии оксидной полировки (OPS; Struers GmbH, Ганновер-Гарбзен, Германия). Плоские пористые образцы Ti_xZr_{100-x} размером $1 \times 5 \times 5$ мм для анализа цитосовместимости были получены с помощью метода деаллоинга при 1000 К и 10 мин. Для того, чтобы обеспечить раннюю адгезию клеток к каждому образцу добавляли 5000 клеток в 6 мкл и инкубировали в течение 30 минут. После чего к каждой лунке добавляли 3 мл свежей среды и затем клетки культивировали в течение 5 дней с изменением среды между ними.

Качественный анализ цитосовместимости материала *in vitro* проводили с использованием анализа LIVE/DEAD (Life technologies, Дармштадт, Германия). После культивирования клеток HUCPV в течение 5 дней окрашивающий раствор получали добавлением 4 мкл Кальцеина АМ (LIVE – зеленый) и 10 мкл Этадиума гомодимера-1 (DEAD – красный) к 10 мл натрий-фосфатному буферному раствору (далее PBS). Образцы сначала промывали раствором PBS для удаления неадгезивных клеток с последующим погружением каждого образца в 1,5 мл окрашивающего раствора и инкубацией их в условиях культивирования клеток. Затем окрашивающий раствор заменяли свежей средой α -MEM и образцы наблюдали с помощью флуоресцентного микроскопа (Nikon GmbH, Дюссельдорф Германия).

3 Микроструктура и механические свойства пористых сплавов на основе системы Ti-Zr

Соответствие значений жесткости между материалами имплантата и кости является критически важным для избежания эффекта «экранирования напряжения» и обеспечения быстрого восстановления поврежденных костных тканей. В настоящей главе применяется метод деаллоинга для создания прочных низко модульных пористых биоматериалов. Значительным превосходством данного метода является большая гибкость в выборе химического состава желаемого пористого биоматериала, а также уникальная и оптимизируемая микроструктура. Для демонстрации универсальности метода была синтезирована целая серия микропористых материалов Ti_xZr_{100-x} из сплавов-предшественников $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$, обладающих различным химическим составом и микроструктурными характеристиками. Помимо этого, в работе детально описывается влияние параметров деаллоинга, а также химического состава сплавов $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ на микроструктуру и механические свойства материалов на основе системы Ti_xZr_{100-x} . В частности, было обнаружено, что микропористые материалы Ti_xZr_{100-x} обладают низкой и точно регулируемой жесткостью в диапазоне значений от 3,2 до 15,1 ГПа и высокой прочностью, достигающей 480 МПа. Кроме того, предварительные биологические тесты полученных материалов Ti_xZr_{100-x} демонстрируют их высокую цитосовместимость.

Следует отметить, что в целом метод деаллоинга обеспечивает широкие возможности для изготовления и других новых биоматериалов с гибко настраиваемой структурой и функциональностью. Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в [123].

3.1 Микроструктура и фазовый состав сплавов

Пористые материалы Ti_xZr_{100-x} были получены из сплавов-предшественников $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ с помощью метода деаллоинга в жидком Mg и их последующего травления в HNO_3 (см. Главу 2 – Материалы и методы экспериментальных исследований). Данные сплавы состоят из гомогенно распределенных элементов Ti и Zr, что было определено с помощью ЭДС (рисунок 3.1, а). Кроме того, были обнаружены следы Cu, содержание которой в материалах составляет менее 1 ат. %. Рентгеноструктурный анализ пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} показывает, что эти материалы являются однофазными и состоят из ГПУ фазы α -TiZr, как показано на примере пористого сплава TiZr@49об.% (рисунок 3.1, б).

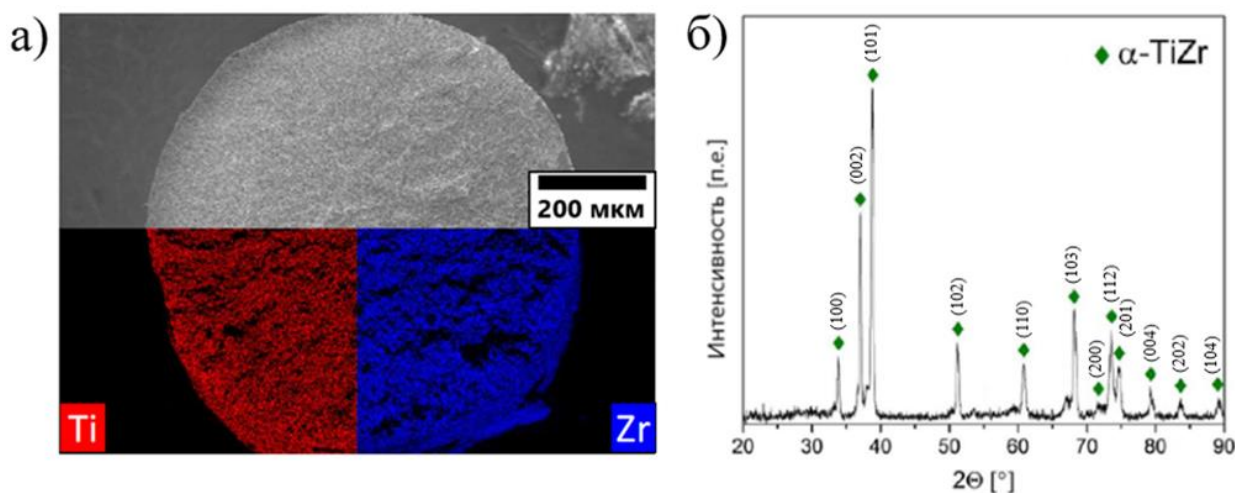


Рисунок 3.1 – (а) элементный состав и (б) рентгенограмма пористого сплава TiZr@49об.%. Рентгенограмма и элементный состав являются репрезентативными для всех полученных пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} (TiZr@49об.%, TiZr@63об.%, TiZr@68об.%, TiZr@79об.%, $Ti_{25}Zr_{75}$ @58об.% и $Ti_{75}Zr_{25}$ @70об.%). Примечание: часть названий образцов перед «@» указывает состав сплава в ат. %, а часть после «@» обозначает твердую фракцию образца в об. %

Анализ поверхности полученных сплавов Ti_xZr_{100-x} , выполненный с помощью РЭМ, выявил у них открытую сквозную пористую структуру.

Соответствующие РЭМ-микрофотографии показаны на рисунках 3.2–3.4. В частности, рисунок 3.2 отражает влияние параметров процесса деаллоинга – времени и температуры – на размер лигаментов пористых материалов Ti_xZr_{100-x} на примере образца $TiZr@49об.%$, полученного из сплава-предшественника $Ti_{15}Zr_{15}Cu_{70}$.

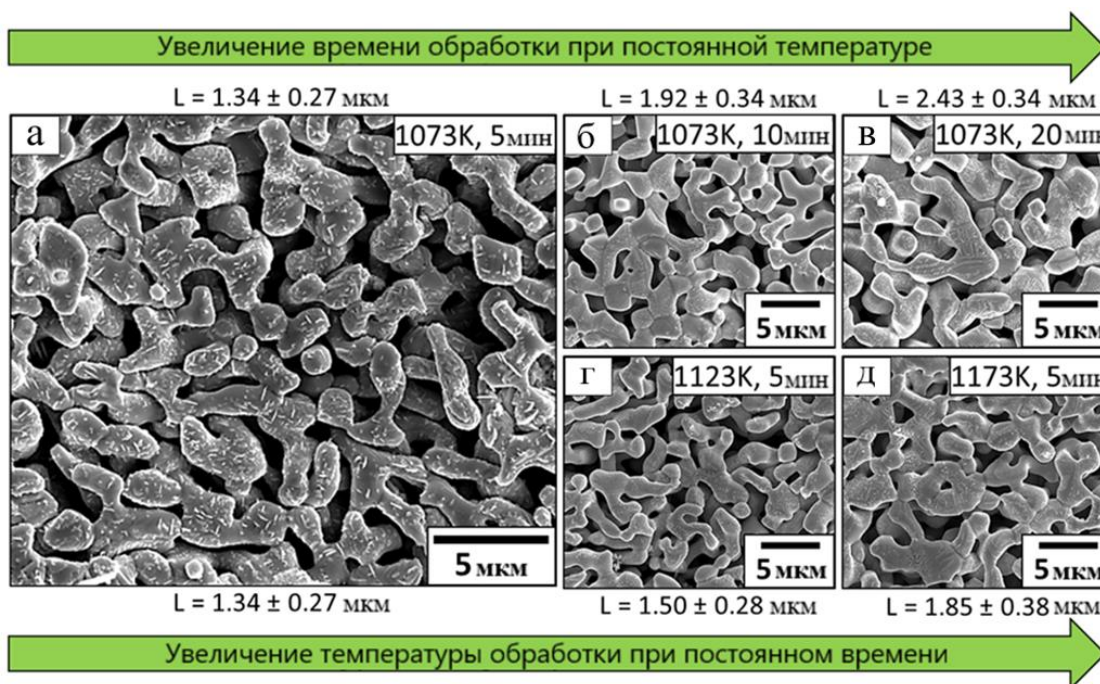


Рисунок 3.2 – РЭМ-микрофотографии пористого сплава $TiZr@49об.%$, полученного методом деаллоинга в жидком Mg при различных параметрах обработки, из сплава-предшественника $Ti_{15}Zr_{15}Cu_{70}$: (а) при 1073 К и 5 мин; (б) при 1073 К и 10 мин; (в) при 1073 К и 20 мин; (г) при 1123 К и 5 мин; (д) при 1173 К и 5 мин. Примечание: L обозначает размер (толщину) лигаментов

Согласно рисунку 3.2 (а), наименьший размер лигаментов (около $1,34 \pm 0,27$ мкм) соответствует следующим параметрам деаллоинга: 1073 К и 5 мин. Увеличение времени обработки при неизменной температуре (1073 К) приводит к увеличению размера лигаментов (рисунок 3.2, б и в). Например, лигаменты размером $1,92 \pm 0,34$ и $2,43 \pm 0,34$ мкм могут быть получены с помощью деаллоинга сплава-предшественника $Ti_{15}Zr_{15}Cu_{70}$ при температуре 1073 К в течение 10 и 20 мин, соответственно. Схожая тенденция наблюдается при

увеличении температуры деаллоинга и постоянном времени. В частности, размер лигаментов пористого сплава $\text{TiZr}@49\text{об.}\%$, полученного после 5 мин деаллоинга, составляет $1,50 \pm 0,28$ и $1,85 \pm 0,38$ мкм при температурах 1123 и 1173 К, соответственно. Таким образом, данный набор полученных микроструктур является очевидным свидетельством возможности модификации микроструктуры одного и того же исходного сплава с помощью метода деаллоинга.

Вторым примером возможности модификации микроструктуры является изменение химического состава сплавов-предшественников, а именно содержания Cu в сплавах $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$. Рисунок 3.3 отражает влияние состава сплавов-предшественников $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ на микроструктуру пористых материалов $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$.

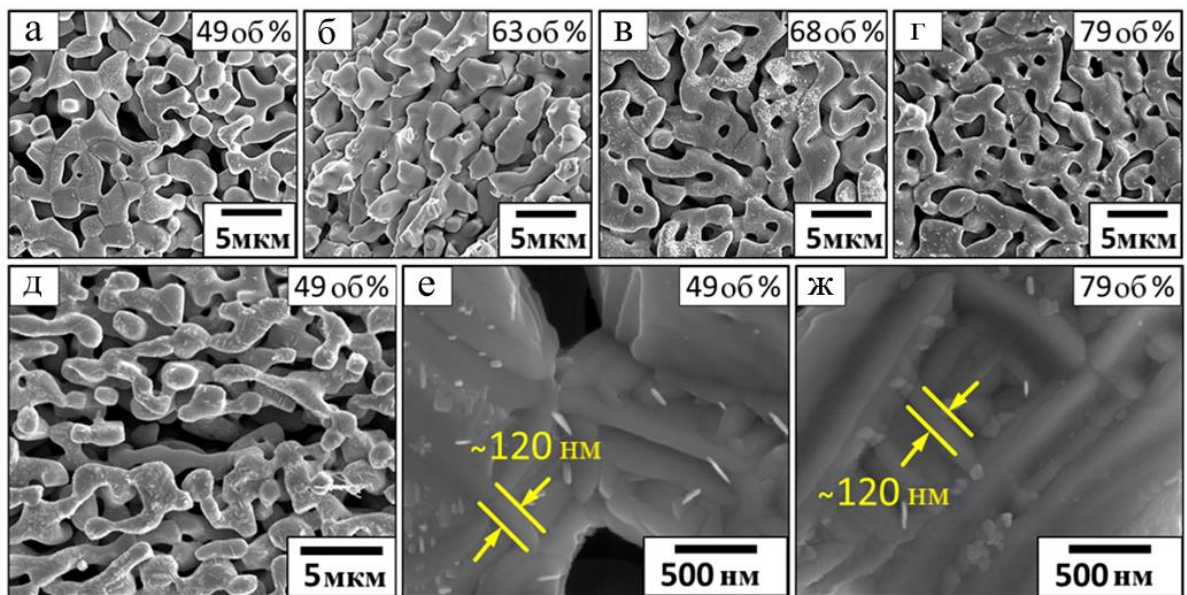


Рисунок 3.3 – РЭМ-микрофотографии пористых сплавов $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$, изготовленных из разных сплавов-предшественников $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$, но при одних и тех же параметрах деаллоинга – при 1023 К в течение 10 мин: (а) образец $\text{TiZr}@49\text{об.}\%$, изготовленный из $\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{15}\text{Cu}_{70}$; (б) образец $\text{TiZr}@63\text{об.}\%$, изготовленный из $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{60}$; (в) образец $\text{TiZr}@68\text{об.}\%$, изготовленный из $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Cu}_{50}$; (г) образец $\text{TiZr}@79\text{об.}\%$, изготовленный из $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{30}\text{Cu}_{40}$ (д) дефект в виде трещины в образце $\text{TiZr}@49\text{об.}\%$ и (е, ж) детальная микроструктура отдельных лигаментов образцов

TiZr@49об% и TiZr@79об%, соответственно, указывающая на ультрадисперсную пластинчатую структуру

Пористые материалы Ti_xZr_{100-x} , показанные на рисунке 3.3, были изготовлены из разных сплавов-предшественников $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$, но при одних и тех же параметрах деаллоинга, а именно, при температуре 1023 К в течение 10 мин. Таким образом, разница в размерах лигаментов между образцами незначительная. Однако, оценка плотности полученных пористых материалов Ti_xZr_{100-x} выявила значительную разницу в значениях доли твердой фазы между образцами (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Структурные параметры пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} , где ϕ – объемная доля твердой фазы и пористости Ti_xZr_{100-x} , $\Delta V/V$ – относительная объемная усадка после деаллоинга, ρ – массовая плотность

Сплав- предшественник [ат. %]	Пористый сплав	$\phi_{\text{твердой фазы}}$ [об. %]	$\phi_{\text{пористости}}$ [об. %]	$\Delta V/V$ [об. %]	ρ [г·см ⁻³]
$Ti_{15}Zr_{15}Cu_{70}$	TiZr@49об%	49 ± 5	51 ± 5	15 ± 3	$2,8 \pm 0,1$
$Ti_{20}Zr_{20}Cu_{60}$	TiZr@63об%	63 ± 5	37 ± 5	16 ± 3	$3,6 \pm 0,1$
$Ti_{25}Zr_{25}Cu_{50}$	TiZr@68об%	68 ± 5	32 ± 5	8 ± 3	$3,8 \pm 0,1$
$Ti_{30}Zr_{30}Cu_{40}$	TiZr@79об%	79 ± 5	21 ± 5	10 ± 2	$4,5 \pm 0,2$
$Ti_{10}Zr_{30}Cu_{60}$	$Ti_{25}Zr_{75}@58об%$	58 ± 5	42 ± 5	17 ± 3	$4,1 \pm 0,2$
$Ti_{30}Zr_{10}Cu_{60}$	$Ti_{75}Zr_{25}@70об%$	70 ± 5	30 ± 5	7 ± 3	$3,1 \pm 0,1$

Более высокая концентрация Cu в сплавах-предшественниках приводит к более низкому значению объемной доли твердой фазы в пористых образцах Ti_xZr_{100-x} . Это объясняется тем, что процесс деаллоинга включает в себя селективное растворение Cu в жидком Mg и чем выше содержание Cu, тем выше

полученная объемная доля пористости. Другим фактором, влияющим на объемную долю твердой фазы в пористых сплавах Ti_xZr_{100-x} , является усадка образцов при деаллоинге. Значения усадки варьируются от 7 до 17 об. % в зависимости от состава сплава-предшественника $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$. Более высокая концентрация Cu в сплавах-предшественниках приводит к большей усадке в процессе деаллоинга (таблица 3.1). Например, процесс деаллоинга в сплавах-предшественниках $Ti_{15}Zr_{15}Cu_{70}$ и $Ti_{25}Zr_{25}Cu_{50}$ приводит к значениям усадки 15 и 8 об. %, соответственно. Таким образом, контроль концентрации Cu в сплавах-предшественниках $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ является эффективным способом для создания пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} с требуемой объемной долей пористости.

Прежде чем приступить к третьему методу микроструктурной оптимизации пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} , необходимо отметить некоторые интересные микроструктурные особенности, представленные на рисунке 3.3. Во-первых, на поверхности образца $TiZr@49об\%$ были обнаружены большие вытянутые поры и трещиноподобные дефекты (рисунок 3.3, д), что и в нанопористом Au [105]. Другой микроструктурной особенностью пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} является ультрадисперсная пластинчатая микроструктура отдельных лигаментов. Данная пластинчатая микроструктура характерна для титановых сплавов [37, 42]. Как правило, такие мелкодисперсные пластины формируются при очень быстром охлаждении из области β -фазы титановых сплавов. ОЦК структура β -фазы приводит к 12 вариантам ориентации этих пластин, но не все 12 возможных вариантов являются статистически возможными. Вместо этого, благодаря минимизации упругих деформаций доминируют только два или три варианта, которые практически перпендикулярны друг другу [35] в имеющемся объеме β -фазы. Согласно рисунку 3.3 (е, ж), толщина пластин составляет около 120 нм. Представленный пример показывает возможность оптимизации микроструктуры пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} , а именно размера этих пластин путем термообработки пористых сплавов после процесса деаллоинга.

На рисунках 3.3 (б) и 3.4 представлены микроструктуры нескольких пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} , изготовленных из сплавов-предшественников

$(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ с одинаковой концентрацией Cu (60 ат. %) и одинаковыми параметрами процесса деаллоинга (1023 К и 10 мин.).

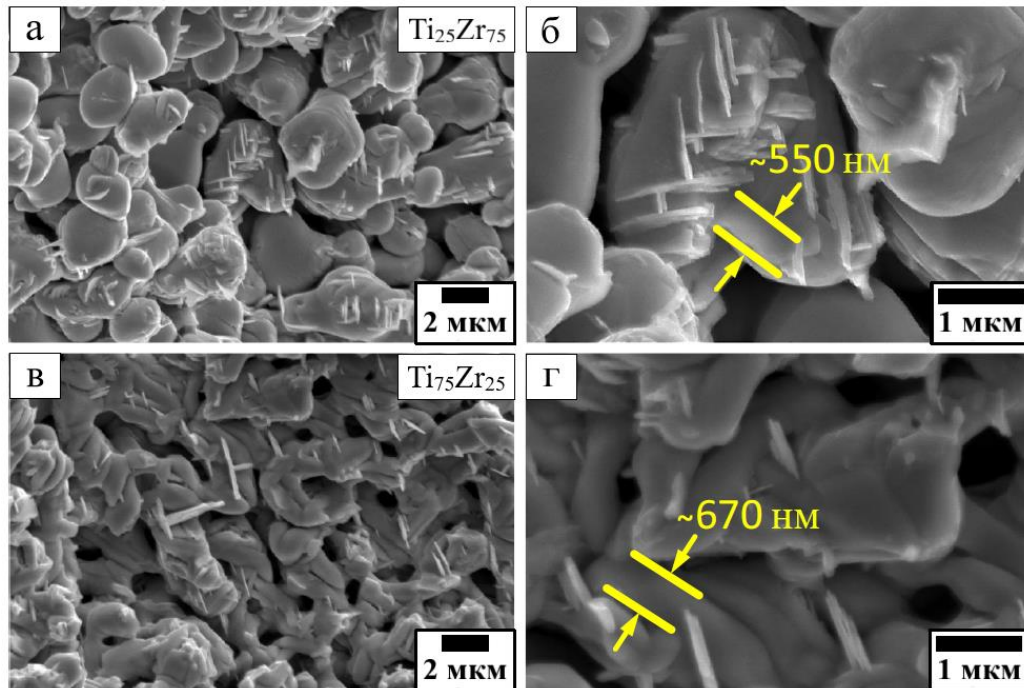


Рисунок 3.4 – РЭМ-микрофотографии пористых сплавов $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$, изготовленных из сплавов-предшественников $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ с одинаковой концентрацией Cu (60 ат. %) и одинаковыми параметрами процесса деаллоинга (1023 К и 10 мин):

(а, б) образец $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{75}@58\text{об}\%$, изготовленный из сплава-предшественника $\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{30}\text{Cu}_{60}$ и (в, г) образец $\text{Ti}_{75}\text{Zr}_{25}@70\text{об}\%$, изготовленный из сплава-предшественника $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{60}$. Примечание: композиции даны в ат. %

Увеличение содержания Zr приводит к более высокому значению усадки после деаллоинга и меньшему значению объемной доли твердой фазы в полученных пористых образцах $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$ (таблица 3.1). РЭМ-анализ показывает, что образцы $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{75}@58\text{об}\%$ и $\text{Ti}_{75}\text{Zr}_{25}@70\text{об}\%$ состоят из пластинчатых структур, что также наблюдалось и для образцов эквиатомного состава TiZr. Однако, пластины двойников неэквиатомных сплавов $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{75}@58\text{об}\%$ и $\text{Ti}_{75}\text{Zr}_{25}@70\text{об}\%$ (~550 и 670 нм, соответственно) являются более крупными по сравнению с эквиатомными TiZr (~120 нм). Таким образом, оптимизация химического состава сплавов-предшественников, а именно соотношения между Ti

и Zr, позволяет контролировать микроструктуру сплавов Ti_xZr_{100-x} . В свою очередь, микроструктура и химический состав исследованных пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} существенно влияют на их механические свойства, описанные ниже.

3.2 Механические свойства сплавов

Безусловным преимуществом пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} , полученных методом деаллоинга, по сравнению с их непористыми аналогами с точки зрения применения их в качестве имплантатов является то, что данные пористые сплавы обладают очень низкими значениями модуля Юнга. Значение модуля Юнга исследованных пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} можно оптимизировать в диапазоне от 3,2 до 15,1 ГПа за счет контроля твердой фракции, ϕ (рисунок 3.5, таблица 3.2).

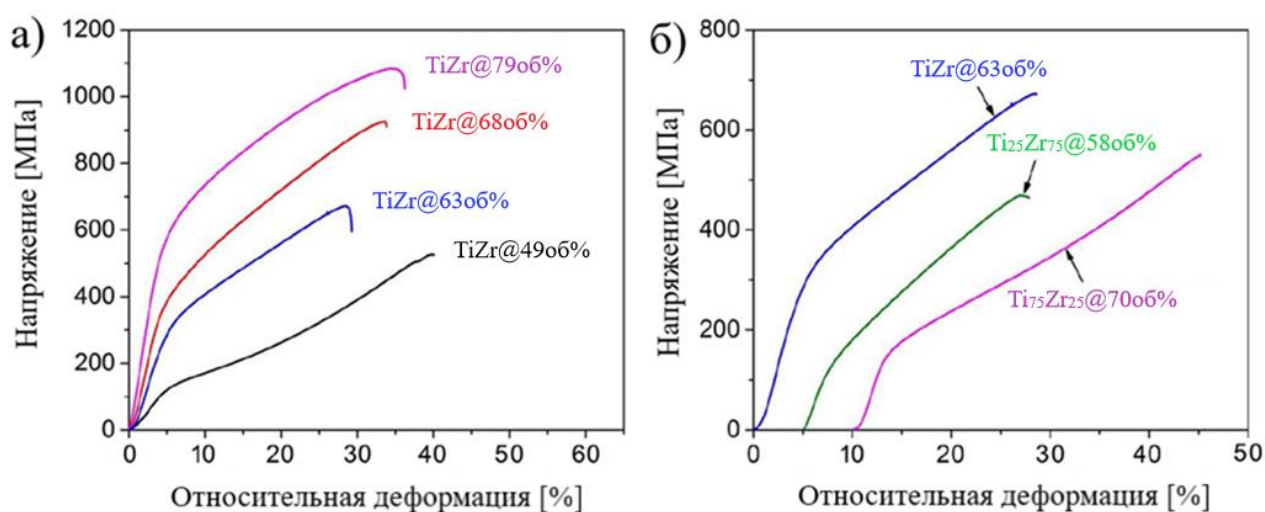


Рисунок 3.5 – Механические свойства пористых образцов Ti_xZr_{100-x} при испытаниях на сжатие (инженерные кривые в координатах « σ , напряжение - ϵ , деформация»): (а) влияние твердой фракции на механические свойства пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} ; (б) влияние химического состава на механические свойства сплавов Ti_xZr_{100-x} , а именно, $Ti_{25}Zr_{75}58ob\%$ и $Ti_{75}Zr_{25}70ob\%$ (ат. %), изготовленных из сплавов-предшественников $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$, содержащих 60 ат. % Cu

Таблица 3.2 – Механические свойства пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} , где E – модуль Юнга, $\sigma_{0.2}$ – условный предел текучести

Сплав-предшественник [ат. %]	Пористый сплав	E [ГПа]	$\sigma_{0.2}$ [МПа]
$Ti_{15}Zr_{15}Cu_{70}$	TiZr@49об%	$3,2 \pm 0,2$	110 ± 10
$Ti_{20}Zr_{20}Cu_{60}$	TiZr@63об%	$7,3 \pm 0,4$	259 ± 25
$Ti_{25}Zr_{25}Cu_{50}$	TiZr@68об%	$10,4 \pm 2$	321 ± 35
$Ti_{30}Zr_{30}Cu_{40}$	TiZr@79об%	$15,1 \pm 3$	480 ± 35
$Ti_{10}Zr_{30}Cu_{60}$	$Ti_{25}Zr_{75}$ @58об%	$5,5 \pm 0,5$	117 ± 10
$Ti_{30}Zr_{10}Cu_{60}$	$Ti_{75}Zr_{25}$ @70об%	$6,2 \pm 0,7$	136 ± 10

Более высокое значение модуля Юнга соответствует более высокому значению твердой фракции. В свою очередь, низкие значения модуля Юнга сопровождаются достаточно высокими значениями предела текучести, $\sigma_{0.2}$. Значения $\sigma_{0.2}$ полученных образцов Ti_xZr_{100-x} находятся в диапазоне 110–480 МПа (таблица 3.2, рисунок 3.5, а), что выгодно выделяет данные материалы среди других пористых металлов и сплавов. Согласно рисунку 3.5 (а), условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} можно оптимизировать с помощью контроля твердой фракции, поскольку значение $\sigma_{0.2}$ значительно зависит от последней. В частности, значения $\sigma_{0.2}$ пористых материалов Ti_xZr_{100-x} составляют около 321 и 480 МПа для образцов со значениями ϕ , равными 68 и 79 об. %, соответственно.

Помимо соответствующих параметров прочности и жесткости, материалы для имплантатов должны обладать достаточной деформируемостью. Испытания на сжатие показывают, что исследованные пористые материалы Ti_xZr_{100-x} пластически деформируемы, а значения их деформации варьируются в диапазоне 20–40 % (рисунок 3.5). Данная пластическая деформация пористых образцов Ti_xZr_{100-x} сопровождается выраженным деформационным упрочнением, что частично связано с уплотнением структуры пористых сплавов. Процесс

уплотнения включает в себя уменьшение межлигаментного пространства и ориентирование лигаментов перпендикулярно к направлению нагрузки, как показано на рисунке 3.6, а.

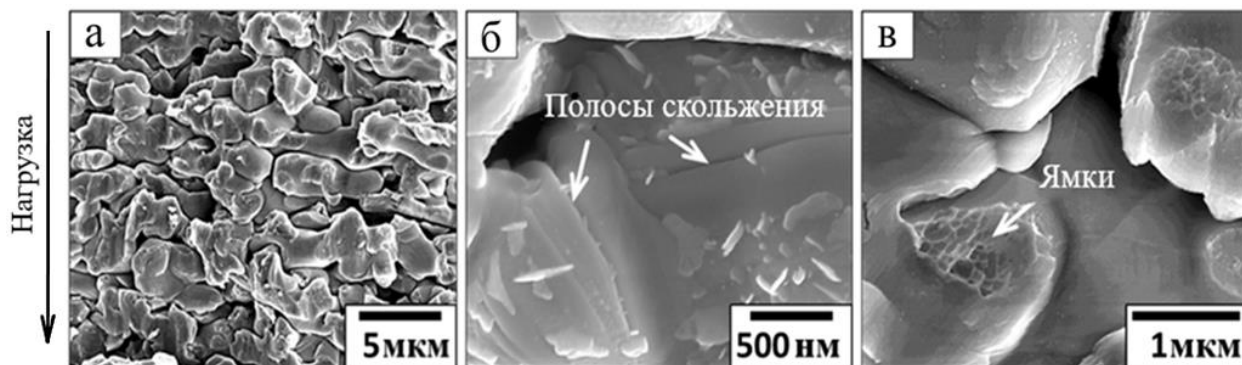


Рисунок 3.6 – РЭМ-микрофотографии деформированных пористых образцов Ti_xZr_{100-x} после разрушения: (а) уплотнение и выравнивание лигаментов перпендикулярно направлению нагрузки в сплаве $TiZr@68ob\%$ (направление нагрузки вертикальное); (б) полосы скольжения на поверхности отдельных лигаментов в сплаве $TiZr@49ob\%$ и (в) ямочки на поверхности разлома отдельных лигаментов в сплаве $TiZr@68ob\%$

РЭМ-анализ деформированных образцов Ti_xZr_{100-x} также выявил наличие локальной пластической деформации (см. рисунок 3.6, б) в виде многочисленных полос скольжения на поверхности лигаментов. Эти полосы скольжения являются результатом движения дислокаций вследствие пластической деформации. Кроме того, анализ поверхности деформированных пористых образцов выявил наличие ямочек размером менее 100 нм на поверхности разлома отдельных лигаментов (рисунок 3.6, в). По всей видимости, при сжатии образцов некоторые лигаменты подверглись изгибающей нагрузке.

3.3 Анализ цитосовместимости сплавов

Для обеспечения исходной цитосовместимости пористых образцов Ti_xZr_{100-x} (на примере сплава $TiZr@49ob\%$), изготовленных методом деаллоинга в жидком

Mg, окрашивание LIVE(зеленый)/DEAD(красный) проводилось через 5 дней после культивирования клеток HUCPV. Поскольку сплав Ti-6Al-4V широко используется для биомедицинского применения, он был выбран в качестве контрольного материала для сравнения, чтобы иметь возможность интерпретировать результаты.

На рисунке 3.7 представлены флуоресцентные изображения клеток HUCPV, культивированных на полученном пористом сплаве TiZr@49об% и контрольном полированном сплаве Ti-6Al-4V.

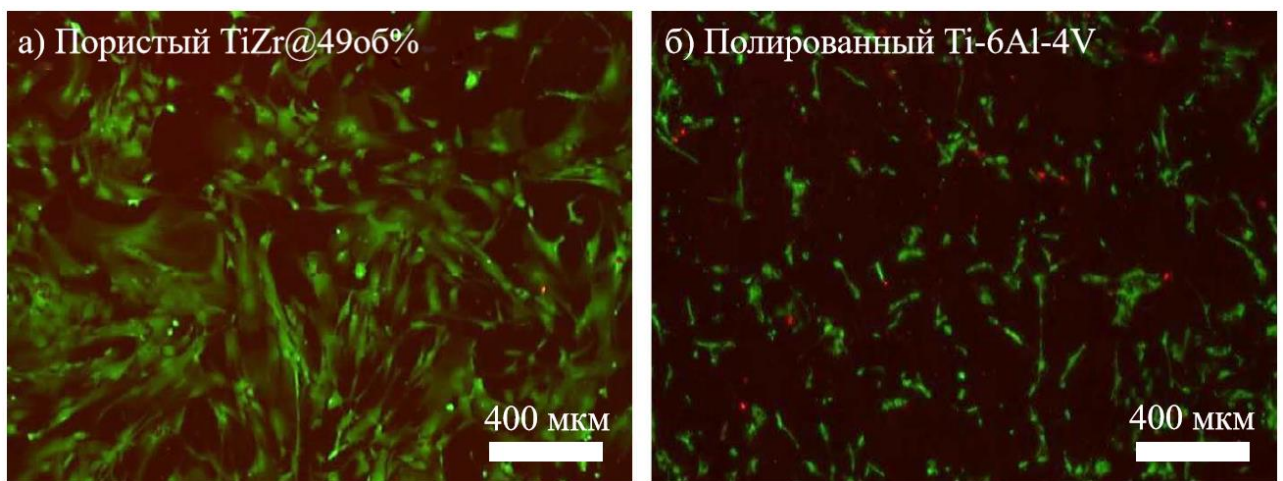


Рисунок 3.7 – Флуоресцентные изображения клеток HUCPV, культивированных на (а) полученном пористом сплаве TiZr@49об% и (б) контрольном полированном сплаве Ti-6Al-4V. Флуоресцентное окрашивание LIVE (зеленый)/DEAD (красный) проводили после 5 дней культивирования клеток

Небольшое количество красных клеток было обнаружено на каждом образце (возможно, меньше на пористом сплаве TiZr@49об%). Более того, по сравнению с полированной поверхностью материала Ti-6Al-4V, на шероховатых поверхностях пористого материала TiZr@49об% обнаружены более жизнеспособные клетки с хорошей пролиферацией. Реакция различных клеток может быть обусловлена разной шероховатостью поверхности и различным химическим составом исследуемых материалов. Шероховатая поверхность пористых материалов Ti_xZr_{100-x} более благоприятна для адгезии и роста клеток по

сравнению с полированной и может стимулировать высокую остеоинтеграцию, что является весьма полезным свойством с точки зрения их возможного применения в качестве имплантатов.

3.4 Обсуждение результатов

Микроструктура. Пористые сплавы Ti_xZr_{100-x} были синтезированы из сплавов-предшественников $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ с концентрацией Cu, варьирующейся в диапазоне от 40 до 70 ат. %. Как и в случае электрохимического деаллоинга, существует критическая композиция сплава (далее предел деаллоинга), необходимая для полного завершения процесса деаллоинга образца в жидком металле [72]. В настоящем исследовании мы подробно не изучали предел деаллоинга. Данный параметр деаллоинга является критическим, поскольку различная концентрация Cu в сплавах-предшественниках $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ приводит к различной доле твердой фазы в пористых сплавах Ti_xZr_{100-x} . В свою очередь пористые сплавы Ti_xZr_{100-x} с более высокой долей твердой фазы обладают более высокими прочностными характеристиками. Однако процесс деаллоинга сплава-предшественника $Ti_{30}Zr_{30}Cu_{40}$ с составом, близким к критическому, полностью завершился при температуре 1223 К. При более высоких температурах процесс деаллоинга оставался незавершенным. По всей видимости это связано с процессом укрупнения лигаментов, происходящим при более высоких температурах деаллоинга (более 1223 К) и, следовательно, препятствующим диффузии Mg в сплав-предшественник. Схожее значение предела деаллоинга для сплава Ti-Ta в Cu (около 40 ат. %) было опубликовано в [72], где авторы установили очень низкое значение предела деаллоинга в жидком металле по сравнению с электрохимическим. Результаты настоящей работы подтверждают эти наблюдения. Однако, систематические исследования предела деаллоинга в различных системах необходимы для глубокого понимания контроля процесса деаллоинга.

Контроль конечного размера лигаментов пористых металлов, полученных методом деаллоинга, необходим для оптимизации как структурных, так и функциональных свойств этих материалов. Например, уменьшение размера лигаментов электрохимически изготовленных нанопористых металлов, таких как нанопористое золото, приводит к значительно более высоким значениям прочности [106]. Для демонстрации возможностей регулировки размера лигаментов были синтезированы несколько пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} . Было установлено, что размер лигаментов полученных сплавов Ti_xZr_{100-x} может быть отрегулирован в диапазоне от одного до нескольких микрометров путем оптимизации параметров (времени и температуры) процесса деаллоинга, а также химического состава сплавов-предшественников. Поскольку процесс деаллоинга в жидком металле зависит от скорости диффузии, то существует зависимость между толщиной образца и конечным размером лигаментов, как показано в [71, 73]. С одной стороны, высокие температуры процесса деаллоинга приводят к значительному укрупнению лигаментов. С другой стороны, снижение температуры деаллоинга приводит к увеличению времени обработки. Интересно также, что размер лигаментов зависит от химического состава сплава-предшественника, как в случае со сплавами $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$, имеющих различные концентрации Ti и Zr. Сравнение микроструктуры пористых материалов, полученных из сплавов-предшественников $Ti_{15}Zr_{15}Cu_{70}$ и $Ti_{30}Cu_{70}$ [69] методом деаллоинга, подтверждает это утверждение. Это обеспечивает дополнительные возможности для контроля размера лигаментов путем оптимизации химического состава сплава-предшественника.

С точки зрения механических свойств, размер лигаментов, объемная доля твердой фазы и химический состав пористых материалов значительно влияют на их прочность и жесткость. Данные закономерности детально обсуждаются в следующем разделе «Механическое поведение».

Механическое поведение. Ранее полученные пористые сплавы с помощью деаллоинга в жидком металле демонстрируют недостаточные прочностные характеристики для применения их в качестве ортопедических имплантатов. Так

например, максимально достигнутое значение $\sigma_{0,2}$ для пористого Ti составляет около 72 МПа [69]. Однако же требуемые значения $\sigma_{0,2}$ для применения должны быть в несколько раз выше значений $\sigma_{0,2}$ для кортикальной кости (50–150 МПа) [107]. Это необходимо для того, чтобы избежать повреждения имплантата и/или кости во время процесса заживления. Основной причиной изготовления пористых сплавов на основе Ti_xZr_{100-x} методом деаллоинга является стремление улучшить прочностные характеристики существующих пористых материалов. В настоящей работе были применены два подхода для оптимизации механических свойств пористых материалов, а именно: оптимизация объемной доли пористости и химического состава твердой фазы.

Влияние различных значений объемной доли твердой фазы на механические свойства пористых материалов, полученных методом деаллоинга, было показано для пористого Ti [69]. Аналогичная тенденция, а именно более высокое значение прочности настоящих пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} при увеличении значения объемной доли твердой фазы, установлена и в настоящей работе. Как правило, величина жесткости пористых металлов, полученных методом деаллоинга, зависит от взаимосвязанности лигаментов [108, 109]. В свою очередь, величина жесткости зависит от химического состава сплава-предшественника [72] и возрастает по мере приближения состава к пределу деаллоинга. Исходя из этого, возрастающая жесткость, сопровождающаяся увеличением объемной доли твердой фазы (рисунок 3.5, а), вероятно, связана с увеличением взаимосвязанности лигаментов. Однако, значения жесткости пористых материалов Ti_xZr_{100-x} , достигающие примерно 15 ГПа, являются очень низкими и сопоставимы со значениями жесткости кортикальной кости (4–30 ГПа). Низкие значения жесткости исследованных пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} обусловлены их уникальной микроструктурой, унаследованной от процесса деаллоинга [69]. Данный вывод можно сделать исходя из того, что пористые металлы, полученные методом спекания, демонстрируют более высокие значения жесткости по сравнению с металлами, полученными методом деаллоинга, при одинаковом значении пористости [110, 111].

Взаимосвязанность лигаментов также влияет на прочность полученных пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} . Однако наиболее впечатляющим результатом является значительное улучшение прочностных характеристик пористого материала Ti_xZr_{100-x} по сравнению с пористым Ti [69, 70]. Сравнение значений $\sigma_{0,2}$ сплава TiZr@63об% (259 МПа) с пористым Ti (72 МПа) [69] при одинаковых значениях $\Phi_{\text{твердой фазы}}$ указывает на более чем трехкратное повышение прочности. Основной причиной повышения прочности является эффект твердорастворного упрочнения. Известно, что эквиатомный TiZr сплав примерно в 2,5 раза прочнее, чем чистый Ti [42, 112]. Однако в соответствии с соотношением Холла-Петча, более крупный размер лигаментов сплава TiZr@63об% по сравнению с пористым Ti должен приводить к меньшему повышению прочности. Предполагается, что второй значительный механизм упрочнения сплавов Ti_xZr_{100-x} заключается в ультрамелкодисперсной микроструктуре отдельных лигаментов, как показано на рисунке 3.3, е и ж. Эти данные свидетельствуют о возможности улучшения механических свойств пористых сплавов путем измельчения микроструктуры лигаментов, а также с помощью твердорастворного упрочнения, в отличие от титана.

Для изучения влияния химического состава на механическое поведение пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} был изготовлен набор образцов, показанных на рисунке 3.5, б. Следует отметить, что получение пористых материалов Ti_xZr_{100-x} , имеющих одинаковую объемную долю твердой фазы, из сплавов-предшественников $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ с одинаковым содержанием Cu оказалось невозможным. Химический состав сплавов-предшественников влияет на объемную долю твердой фазы получаемых пористых сплавов, например, посредством изменения значений объемной усадки (таблица 3.1).

Наибольшее значение $\sigma_{0,2}$ было достигнуто для эквиатомного сплава TiZr@79об% (480 МПа). Сравнение значений $\sigma_{0,2}$ между сплавами TiZr@68об% (321 МПа) и $Ti_{75}Zr_{25}$ @70об% (136 МПа) с близкой объемной долей твердой фазы и, следовательно, близкой пористостью, позволяет сделать вывод о том, что твердорастворное упрочнение в эквиатомном сплаве значительно доминирует

(значение $\sigma_{0,2}$ почти в 2,4 раза больше для TiZr@68об%) над влиянием объемной доли твердой фазы в контексте упрочнения данных пористых материалов.

Перспективы применения. Пористые сплавы Ti_xZr_{100-x} , полученные методом деаллоинга в жидком металле, и композиты на их основе представляют собой относительно новый класс конструкционных материалов [69]. Данные материалы обладают уникальной комбинацией механических свойств и демонстрируют отклонение от масштабного соотношения между прочностью и жесткостью, характерного для большинства материалов. В частности, значения условного предела текучести и модуля Юнга исследованных пористых материалов Ti_xZr_{100-x} охватывают значительную площадь «пустого пространства» на диаграмме Эшби [15] в области высокой прочности и низкой жесткости (рисунок 3.8).

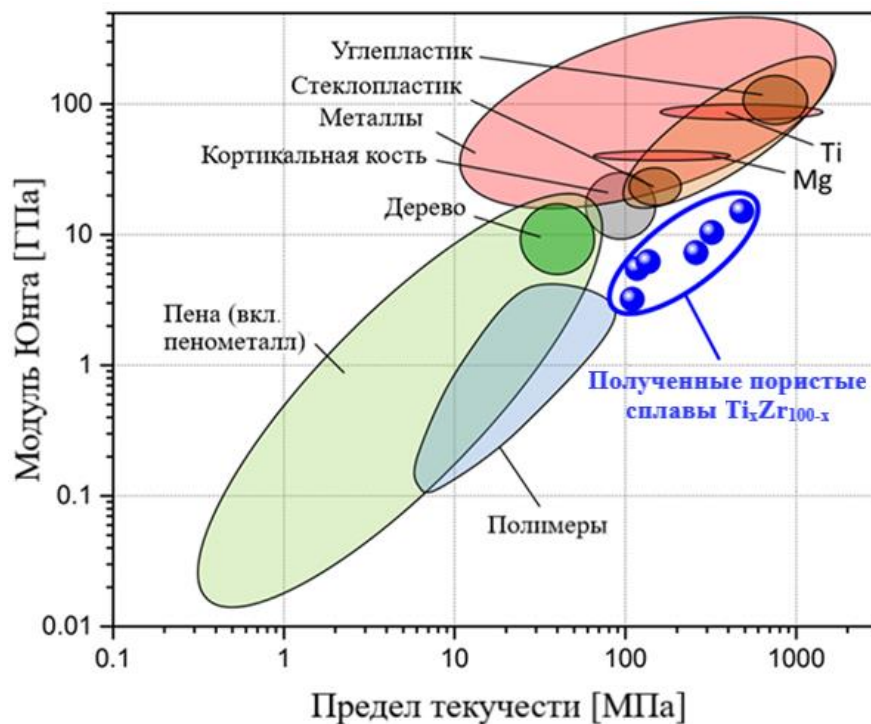


Рисунок 3.8 – Диаграмма Эшби со значениями модуля Юнга различных материалов относительно предела текучести. Диаграмма демонстрирует уникальную комбинацию свойств исследованных пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} , перспективных для применения в качестве имплантатов [15]

Значения прочности синтезированных микропористых сплавов Ti_xZr_{100-x} соответствуют значениям аналогичных непористых сплавов, в то время как, значения модуля Юнга сопоставимы со значениями кортикальной кости (4–30 ГПа). Кроме того, проведенные биологические испытания сплавов Ti_xZr_{100-x} (на примере сплава $TiZr@49об\%$) указывают на их высокую цитосовместимость. Таким образом, полученные в настоящей работе прочные и низко модульные материалы Ti_xZr_{100-x} с открытой сквозной пористой структурой являются весьма перспективными для применения их в качестве имплантатов.

Выводы по главе 3

1. Обнаружено, что синтезированные микропористые сплавы Ti_xZr_{100-x} характеризуются бинепрерывной структурой, состоящей из взаимосвязанных микропор и микрокристаллических лигаментов.
2. Определено, что увеличение времени от 10 до 20 мин при постоянной температуре (1073 К) или температуры от 1123 до 1173 К при постоянном времени (5 мин) процесса деаллоинга сплава $TiZr@49об\%$ приводит к увеличению размера его лигаментов в пределах 1,3–2,4 и 1,3–1,9 мкм, соответственно.
3. Установлено, что уменьшение содержания Cu от 70 до 40 ат. % в сплавах-предшественниках $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ приводит к более высоким значениям объемной доли твердой фазы в микропористых сплавах Ti_xZr_{100-x} , достигающим 79 об. %. При этом остаточное содержание Cu менее 1 ат. %.
4. Выяснено, что предел текучести и модуль Юнга микропористых сплавов Ti_xZr_{100-x} существенно зависят от объемной доли твердой фазы. Так, значения предела текучести и модуля Юнга могут быть повышены в пределах 110–480 МПа и 3,2–15,1 ГПа, соответственно, за счет изменения объемной доли твердой фазы от 49 до 79 об. %.
5. Определено, что увеличение содержания Ti от 25 до 75 ат. % при одинаковом количестве Cu в сплавах-предшественниках $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ также приводит к увеличению объемной доли твердой фазы в пределах 58–70 % и, соответственно, значений предела текучести (117–136 МПа) и модуля Юнга (5,5–6,2 ГПа) микропористых сплавов Ti_xZr_{100-x} .
6. Обнаружено, что микропористый сплав $TiZr@79об\%$, обладающий эквивалентным составом, является наиболее прочным (480 МПа) среди изученных сплавов Ti_xZr_{100-x} . Общая высокая прочность пористых сплавов Ti_xZr_{100-x} обусловлена ультрадисперсной микроструктурой их лигаментов.
7. Установлено, что шероховатая поверхность синтезированных микропористых сплавов Ti_xZr_{100-x} более благоприятна для адгезии и роста клеток по сравнению

с контрольной полированной поверхностью материала Ti-6Al-4V. Кроме того, шероховатость стимулирует высокую остеоинтеграцию пористых материалов Ti_xZr_{100-x} , что является полезным качеством при их применении в качестве имплантатов.

4 Микроструктура и механические свойства пористых сплавов и композитов на основе системы Ti-Hf

Настоящая глава посвящена синтезу, а также влиянию микроструктуры на механические свойства пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} и композитов на их основе $Ti_xHf_{100-x}+BPF$, полученных путем пропитки данных сплавов полимером BPF. Сплавы Ti_xHf_{100-x} были выбраны для данного исследования вследствие превосходной биосовместимости и остеопроводимости как Ti, так и Hf [102]. Кроме того, добавление Hf к Ti увеличивает прочность сплавов Ti_xHf_{100-x} за счет твердорастворного упрочнения [113]. Пористые сплавы Ti_xHf_{100-x} обладают уникальной микроструктурой благодаря методу деаллоинга, что приводит к интересным для применения в медицине механическим свойствам. Механические свойства пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} могут быть оптимизированы в широком диапазоне для достижения значения жесткости имплантата сопоставимого с жесткостью кости. Значения предела текучести и модуля Юнга полученных в работе пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} находятся в том же диапазоне, что и у кортикальной кости. Пропитка пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} полимером BPF приводит к значительному упрочнению, а именно, предел текучести металл-полимерных композитов (215–266 МПа) превышает предел текучести кортикальной кости (50–150 МПа), при этом их модуль Юнга (15,6–20,8 ГПа) остается в том же диапазоне что и у последней (4–30 ГПа). Кроме того, было обнаружено, что полученные металл-полимерные композиты обладают высокой чувствительностью к скорости деформации, подобно той что наблюдается у кортикальной кости. Таким образом, пористые сплавы Ti_xHf_{100-x} , полученные методом деаллоинга в жидком Mg, и металл-полимерные композиты на их основе $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ имеют большой потенциал для биомедицинских применений в качестве имплантатов с регулируемыми механическими свойствами. Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в [124].

4.1 Микроструктура и фазовый состав сплавов

Как было описано в Главе 2, пористые сплавы Ti_xHf_{100-x} были получены из сплавов-предшественников $(Ti_xHf_{100-x})_yCu_{100-y}$ с помощью метода деаллоинга в жидком Mg. В свою очередь, композитные материалы $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ были получены посредством пропитки полученных пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} полимером BPF. Микроструктура данных металл-полимерных композитов $Ti_xHf_{100-x}+BPF$, состоящая из взаимосвязанных и равномерно распределённых лигаментов, показана на рисунке 4.1.

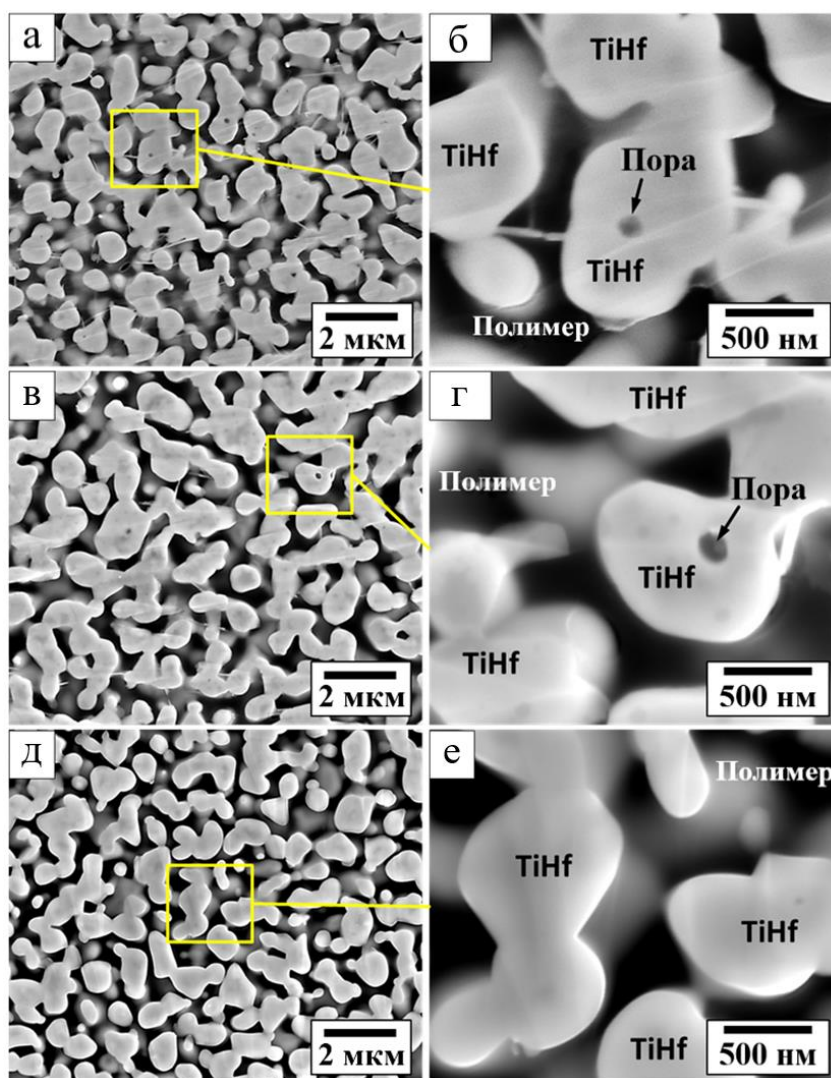


Рисунок 4.1 – Микроструктура композитных материалов $Ti_xHf_{100-x}+BPF$, состоящих из металлической Ti_xHf_{100-x} и полимерной BPF фаз: (а, б) $Ti_{50}Hf_{50}@59об\%+BPF$; (в, г) $Ti_{62,5}Hf_{37,5}@54об\%+BPF$ и (д, е)

$Ti_{75}Hf_{25}@55\text{об}\%+BPF$. Примечание: часть названий образцов перед «@» указывает состав сплава в ат. %, а часть после «@» обозначает твердую фракцию образца в об. % и наличие полимера BPF

Полимерная фаза на полированной поверхности образцов практически не видна, что согласуется с [114]. Однако, размытость контраста металлической фазы указывает на наличие полимера BPF. Низкая вязкость полимера BPF способствует его легкому проникновению в пористые образцы, даже при наноразмерных порах, что было показано на примере нанопористого золота [106].

Рентгеноструктурный анализ (рисунок 4.2) показывает, что пористые сплавы Ti_xHf_{100-x} являются однофазными и состоят из ГПУ фазы TiHf. Полученные результаты согласуются с литературными данными, в том числе с фазовой диаграммой Ti-Hf [43, 113, 115].

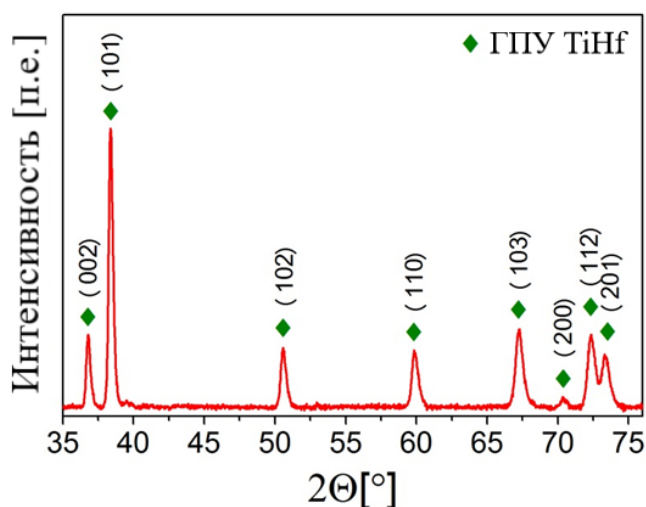


Рисунок 4.2 – Рентгенограмма пористого сплава $Ti_{50}Hf_{50}@59\text{об}\%$. Представленная рентгенограмма является репрезентативной для всех полученных в работе сплавов Ti_xHf_{100-x}

Характерные микроструктурные параметры пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} , такие как средние размеры лигаментов, L , и объемная доля металлической фазы, ϕ , приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Структурные параметры пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} , где φ – объемная доля твердой фазы, L – размер лигаментов, d – межлигаментное расстояние, $\Delta V/V$ – относительная объемная усадка после деаллоинга, ρ – массовая плотность

Пористый сплав [ат. %]	$\varphi_{\text{твердой фазы}}$ [об. %]	L [мкм]	d [мкм]	$\Delta V/V$ [об. %]	ρ [г·см ⁻³]
$Ti_{50}Hf_{50}@59\text{об}\%$	59 ± 2	$0,79 \pm 0,12$	$0,33 \pm 0,14$	3,9	$5,1 \pm 0,2$
$Ti_{62,5}Hf_{37,5}@54\text{об}\%$	54 ± 3	$0,71 \pm 0,18$	$0,36 \pm 0,14$	4,8	$4,4 \pm 0,2$
$Ti_{75}Hf_{25}@55\text{об}\%$	55 ± 3	$0,67 \pm 0,11$	$0,23 \pm 0,09$	9,6	$3,9 \pm 0,1$

Согласно таблице 4.1, объемная доля твердой фазы увеличивается с 54 ± 3 до 59 ± 2 об. % для пористых сплавов $Ti_{62,5}Hf_{37,5}@54\text{об}\%$ и $Ti_{50}Hf_{50}@59\text{об}\%$, соответственно. После деаллоинга образцы проявляют заметную усадку в диапазоне 3,9–9,6 об. % (таблица 4.1). При увеличении содержания Hf значение усадки уменьшается. Сравнивая значения усадки сплавов-предшественников $Ti_{20}Hf_{20}Cu_{60}$ и $Ti_{40}Cu_{60}$ [69] после процесса деаллоинга, можно сделать вывод о том, что добавка Hf может быть использована для уменьшения усадки, присущей данному процессу. Усадка влияет на объемную долю твердой фазы и, следовательно, на плотность данных пористых материалов. Стоит отметить, что полученные пористые сплавы Ti_xHf_{100-x} обладают низкими значениями плотности в диапазоне 3,9–5,1 г·см⁻³ (таблица 4.1).

Пористые сплавы Ti_xHf_{100-x} можно охарактеризовать как ультрадисперсные материалы, поскольку при увеличении содержания Hf значение среднего размера лигаментов увеличивается от $0,67 \pm 0,11$ до $0,79 \pm 0,12$ мкм. Среднее значение размера лигаментов пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} значительно ниже по сравнению с размером лигаментов пористого Ti, также полученного методом деаллоинга [69]. Это указывает на то, что добавление Hf может быть использовано для измельчения структуры пористых титановых сплавов, полученных методом

деаллоинга. Наименьшее расстояние между лигаменами (около $0,23 \pm 0,09$ мкм) соответствует пористому сплаву $Ti_{75}Hf_{25}@55об\%$ с наименьшим размером лигамента (таблица 4.1). Исследование композитных материалов $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ при более высоких увеличениях (рисунок 4.1, б, г и е) позволяет обнаружить более мелкие детали микроструктуры, а именно, лигаменты, состоящие из округлых частиц и напоминающие микроструктуру, образующуюся при спекании. Даже при более высоких увеличениях полимерная фаза едва заметна на полированной поверхности композитов $Ti_xHf_{100-x}+BPF$. Полная пропитка пористых материалов Ti_xHf_{100-x} полимером BPF была подтверждена с помощью анализа механического поведения данных материалов и обсуждается ниже.

4.2 Механические свойства сплавов

Результаты квазистатических механических испытаний пористых и композитных материалов показаны на рисунке 4.3, а. Пористые сплавы Ti_xHf_{100-x} проявляют значительную пластическую деформацию на сжатие (нескольких десятков процентов), а также выраженное деформационное упрочнение. Данное упрочнение способствует равномерной пластической деформации и обуславливает высокие значения деформации до разрушения. Ранее в литературе сообщалось о ряде высокодеформируемых пористых металлических материалов, начиная от нанопористого золота, изготовленного электрохимическим деаллоингом [108], до пористого Ti и его сплавов, изготовленных методом деаллоинга в жидком металле [69]. Пропитка пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} полимером приводит к уменьшению значений их деформации до разрушения. Тем не менее, металл-полимерные композиты $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ обладают хорошей пластической деформируемостью со значениями деформаций около 10%.

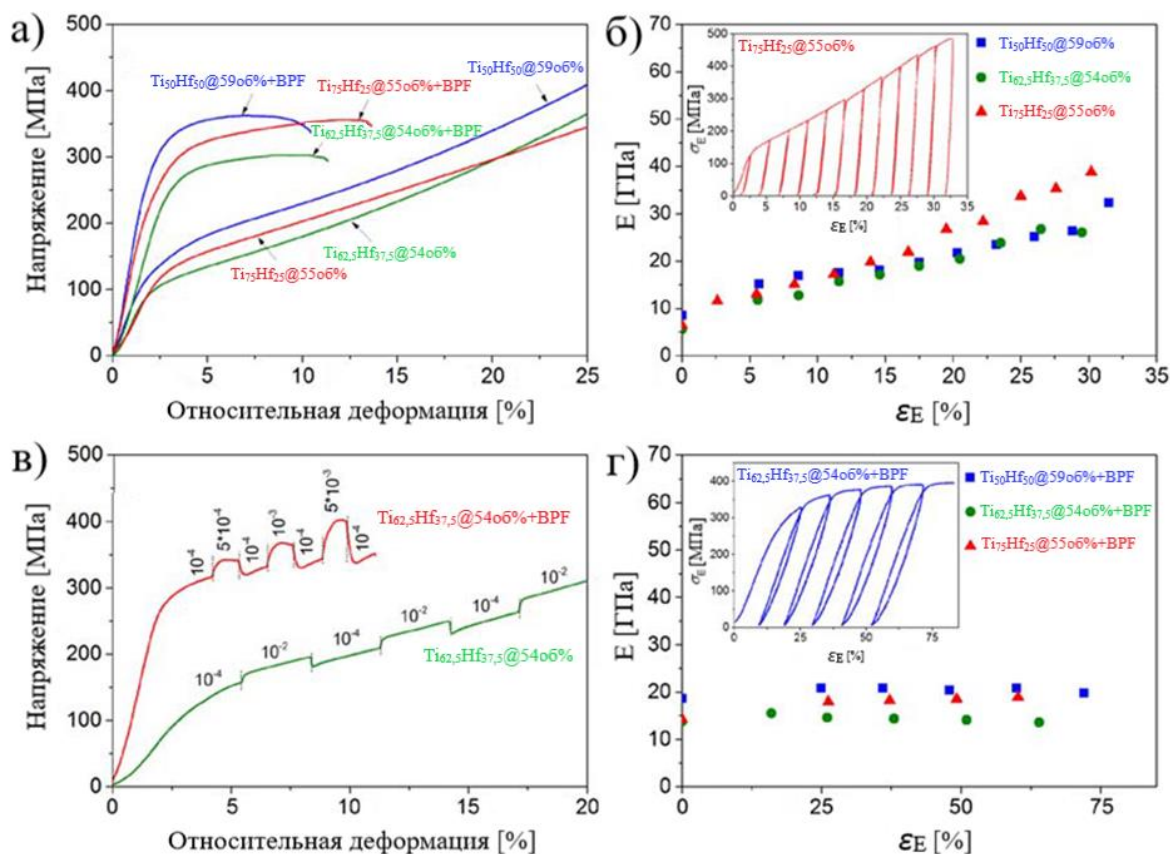


Рисунок 4.3 – Механические свойства пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} и композитов $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ при испытаниях на сжатие при комнатной температуре: (а) инженерные кривые в координатах « σ , напряжение – ϵ , деформация»; (б) значения модуля Юнга в зависимости от деформации для пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} (вставка: нагрузочно-разгрузочная кривая в координатах « σ , напряжение – ϵ_E , деформация» для сплава $Ti_{75}Hf_{25}@55об\%$); (в) влияние скорости деформации (инженерные кривые в координатах « σ , напряжение – ϵ , деформация») на прочностные характеристики пористого сплава $Ti_{62.5}Hf_{37.5}@54об\%$ и композита $Ti_{62.5}Hf_{37.5}@54об\%+BPF$ (примечание: числа указывают соответствующие скорости деформации в $сек^{-1}$) и (г) значение модуля Юнга для композитов в зависимости от деформации (вставка: нагрузочно-разгрузочная кривая в координатах « σ , напряжение – ϵ_E , деформация» для композита $Ti_{62.5}Hf_{37.5}@54об\%+BPF$)

Кроме того, пропитка полимером обеспечивает значительное увеличение значений $\sigma_{0.2}$ композитов $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ по сравнению с соответствующими

пористыми предшественниками. Данные о пределе текучести пористых и композитных материалов приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Механические свойства пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} и композитов $Ti_xHf_{100-x}+BPF$, где E – модуль Юнга, $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести

Образец	E [ГПа]	$\sigma_{0,2}$ [МПа]
$Ti_{50}Hf_{50}@59об\%$	$8,5 \pm 1,3$	121 ± 12
$Ti_{62,5}Hf_{37,5}@54об\%$	$5,6 \pm 1,0$	100 ± 8
$Ti_{75}Hf_{25}@55об\%$	$6,4 \pm 0,5$	120 ± 6
$Ti_{50}Hf_{50}@59об\%+BPF$	$20,8 \pm 1,3$	266 ± 17
$Ti_{62,5}Hf_{37,5}@54об\%+BPF$	$15,6 \pm 0,7$	229 ± 14
$Ti_{75}Hf_{25}@55об\%+BPF$	$18,0 \pm 1,1$	215 ± 18
BPF	$1,38 \pm 0,2$	51 ± 3

Согласно таблице 4.2, предел текучести пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} варьируется от 100 до 121 МПа. В свою очередь, предел текучести композитов $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ в несколько раз выше по сравнению с соответствующими значениями пористых предшественников, что показано на рисунке 4.3, а. Предел текучести композитных материалов, полученных в настоящей работе, достигает значения 266 МПа (таблица 4.2). Сравнение значений предела текучести композитных и соответствующих пористых материалов показывает, что композиты наследуют прочность от своих пористых предшественников. В частности, пористый сплав $Ti_{50}Hf_{50}@59об\%$, являясь более прочным, чем пористый $Ti_{75}Hf_{25}@55об\%$, образует композит $Ti_{50}Hf_{50}@59об\%+BPF$, который прочнее, чем композит $Ti_{75}Hf_{25}@55об\%+BPF$.

Наряду с увеличением прочности, пропитка пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} полимером BPF приводит к увеличению значения их жесткости в несколько раз

(таблица 4.2). Значения модуля Юнга исследованных пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} варьируются примерно от 5,6 до 8,5 ГПа. Примечательно, что значения модуля Юнга данных пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} более чем на порядок ниже по сравнению с непористыми титановыми сплавами [43, 113], даже несмотря на их относительно высокое значение твердой фракции (54–59 об. %). Пропитка полимером ВРФ пористых сплавов $Ti_{62,5}Hf_{37,5}@54об\%$ и $Ti_{75}Hf_{25}@55об\%$ приводит к увеличению значений их модуля Юнга в 2,8 раза. Например, значение модуля Юнга композита $Ti_{50}Hf_{50}@59об\%+ВРФ$ достигает 20,8 ГПа. Кроме того, значения модуля Юнга, а также предела текучести исследованных металл-полимерных композитов $Ti_xHf_{100-x}+ВРФ$ превосходят соответствующие значения этих величин как пористого сплава, так и полимера ВРФ (таблица 4.2). Полученные результаты согласуются с литературными данными о металл-полимерных композитах [69, 106]. Таким образом, инфильтрация полимера в пористые металлы является эффективным методом улучшения их механических характеристик.

Более точная оптимизация механических свойств микропористых сплавов Ti_xHf_{100-x} может быть достигнута с помощью предварительной деформации. Как упоминалось выше, синтезированные микропористые сплавы Ti_xHf_{100-x} демонстрируют ярко выраженное деформационное упрочнение (рисунок 4.3), поэтому значения их предела текучести и модуля Юнга могут быть оптимизированы с помощью сжатия. Кривые «напряжение–деформация» при испытаниях на сжатие, включая циклы «нагрузка–разгрузка», вместе со значениями модуля Юнга относительно значений пластической деформации микропористых сплавов Ti_xHf_{100-x} демонстрируют это на рисунке 4.3, б. Значения предела текучести и модуля Юнга увеличиваются при более высокой степени предварительной деформации. В частности, предел текучести микропористого сплава $Ti_{75}Hf_{25}@55об\%$ достигает значения примерно 400 МПа, тогда как значение его модуля Юнга составляет около 33,7 ГПа при деформации 25 %. В целом, модуль Юнга пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} может быть оптимизирован от 5,6 до 38,8 ГПа за счет предварительной сжимающей деформации (рисунок 4.3, б). Данные значения модуля Юнга особенно примечательны тем, что они

соответствуют значениям, обнаруженным в человеческой кости (4–30 ГПа) [3, 107].

Увеличение значений модуля Юнга пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} при предварительном деформировании объясняется уплотнением пористой структуры. Кроме того, в [69] сообщалось, что пропитка полимерами пор препятствует дальнейшему микроструктурному уплотнению и стабилизирует значение модуля Юнга металл-полимерных композитов. Зависимость значения модуля Юнга от предварительной пластической деформации металл-полимерных композитов $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ показана на рисунке 4.3, г. Значение модуля Юнга исследованных композитов остается почти неизменным при высоких значениях деформации. Сохранение значения модуля Юнга при высоких скоростях деформации указывает на сохранение связей металлической и полимерной фаз в композитах вместо их разрушения. Таким образом, предварительная деформация пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} , полученных методом деаллоинга с последующей пропиткой полимером BPF, является перспективной возможностью для точной оптимизации механических свойств, например, прочности и жесткости данных материалов.

Помимо уникальной комбинации свойств – среднего значения предела текучести и низкого модуля Юнга, кость обладает значительной чувствительностью к скорости деформации, становясь прочнее и жестче при более высоких скоростях деформации [116, 117]. Дальнейшая характеристика полученных в настоящей работе материалов связана с оценкой их чувствительности к скорости деформации. Для оценки чувствительности к скорости деформации были проведены эксперименты по скачкам скорости деформации (рисунок 4.3, в). Чувствительность к скорости деформации определяется уравнением:

$$m = \partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\epsilon}, \quad (1.9)$$

где σ – прочность и $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации. Значения m пористых материалов $Ti_{50}Hf_{50}@59об\%$ и $Ti_{75}Hf_{25}@55об\%$ составляют 0,014 и 0,015, соответственно. В свою очередь, значения m композитов почти в три раза выше, чем у их пористых предшественников и находятся в диапазоне 0,037–0,044. Увеличение чувствительности композитов к скорости деформации обусловлено вязкоупругими свойствами проникшего полимера ВРФ. Согласно работе Крауниншилда и Поупа [116], значения m костей, полученные из кривых «напряжение-деформация», находятся в диапазоне 0,044–0,058, что практически совпадает со значениями полученных в настоящей работе композитов.

4.3. Микроструктура сплавов после деформации

На рисунке 4.4 показана микроструктура композита $Ti_{75}Hf_{25}@55об\%+ВРФ$ после деформации до разрушения. Полимерная фаза четко различима в настоящих РЭМ-микрофотографиях.

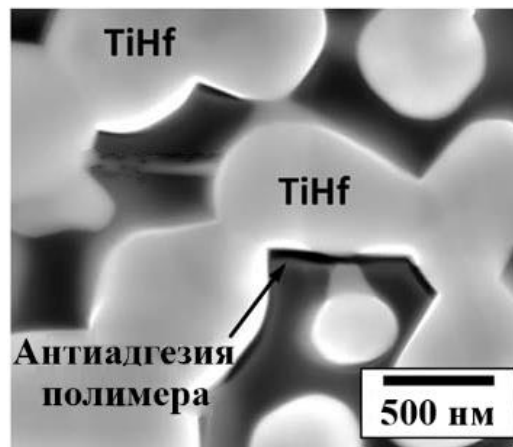


Рисунок 4.4 – Микроструктура композита $Ti_{75}Hf_{25}@55об\%+ВРФ$ после деформации до разрушения

Согласно рисунку 4.4, полимерная и металлическая фазы в некоторых местах отделяются. Количество таких разрывов (или микротрещин) на полированной поверхности исследованных композитов относительно невелико.

Об аналогичном разрыве связи между золотом и полимерной фазами сообщалось для композита из нанопористого золота и полимера в [118]. На основе экспериментальных наблюдений и моделирования было высказано предположение о том, что нарушение адгезии происходит из-за высоких деформаций в полимерной фазе, вызванных различием механических свойств золота и полимерной фаз и неправильной геометрией лигаментов [118]. В целом, наличие нарушения адгезии/микротрещин в полученных композитах $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ указывает на слабую связь между полимерной и металлической фазами. Кроме того, эти микротрещины могут быть местами инициации трещин при разрыве в этих композитах. В связи с этим, можно предположить, что дальнейшее улучшение механических свойств металл-полимерных композитов должно быть направлено на упрочнение связи между металлической и полимерной фазами.

Представленные в настоящей главе микропористые сплавы Ti_xHf_{100-x} и металл-полимерные композиты $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ представляют собой новый класс конструкционных материалов. Согласно рисунку 4.5, данные материалы охватывают значительную площадь «пустого пространства» на диаграмме Эшби [15] в области высокой прочности (100–266 МПа) и низкой жесткости (5,6–20,8 ГПа), имитируя механическое поведение кортикальной кости. Важно отметить, что значения прочности (215–266 МПа) и жесткости (15,6–20,8 ГПа) композитов $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ значительно выше, чем у составляющих их компонентов – пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} , обладающих пределом текучести до 121 МПа. Выраженное поведение деформационного упрочнения и большая деформируемость пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} позволяют одновременно оптимизировать их прочность и жесткость (5,6–38,8 ГПа) путем предварительной деформации.

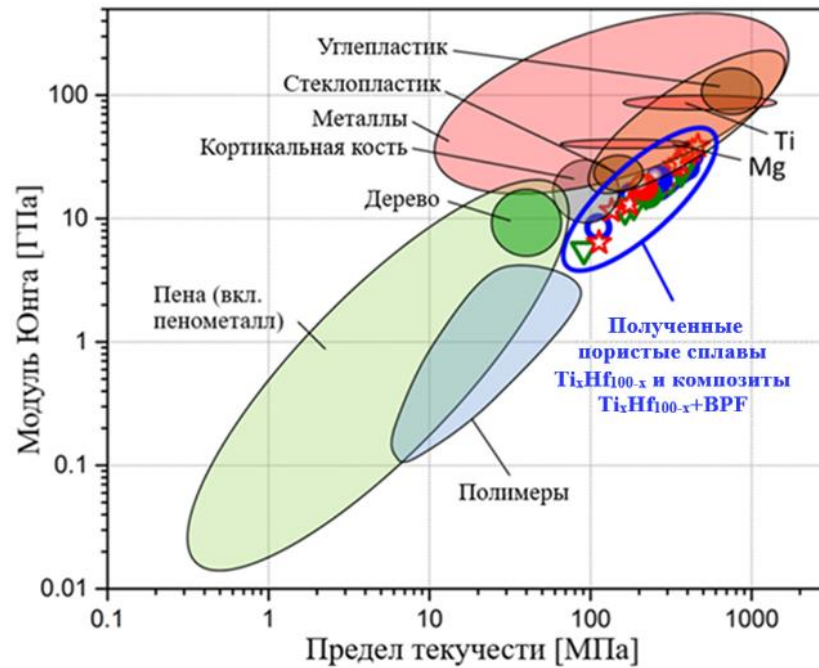


Рисунок 4.5 – Диаграмма Эшби со значениями модуля Юнга различных материалов относительно предела текучести, демонстрирующая уникальную комбинацию свойств полученных пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} , предварительно деформированных пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} и композитов $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ [15]

Подобно человеческой кости, композиты $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ обладают высокой чувствительностью к скорости деформации (0,037–0,044), унаследованной от полимерной фазы. Кроме того, наличие большой петли гистерезиса на кривой «напряжение-деформация» во время циклических испытаний «нагрузка-разгрузка» (рисунок 4.3, г) предполагает некоторые применения исследованных композитов $Ti_xHf_{100-x}+BPF$, связанные с диссипацией механической энергии при циклической нагрузке. Полученные результаты демонстрируют преимущества представленных в настоящей главе открытых сквозных микропористых материалов Ti_xHf_{100-x} и металл-полимерных композитов $Ti_xHf_{100-x}+BPF$ на их основе, и их следует рассматривать в качестве будущих биомедицинских материалов для имплантатов с регулируемыми механическими свойствами.

Выводы по главе 4

1. Обнаружено, что синтезированные микропористые сплавы Ti_xHf_{100-x} характеризуются бинепрерывной структурой, состоящей из взаимосвязанных микропор и микрокристаллических лигаментов.
2. Определено, что микропористые сплавы Ti_xHf_{100-x} обладают благоприятными для применения в качестве имплантатов механическими свойствами: пределом текучести в диапазоне 100–121 МПа и модулем Юнга (5,6–8,5 ГПа).
3. Установлено, что выраженное деформационное упрочнение пористых сплавов Ti_xHf_{100-x} позволяет осуществлять одновременное улучшение их прочности и жесткости (5,6–38,8 ГПа) с помощью предварительной деформации.
4. Определено, что значения предела текучести металл-полимерных композитов $Ti_xHf_{100-x}+VPF$ (215–266 МПа) значительно превышают значения предела текучести кортикальной кости (50–150 МПа), тогда как значения их модуля Юнга (15,6–20,8 ГПа) сопоставимы со значениями для последней (4–30 ГПа).
5. Обнаружено, что чувствительность к скорости деформации композитов $Ti_xHf_{100-x}+VPF$ (0,037–0,044) почти в три раза выше чем микропористых сплавов Ti_xHf_{100-x} (0,014–0,015) и находится в лучшем соответствии со значениями для кортикальной кости (0,044–0,058). Таким образом, пропитка полимером VPF является эффективным методом улучшения механических характеристик микропористых сплавов Ti_xHf_{100-x} в контексте биомедицинского применения.

5 Микроструктура и механические свойства пористых сплавов и композитов на основе систем Ti-Nb и Ti-Fe

Данная глава посвящена синтезу и комплексному изучению микропористых сплавов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} , полученных методом деаллоинга в жидком Mg, и металл-полимерных композитов на их основе. Оптимизация параметров процесса деаллоинга позволяет контролировать формирование фаз и микроструктуру получаемых материалов. В частности, варьирование температуры деаллоинга позволяет стабилизировать двухфазную структуру (α'' мартенсит вместе с фазой β -Ti) и однофазную β -Ti структуру в сплавах Ti_xNb_{100-x} . Полученные пористые материалы обладают высокими значениями предела текучести, например, в случае с Ti_xFe_{100-x} , они достигают 150 МПа. Пропитка пористых сплавов полимером ВРФ приводит к дальнейшему увеличению значений предела текучести до 260 МПа. Примечательно, что значения модуля Юнга как пористых, так и композитных материалов не превышает 5,2 ГПа вне зависимости от достигнутой прочности. Таким образом, представленные в настоящей главе прочные и низкокомодульные материалы являются высокоперспективными для практического применения в медицине. Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в [125].

5.1 Микроструктура и фазовый состав сплавов

В настоящей работе было изучено влияние параметров процесса деаллоинга на микроструктуру и механические свойства пористых сплавов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} . Реструктуризация материалов в процессе деаллоинга, сопровождаемая фазовыми превращениями, приводит к изменению объема образцов – усадке. Значения усадки сплавов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} достигают нескольких десятков процентов. В свою очередь, усадка влияет на плотность получаемых пористых материалов. Значения массовой плотности сплавов Ti_xNb_{100-x} находятся в диапазоне от 2,2 до 2,4 г·см⁻³, в то время как для Ti_xFe_{100-x} – в диапазоне от 2,7 до

2,9 г·см⁻³. Полученные значения массовой плотности составляют лишь половину от типичных значений для титановых [119] и сопоставимы с типичными значениями для алюминиевых сплавов [120].

На рисунке 5.1 приведены рентгенограммы пористых сплавов Ti_xFe_{100-x} ($Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53об\%$ и $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@51об\%$) и Ti_xNb_{100-x} ($Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48об\%$ и $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@47об\%$), полученных методом деаллоинга в жидком Mg из сплавов-предшественников $Ti_{29,2}Fe_{3,9}Cu_{66,9}$ и $Ti_{27,2}Nb_3Cu_{69,8}$ при двух различных условиях: температуре 1173 К в течение 5 мин и температуре 1073 К в течение 10 мин.

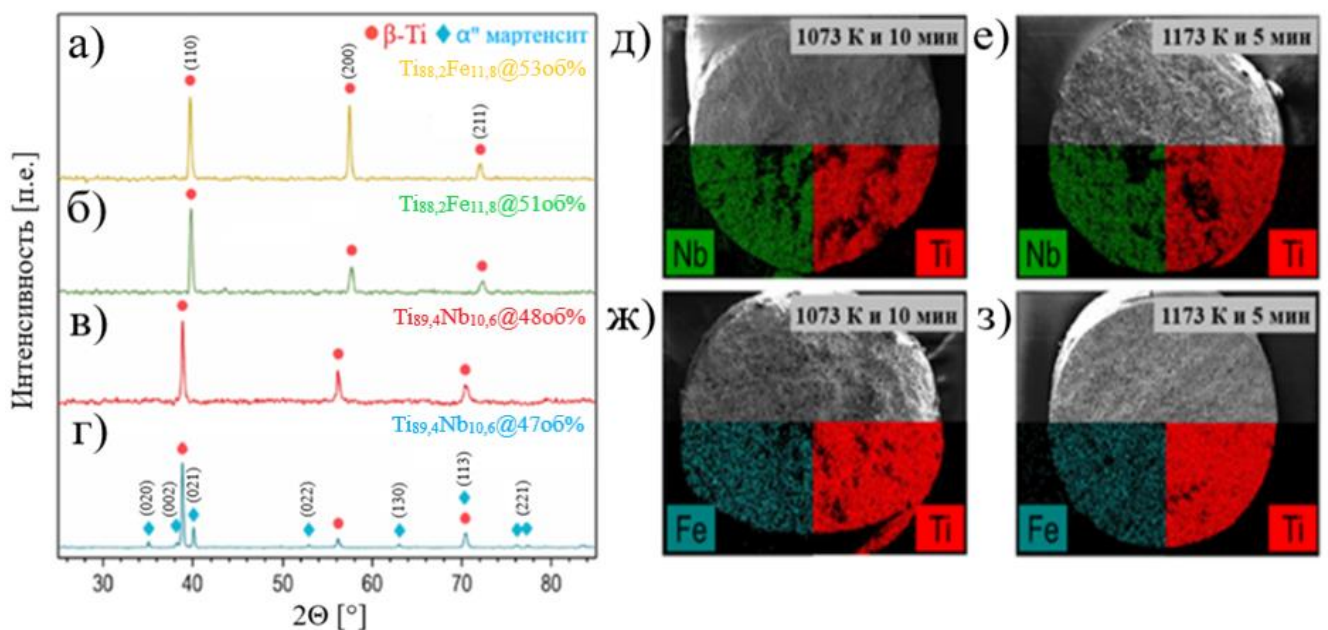


Рисунок 5.1 – (а–г) рентгенограммы и (д–з) РЭМ-микрофотографии пористых образцов Ti_xFe_{100-x} и Ti_xNb_{100-x} во вторичных электронах, полученных из сплавов-предшественников $Ti_{29,2}Fe_{3,9}Cu_{66,9}$ и $Ti_{27,2}Nb_3Cu_{69,8}$. Примечание: (а, б) образцы $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53об\%$ и $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@51об\%$, полученные методом деаллоинга при 1173 К в течение 5 мин и 1073 К в течение 10 мин, соответственно; (в, г) образцы $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48об\%$ и $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@47об\%$, полученные методом деаллоинга при 1173 К в течение 5 мин и 1073 К в течение 10 мин, соответственно

Полученные образцы пористого материала Ti_xFe_{100-x} ($Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53об\%$ и $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@51об\%$,) состоят из ОЦК β-Ti фазы вне зависимости от параметров процесса деаллоинга (рисунок 5.1, а и б). В свою очередь, фазовая структура

пористого материала Ti_xNb_{100-x} зависит от параметров процесса деаллоинга. Образец $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@47об\%$, полученный при температуре 1073 К в течение 10 мин, состоит из двух фаз: орторомбического α'' мартенсита (примечание: предположение сделано на основании [121] и [122], поскольку интенсивность линий на рентгенограмме (рисунок 5.1, г) слабая и корректно определить какая фаза образуется (α' или α'') не представляется возможным) и ОЦК β -Ti. Согласно [121], фаза α'' мартенсита может возникать в сплавах Ti_xNb_{100-x} , имеющих сходный химический состав с полученным здесь материалом. Образец $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48об\%$, полученный при температуре 1173 К в течение 5 мин, состоит исключительно из ОЦК β -Ti. На рисунке 5.1 (д-з) показано распределение элементов в пористых сплавах Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} . Согласно ЭДС анализу, элемент Mg обнаружен не был, в то время как в некоторых образцах было обнаружено незначительное количество Cu (менее 1%).

Стабилизация β -Ti фазы в сплавах Ti_xFe_{100-x} обусловлена достаточно высокой концентрацией β -стабилизирующего элемента Fe, а также относительно высокой скоростью охлаждения [36]. При равновесных условиях, например, при медленном охлаждении, происходит эвтектоидный распад в сплавах Ti_xFe_{100-x} [115]. В случае со сплавами Ti_xNb_{100-x} , более низкая температура деаллоинга приводит к стабилизации α'' мартенсита и β -Ti фазы, тогда как при более высокой температуре деаллоинга стабилизируется только β -Ti фаза. Согласно [122], α'' мартенсит может образовываться при термическом циклировании в сплавах Ti_xNb_{100-x} аналогичного состава (Ti-16,1Nb мас. %) и является стабильным до определенной температуры. Выше этой температуры α'' мартенсит превращается в β -Ti фазу, которая стабильна до температуры плавления. На основании этого можно предположить, что температура процесса деаллоинга 1073 К сплавов-предшественников $Ti_{26}Nb_4Cu_{70}$ соответствует температуре, при которой образуются обе фазы – α'' мартенсит и ОЦК β -Ti. В свою очередь, температура деаллоинга 1173 К соответствует температуре, при которой происходит образование одной фазы β -Ti. Следующее за процессом деаллоинга относительно быстрое охлаждение образцов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} способствует стабилизации

фаз, образовавшихся во время данного процесса. Полученные данные свидетельствуют о возможности оптимизации фазовой структуры *in situ* пористых сплавов, изготовленных методом деаллоинга.

На рисунке 5.2 показана микроструктура пористых материалов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} .

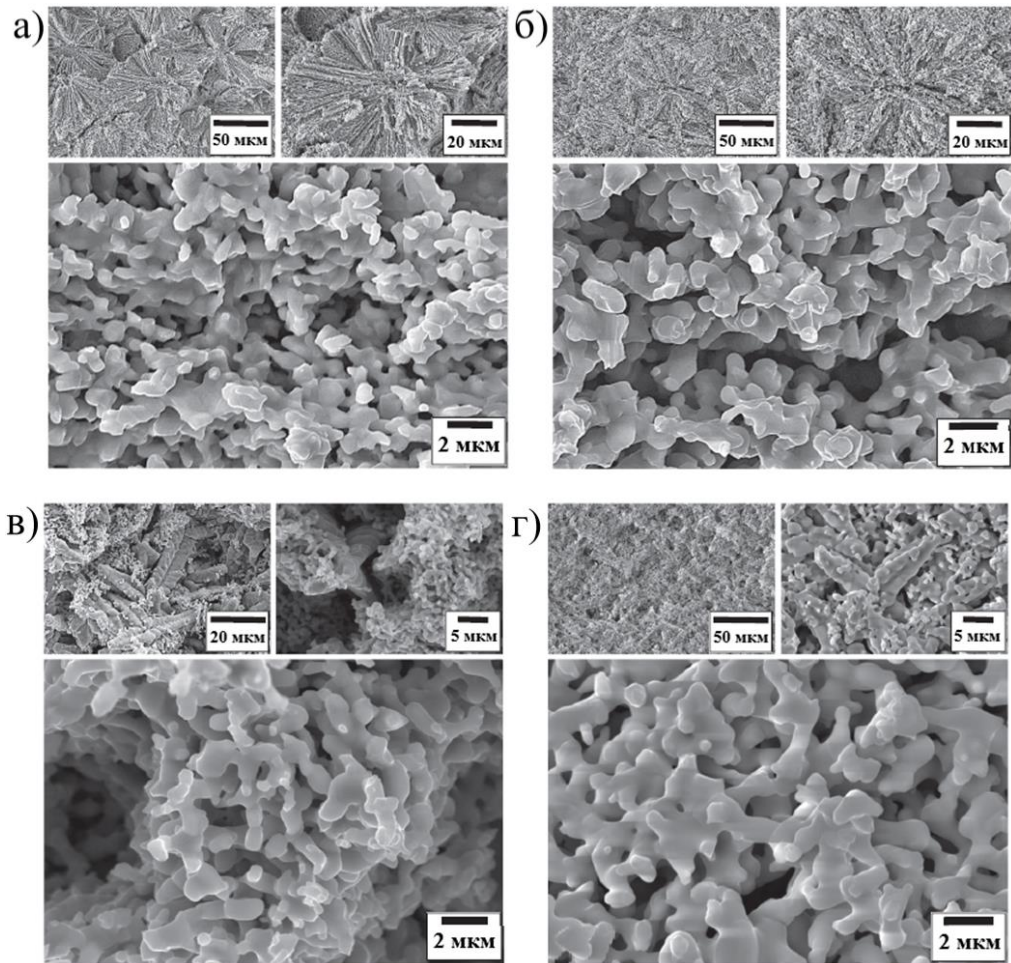


Рисунок 5.2 – РЭМ-микрофотографии пористых образцов (а, б)

$Ti_{89,4}Nb_{10,6}@47об\%$ и $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48об\%$ и (в, г) $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@51об\%$

$Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53об\%$ во вторичных электронах, полученных методом деаллоинга

(а, в) при 1073 К в течение 10 мин и (б, г) при 1173 К в течение 5 мин

Полученные образцы Ti_xNb_{100-x} имеют бинепрерывную структуру, состоящую из взаимосвязанных пор и лигаментов. Размер лигаментов пористых материалов сильно зависит от параметров деаллоинга, а именно, времени и

температуры [71]. Согласно рисунку 5.2, более высокая температура деаллоинга приводит к увеличению размера лигаментов в сплавах Ti_xNb_{100-x} . В частности, средний размер лигаментов образца $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@47\text{об}\%$ после деаллоинга при 1073 К составляет $0,55 \pm 0,11$ мкм, а $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48\text{об}\%$ при 1173 К – $0,75 \pm 0,17$ мкм.

Структура пористых образцов Ti_xFe_{100-x} заметно отличается от структуры Ti_xNb_{100-x} . Полученные образцы Ti_xFe_{100-x} состоят из дендритов с микрометровыми размерами, встроенными в пористую матрицу. Подобно образцам Ti_xNb_{100-x} , пористая матрица сплавов Ti_xFe_{100-x} имеет бинепрерывную структуру. Средние размеры лигаментов пористых образцов Ti_xFe_{100-x} ($Ti_{88,2}Fe_{11,8}@51\text{об}\%$ и $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53\text{об}\%$) также зависят от параметров процесса деаллоинга, а их значения при 1073 и 1173 К составляют $0,81 \pm 0,16$ и $1,11 \pm 0,34$ мкм, соответственно. Полученные материалы могут быть классифицированы как ультрадисперсные. Средние размеры их лигаментов заметно ниже по сравнению с теми, что были получены для пористого Ti методом деаллоинга [69]. Все это указывает на то, что легирование Nb и Fe может быть использовано для измельчения микроструктуры пористых титановых сплавов. Кроме того, легирование различными элементами (в данном случае такими стабилизирующими β -Ti элементами как Fe и Nb) может быть использовано для оптимизации морфологии пористых образцов.

Пропитка пористых материалов полимером является эффективным методом повышения их прочностных характеристик при сохранении малой массовой плотности [69, 124]. Для этого были синтезированы металл-полимерные композиты на основе полученных пористых материалов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} с помощью вакуумной пропитки полимером ВРФ. Благодаря низкой вязкости данного полимера достигается полное заполнение пустот микропористых материалов, как было показано в [69, 107, 124]. Далее обсуждается механическое поведение пористых сплавов и их композитов.

5.2 Механические свойства сплавов

На рисунке 5.3 представлены квазистатические механические испытания пористых сплавов Ti_xNb_{100-x} , Ti_xFe_{100-x} и металл-полимерных композитов на их основе.

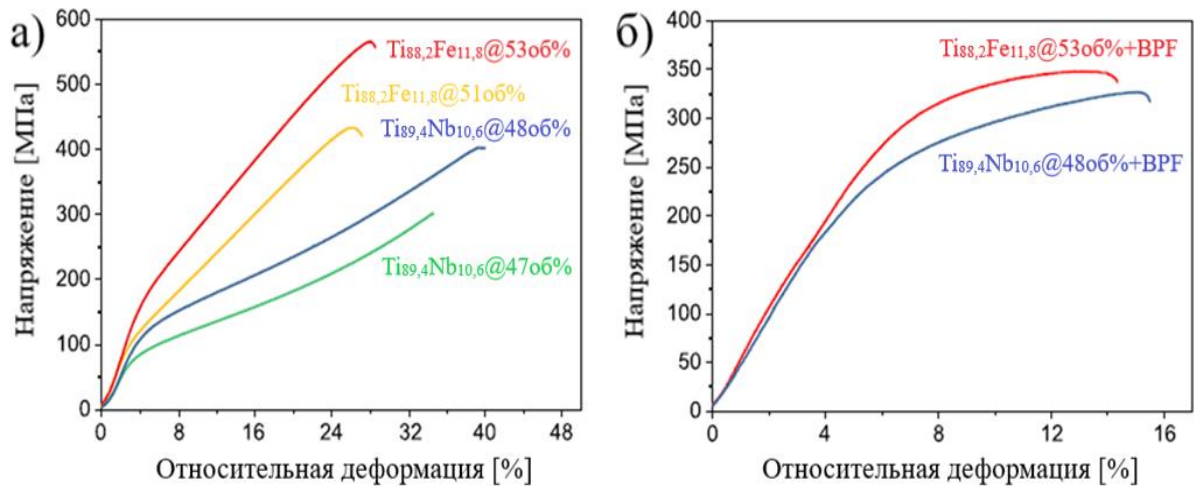


Рисунок 5.3 – Механическое поведение (а) микропористых сплавов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} и (б) композитов на их основе при испытаниях на сжатие. Примечание: композиты были получены путем пропитки полимером BPF микропористых сплавов $Ti_{88.2}Fe_{11.8}@53ob\%$ и $Ti_{89.4}Nb_{10.6}@48ob\%$

Значение предела текучести синтезированных микропористых сплавов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} варьируется в диапазоне от 89 ± 10 до 151 ± 12 МПа, что является технологически интересным для применения этих легких материалов. Кроме того, данные микропористые сплавы демонстрируют высокие значения пластической деформации (25–40 %) при сжатии до разрушения. Деформация полученных сплавов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} сопровождается значительным деформационным упрочнением, которое, по-видимому, связано с уплотнением пористой структуры образцов. Наличие полимера BPF в исследованных композитах $Ti_{88.2}Fe_{11.8}@53ob\%+BPF$ и $Ti_{89.4}Nb_{10.6}@48ob\%+BPF$ препятствует уплотнению пористой структуры образцов. Благодаря этому, данные металл-полимерные композиты проявляют менее выраженное деформационное

упрочнение по сравнению с пористыми образцами. Поскольку деформационное упрочнение является важным параметром процесса пластической деформации, композиты разрушаются при более низких значениях деформации. Тем не менее, значения деформации полученных металл-полимерных композитов до разрушения находятся в диапазоне 10–15 %. Различное деформационное упрочнение между пористыми и композиционными материалами приводит к снижению максимальной прочности в композитах. Данные о механических свойствах полученных пористых сплавов Ti_xNb_{100-x} , Ti_xFe_{100-x} и металл-полимерных композитов на их основе приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Механические свойства полученных пористых сплавов Ti_xNb_{100-x} , Ti_xFe_{100-x} и металл-полимерных композитов на их основе, где φ – объемная доля твердой фазы, E – модуль Юнга, $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести, $\sigma_{сж}$ – предел прочности при сжатии, ε – деформация при разрушении

Образец	$\varphi_{\text{твердой фазы}}$ [об. %]	E [ГПа]	$\sigma_{0,2}$ [МПа]	$\sigma_{сж}$ [МПа]	ε [%]
$Ti_{88,2}Fe_{11,8}@51\text{об}\%$	51 ± 3	$3,9 \pm 0,3$	89 ± 10	427 ± 30	26 ± 3
$Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53\text{об}\%$	53 ± 3	$4,5 \pm 0,4$	151 ± 12	568 ± 30	28 ± 3
$Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53\text{об}\%+BPF$		$5,2 \pm 0,8$	260 ± 15	350 ± 20	14 ± 2
$Ti_{89,4}Nb_{10,6}@47\text{об}\%$	47 ± 3	$2,9 \pm 0,2$	72 ± 6	302 ± 30	36 ± 3
$Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48\text{об}\%$	48 ± 3	$3,6 \pm 0,2$	91 ± 8	403 ± 30	39 ± 5
$Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48\text{об}\%+BPF$		$4,9 \pm 0,5$	205 ± 15	328 ± 20	15 ± 2

Пропитка полученных микропористых сплавов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} полимером BPF приводит к увеличению значения их предела текучести до 205 ± 15 и 260 ± 15 МПа, соответственно (таблица 5.1). Например, предел текучести металл-полимерного композита $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48\text{об}\%+BPF$ выше более чем в два

раза по сравнению с соответствующим пористым предшественником $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48об\%$ (таблица 5.1). Сравнение значений предела текучести между композитами и их пористыми аналогами указывает на то, что композиты наследуют прочность, главным образом, от своих пористых предшественников. В частности, пористый сплав $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53об\%$, являющийся более прочным, чем $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48об\%$, образует композит $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53об\%+BPF$, который прочнее, чем композит $Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48об\%+BPF$ (таблица 5.1). Очевидный эффект упрочнения, вызванный пропиткой полимером BPF, может быть объяснен изменением механизма деформации. Наличие полимера в композитах препятствует изгибу отдельных лигаментов как это происходит в пористых материалах [69]. Таким образом, пропитка пористых материалов полимерами является эффективным методом улучшения их прочностных характеристик [124].

Одновременно с повышением прочности, пропитка полимером пористых материалов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} приводит к увеличению жесткости получаемых композитов по сравнению с пористыми предшественниками (таблица 5.1). Значения модуля Юнга пористых сплавов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} варьируются в диапазоне от 2,9 до 4,5 ГПа. Данные значения модуля Юнга на порядок ниже по сравнению с аналогичными непористыми титановыми сплавами [43, 113]. Присутствие полимерной фазы в полученных композитах приводит к некоторому увеличению значений модуля Юнга по сравнению с соответствующими пористыми материалами. В частности, значение модуля Юнга композита $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53об\%+BPF$ составляет около 5,2 ГПа (таблица 5.1). Значения модуля Юнга полученных в настоящей работе материалов лежат в диапазоне, соответствующем значениям человеческой кости (4–30 ГПа) [3, 108]. Дальнейшая оптимизация механических свойств пористых сплавов может быть достигнута за счет их предварительной деформации. Дополнительно, оптимизация механических свойств может быть осуществлена за счет контроля значений объемной доли твердой фазы, например, за счет уменьшения содержания Si в сплавах-предшественниках, как это было продемонстрировано ранее [69, 123, 124]. В частности, уменьшение содержания Si в сплавах-предшественниках

приводит к более высокому значению объёмной доли твердой фазы, а также более высокой прочности и жесткости пористых материалов [123]. В случае предварительной деформации, значения предела текучести и модуля Юнга одного и того же пористого материала могут быть оптимизированы в широком диапазоне за счет уплотнения его структуры при пластической деформации. Последующая пропитка полимером предотвращает дальнейшее структурное уплотнение пористого материала и может быть использована для стабилизации значений его модуля Юнга [69, 124].

Синтезированные микропористые сплавы и композиты на основе систем Ti_xFe_{100-x} и Ti_xNb_{100-x} относятся к новому классу конструкционных материалов. Уникальность данных материалов заключается в необычной комбинации параметров их прочности и жесткости. Согласно недавним исследованиям [69, 124], полученные металл-полимерные композиты охватывают значительную площадь «пустого пространства» на диаграмме Эшби [15] в области высокой прочности (205–260 МПа) и низкой жесткости (4,9–5,2 ГПа). Таким образом, пористые сплавы Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} , полученные методом деаллоинга, и композиты на их основе, открывают интересные возможности для применения их в качестве более совершенных биомедицинских имплантатов.

Выводы по главе 5

1. Обнаружено, что синтезированные микропористые сплавы Ti_xNb_{100-x} , Ti_xFe_{100-x} характеризуются бинепрерывной структурой, состоящей из взаимосвязанных микропор и микрокристаллических лигаментов. В сплавах на основе Ti_xFe_{100-x} ($Ti_{88,2}Fe_{11,8}@51об\%$ и $Ti_{88,2}Fe_{11,8}@53об\%$) содержатся также незначительные вкрапления дендритных структур в пористой матрице.
2. Определено, что параметры процесса деаллоинга значительно влияют на фазообразование микропористых сплавов Ti_xNb_{100-x} . В частности, более низкая температура деаллоинга (1073 К) сплава предшественника $Ti_{26}Nb_4Cu_{70}$ способствует стабилизации α'' мартенсита и β -Ti фазы, а более высокая температура деаллоинга (1173 К) обеспечивает стабилизацию одной β -Ti фазы.
3. Установлено, что микропористые сплавы Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} , полученные при более высокой температуре деаллоинга (1173 К), являются более прочными и жесткими по сравнению с теми, которые синтезируются при более низкой температуре (1073 К) вследствие увеличения размера лигаментов. В частности, средний размер лигаментов образцов Ti_xNb_{100-x} после деаллоинга при 1073 К составляет 0,55 мкм, а при 1173 К – 0,75 мкм.
4. Обнаружено, что исследованные микропористые сплавы Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} обладают благоприятными в контексте биомедицины механическими характеристиками: высокими значениями предела текучести (до 151 МПа) и низкими значениями модуля Юнга (2,9–4,5 ГПа).
5. Показано, что эффективным методом увеличения предела текучести микропористых сплавов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} является их пропитка полимером ВРФ. Значения предела текучести исследованных металл-полимерных композитов достигают 205–260 МПа, что превышает соответствующие значения для кортикальной кости (50–150 МПа), тогда как значения их модуля Юнга (4,9–5,2 ГПа) сопоставимы со значениями последней (4–30 ГПа).

6 Микроструктура и механические свойства сплавов на основе системы Ti-Ni

Настоящая глава посвящена изучению фазовых превращений, микроструктуры и физико-механических свойств сплавов на основе систем Ti-Ni, Ti-Ni-Fe, Ti-Ni-Cu и Ti-Ni-Cu-Fe с эффектами памяти формы (ЭПФ). Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) показал, что при комнатной температуре все исследованные сплавы находятся преимущественно в B2-аустенитном состоянии. По низкотемпературным рентгенодифрактометрическим данным был определен фазовый состав и измерены параметры B2-аустенита и мартенсита сплавов. Установлено, что температуры термоупругого мартенситного превращения (ТМП) легированных сплавов могут быть уменьшены по сравнению с повышенным температурным интервалом ТМП в бинарном стехиометрическом сплаве $Ti_{50}Ni_{50}$ и в данном случае приближены в интервал температур 223–373 К при отклонении от стехиометрического состава или замещением никеля железом или медью. В двойных нестехиометрических и тройных сплавах, легированных Fe, ТМП происходит ступенчато по схеме B2–R–B19' или B2–R, а в легированных Cu и Fe по схеме B2–B19–B19'. Показано, что R, B19 и B19'-мартенситы имеют преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов попарно двойникованных тонких когерентных пластин нано- и субмикроструктурных кристаллов с плоскими границами габитусов по $(11\bar{1})$ или $(011)_{B19(B19')}$, тогда как R-мартенсит имеет плоскости двойникования по (101) и $(100)_R$. Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в [126, 127].

6.1 Термоупругие мартенситные превращения и микроструктура сплавов

В сплавах на основе Ti-Ni для измерений критических температур начала (M_s , A_s) и конца (M_f , A_f) прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) ТМП наиболее часто используют температурные измерения электросопротивления $\rho(T)$ [38, 40, 41]. Нами были выполнены измерения кривых $\rho(T)$ в термоциклах «охлаждение –

нагрев – охлаждение» для всех изучаемых сплавов, на которых отчетливо идентифицируются температурные «петли» $\rho(T)$, соответствующие температурным гистерезисам ТМП (рисунок 6.1). Критические температуры ТМП были определены по $\rho(T)$ методом двух касательных. Они приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Критические температуры ТМП в сплавах на основе Ti-Ni

Сплав	Последовательность ТМП	M_s [K]	M_f [K]	M'_s [K]	M'_f [K]	A_s [K]	A_f [K]	A'_s [K]	A'_f [K]
Ti ₅₀ Ni ₅₀	B2–B19'–B2	343	319	–	–	353	373	–	–
Ti ₄₉ Ni ₅₁	B2–B19'–B2	195	150	–	–	210	220	–	–
Ti _{49.5} Ni _{50.5}	B2–R–B19'–B2	300	270	270	210	320	325	–	–
Ti ₅₀ Ni ₄₉ Fe ₁	B2–R–B19'–B2	310	290	280	245	260	320	–	–
Ti ₅₀ Ni ₄₇ Fe ₃	B2–R–B19'–R–B2	270	250	150	120	190	215	255	280
Ti ₅₀ Ni ₄₀ Cu ₁₀	B2–B19–B19'–B19–B2	330	300	230	150	185	235	310	345
Ti ₅₀ Ni ₃₈ Cu ₁₀ Fe ₂	B2–B19–B19'–B19–B2	250	230	150	105	120	175	250	270

Анализ показал, что по мере обогащения никелем относительно стехиометрического состава или легирования Fe (1 и 3 ат. %), Cu (10 ат. %) или Cu (10 ат. %) и Fe (2 ат. %) все температуры ТМП снижаются в разной степени в зависимости от содержания и сорта легирующих добавок. Усложняется и последовательность прямого ТМП при охлаждении: легирование железом вызывает образование промежуточного R-мартенсита, а легирование медью, напротив, промежуточного B19-мартенсита. Интересно, что дополнительное легирование железом в сплаве с медью, не изменив последовательности ТМП, привело лишь к пропорциональному снижению критических температур. При этом обратное ТМП при нагреве может происходить либо без образования промежуточного R-мартенсита, либо строго в обратной последовательности B19'–R–B2. Однако, в случае двухступенчатого ТМП – B2–B19–B19', обратное ТМП воспроизводится полностью.

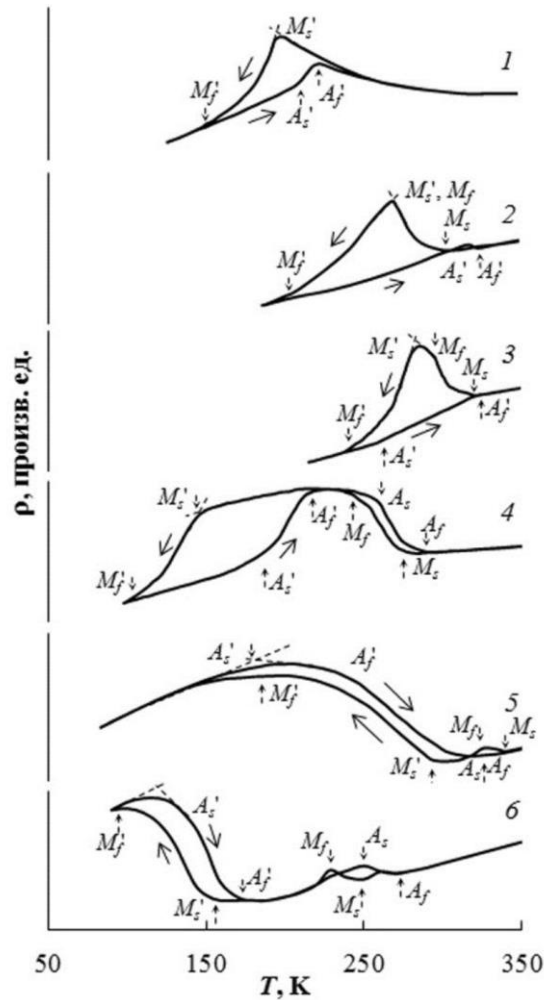


Рисунок 6.1 – Температурные зависимости электросопротивления сплавов $\rho(T)$: $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ (кривая 1), $\text{Ti}_{49,5}\text{Ni}_{50,5}$ (кривая 2), $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Fe}_1$ (кривая 3), $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ (кривая 4), $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ (кривая 5), $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2$ (кривая 6)

При электронномикроскопическом изучении микроструктуры исследуемых квазибинарных сплавов на основе Ti-Ni было установлено, что в данных сплавах формируется преимущественно пакетная морфология попарно двойникованных мартенситных кристаллов (рисунки 6.2–6.4). При этом общим для мартенситов R, B19 и B19' является наличие тонких вторичных двойников I и II типа по различным системам сдвига, практически параллельным системе мягкого сдвига $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle$ в B2-аустените, индивидуальным для каждого мартенсита (для R – по плоскостям $\{101\}$ и $\{100\}$, для B19 и B19' по (111) или (011)). Особенность внутренней структуры кристаллов B19' заключается в присутствии тонких

вторичных составных нанодвойников и дефектов упаковки по $(001)_{B19'}$ (рисунки 6.2 и 6.4).

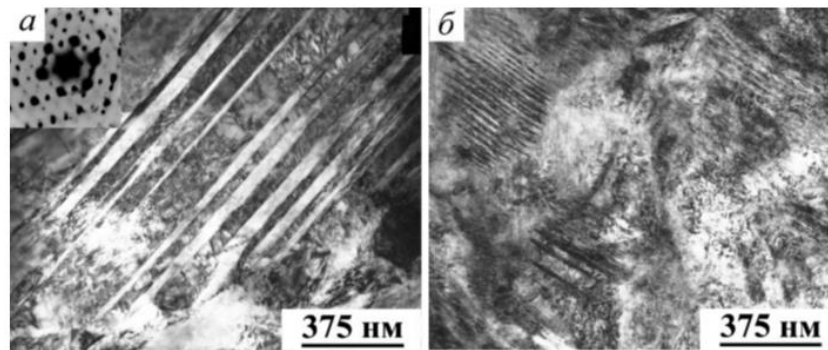


Рисунок 6.2 – Электронно-микроскопические изображения пакетного $B19'$ -мартенсита сплава $Ti_{50}Ni_{50}$ и микроэлектронограмма (на вставке)

При этом на электронограммах им отвечают острые тяжи по направлениям обратной решетки по $[001]_{B19'}$ (рисунок 6.2, а, вставка). Нанодвойники типа $(001)_{B19'}$, расположенные под углом к границам двойников в пакетах, выявляются, например, и на темнопольном изображении (рисунок 6.4, г). Необычной характерной особенностью внутренней структуры кристаллов R и B19 мартенсита при отсутствии вторичных внутренних нанодвойников является наличие антифазных доменов, визуализируемых на темнопольных электронно-микроскопических изображениях по их границам (АФГ) (рисунки 6.3, б и 6.4, в). Очевидно, что столь высокая дефектность образующейся при ТМП тонкой структуры R и B19' обуславливает возрастание электросопротивления в межкритическом интервале температур M_s-M_f , $A_f-A'_s$.

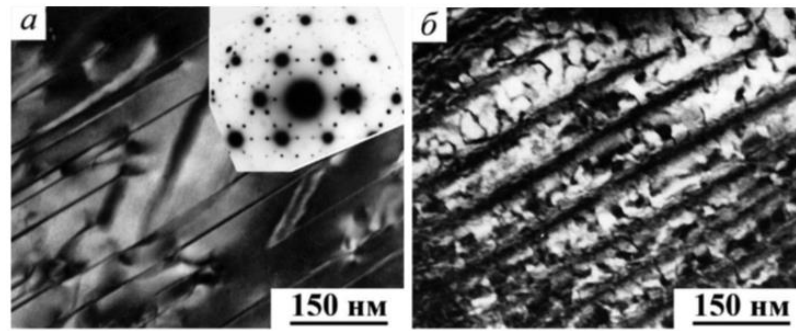


Рисунок 6.3 – Электронно-микроскопические изображения пакетного R-мартенсита сплава $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ и микроэлектронограмма (на вставке)

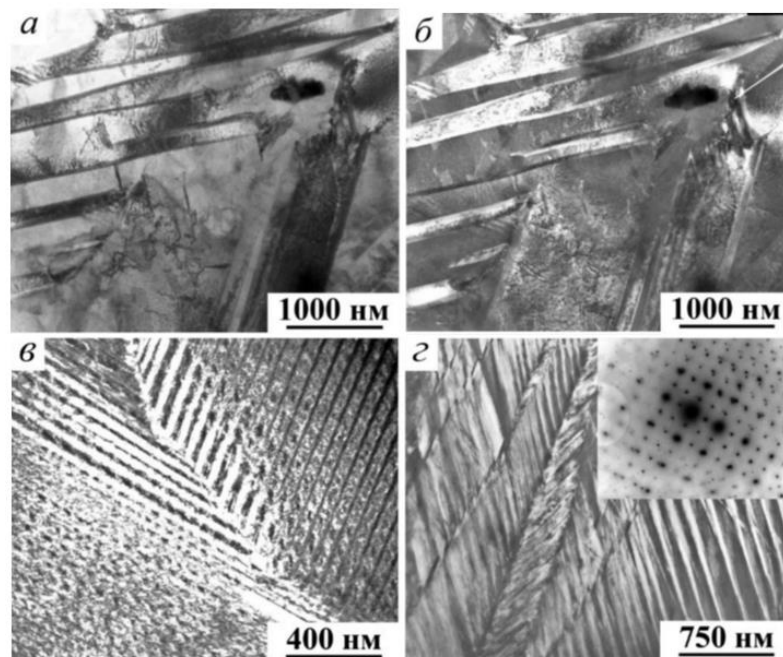


Рисунок 6.4 – Электронно-микроскопические изображения мартенсита сплавов: (а, б) $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ и (в, г) $Ti_{50}Ni_{38}Cu_{10}Fe_2$; (а–в) В19 и (г) В19' и микроэлектронограмма (на вставке)

6.2 Упругие и механические свойства сплавов

Измерения упругих констант на монокристаллах ультразвуковым методом показали, что все изученные сплавы на основе Ti-Ni испытывают ярко выраженное предмартенситное квазиизотропное размягчение кристаллической решетки В2-аустенита, при котором все независимые модули C_{11} , C_{44} и $C'=(C_{11}-C_{12})/2$ испытывают практически одинаковое уменьшение при приближении к

межкритическому интервалу температур ТМП (рисунок 6.5). При этом их поликристаллический модуль Юнга вблизи комнатной температуры варьирует в диапазоне 45–55 ГПа в интервале температур 223–373 К [40].

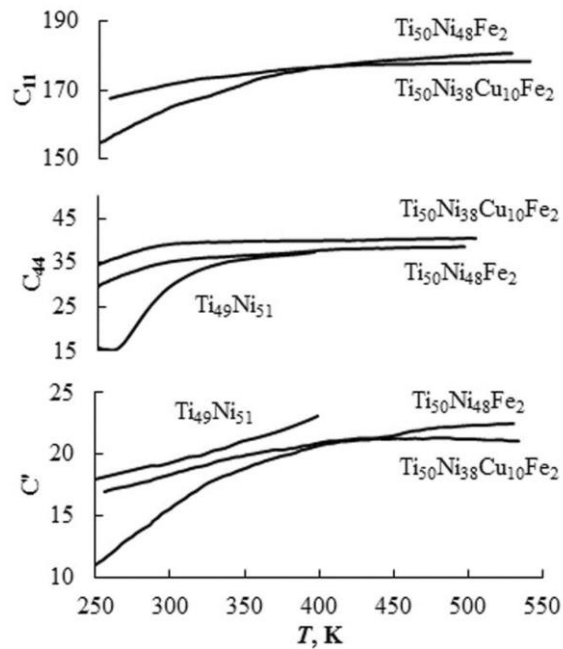


Рисунок 6.5 – Температурные зависимости модулей упругости (ГПа)

Результаты механических испытаний проволочных образцов из сплавов на основе Ti-Ni на растяжение при комнатной температуре приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Механические свойства сплавов на основе Ti-Ni

Сплав	σ_m , [МПа]	σ_T , [МПа]	σ_B , [МПа]	σ_p , [МПа]	δ , [%]	ϵ_p , [%]
Ti ₅₀ Ni ₅₀	200	850	1200	650	40	6
Ti _{49,5} Ni _{50,5}	130	630	1600	500	75	5
Ti ₅₀ Ni ₄₉ Fe ₁	200	720	1000	520	24	5
Ti ₅₀ Ni ₄₇ Fe ₃	–	650	950	–	18	–
Ti ₅₀ Ni ₄₅ Cu ₅	120	580	750	460	18	4
Ti ₅₀ Ni ₄₀ Cu ₁₀	100	530	750	430	25	3
Ti ₅₀ Ni ₃₅ Cu ₁₅	70	490	750	420	20	3

Согласно таблице 6.2, для изученных закаленных сплавов на основе Ti-Ni следует, что их механические свойства варьируют в достаточно широком интервале: предел фазовой текучести σ_m находится в диапазоне 70–200 МПа, предел деформационной текучести σ_T – в диапазоне 490–850 МПа, предел прочности σ_B – в диапазоне 750–1600 МПа, величина реактивного сопротивления σ_p – в диапазоне 420–650 МПа, величина относительного удлинения δ – в диапазоне 18–75 %, обратимая деформация ε_p , определяющая эффект сверхупругости (ЭСУ), – в диапазоне 3–6 %. Очевидно, что большую роль играет химическая чистота сплавов по углероду и кислороду, содержание которых в сплаве Ti_{49,5}Ni_{50,5} – 0,0372 мас. % и 0,0167 мас. %, соответственно, тогда как в остальных сплавах оно находится в пределах 0,07–0,1 мас. %.

Сравнивая физико-механические характеристики изученных в настоящей главе коррозионностойких биосовместимых сплавов на основе Ti-Ni с ЭПФ и микропористых сплавов Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x} биомедицинского назначения, разработанных и изученных в главах 3–5, можно заключить следующее. Значения модуля Юнга сплавов на основе Ti-Ni (45–55 ГПа) превышают его значения как для микропористых сплавов Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x} (3–21 ГПа), так и для кортикальной кости (4–30 ГПа). При этом наличие ЭПФ и ЭСУ в сплавах Ti-Ni, очевидно, неблагоприятно проявит себя при их применении в качестве костезамещающих имплантатов. Таким образом, в данном качестве предпочтительно использование микропористых титановых сплавов.

Выводы по главе 6

1. Показано, что в сплавах на основе Ti-Ni по мере обогащения никелем (50,5–51 ат. %) относительно стехиометрического состава или легирования Fe (1 и 3 ат. %), Cu (10 ат. %) или одновременно Cu (10 ат. %) и Fe (2 ат. %) все температуры ТМП могут быть понижены в разной степени в зависимости от содержания и сорта легирующих добавок в интервал ТМП вблизи комнатной температуры. При этом может усложняться и последовательность ТМП: легирование железом приводит к образованию промежуточного R-мартенсита, а легирование медью, напротив, промежуточного B19-мартенсита. Интересно, что одновременное легирование железом и медью, не изменяя последовательности ТМП, привело к пропорциональному снижению критических температур.
2. Установлено, что все изученные сплавы различного медицинского назначения на основе Ti-Ni испытывают ярко выраженное предмартенситное квазиизотропное размягчение кристаллической решетки B2-аустенита, при котором значения всех независимых модулей C_{11} , C_{44} и $C'=(C_{11}-C_{12})/2$ практически одинаково уменьшаются при приближении к межкритическому интервалу температур ТМП. При этом модуль Юнга исследованных сплавов варьирует в пределах 45–55 ГПа в температурном интервале 223–373 К.
3. Определено, что общим для мартенситных фаз R, B19 и B19' является наличие тонких вторичных двойников I и II типа по различным системам сдвига, практически параллельным системе мягкого сдвига $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle$ в B2-аустените, индивидуальным для каждого мартенсита (для R – по плоскостям $\{101\}$ и $\{100\}$, для B19 и B19' по (111) или (011)).
4. В соответствии с полученными данными по упругим и механическим характеристикам, изученные высокопрочные низко модульные сплавы на основе Ti-Ni, обладающие 100 % эффектом памяти формы и эффектом сверхупругости 3–6 %, могут быть использованы в качестве медицинского инструмента с эффектом памяти формы или сверхупругих имплантатов.

Заключение

В настоящей диссертационной работе достигнута цель и решены все поставленные задачи. Впервые методом деаллоинга в жидком магнии синтезированы микропористые бинарные сплавы систем Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe (обобщенно обозначенные $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$) и металл-полимерные композиты на основе $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}$, а также получен ряд объемных сплавов на основе Ti-Ni для биомедицинских применений. Комплексное исследование закономерностей формирования микроструктуры, фазовых превращений и физико-механических свойств вышеперечисленных сплавов привело к получению следующих основных результатов:

1. Обнаружено, что все синтезированные методом деаллоинга микропористые бинарные сплавы на основе систем Ti_xZr_{100-x} , Ti_xHf_{100-x} , Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} характеризуются бинепрерывной структурой, состоящей из взаимосвязанных однородно распределенных микропор и микрокристаллических лигаментов. В сплавах на основе Ti_xFe_{100-x} содержатся также незначительные вкрапления дендритных структур в пористой матрице.
2. Показано, что увеличение температуры деаллоинга при постоянном времени, а также увеличение времени деаллоинга при постоянной температуре приводит к увеличению размера микрокристаллических лигаментов в исследованных сплавах. В частности, увеличение времени от 10 до 20 мин при постоянной температуре (1073 К) или температуры от 1123 до 1173 К при постоянном времени (5 мин) процесса деаллоинга сплава TiZr@49об% приводит к увеличению размера его лигаментов в пределах 1,3–2,4 и 1,3–1,9 мкм, соответственно.
3. Обнаружено, что температура процесса деаллоинга влияет на фазообразование микропористых материалов, особенно в случае со сплавами системы Ti_xNb_{100-x} . В частности, более низкая температура деаллоинга (1073 К) сплава предшественника $Ti_{26}Nb_4Cu_{70}$ способствует стабилизации α' мартенсита и β -Ti фазы, а более высокая (1173 К) обеспечивает стабилизацию одной β -Ti фазы.

4. Установлено, что уменьшение содержания Cu в сплавах-предшественниках $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ приводит к более высоким значениям объемной доли твердой фазы в микропористых сплавах $\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$. Так, уменьшение содержания Cu от 70 до 40 ат. % в сплавах-предшественниках $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ увеличивает объемную долю твердой фазы в микропористых сплавах $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$ от 49 до 79 об. %.
5. Определено, что увеличение содержания Ti и, соответственно, уменьшение концентрации Zr при одинаковом количестве Cu в сплавах-предшественниках $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ также приводит к увеличению объемной доли твердой фазы в микропористых сплавах $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$. В частности, увеличение содержания Ti от 25 до 75 ат. % при одинаковом количестве Cu в сплавах-предшественниках $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ приводит к увеличению объемной доли твердой фазы микропористых сплавов $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$ в пределах 58–70 %.
6. Установлено, что предел текучести и модуль Юнга микропористых сплавов существенно зависят от объемной доли твердой фазы. В частности, значения предела текучести и модуля Юнга сплавов $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$ могут быть повышены в диапазонах 110–480 МПа и 3–15 ГПа, соответственно, за счет увеличения объемной доли твердой фазы от 49 до 79 об. %.
7. Показано, что другим эффективным методом увеличения предела текучести микропористых сплавов $\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$ является пропитка полимером ВРФ. Значения предела текучести металл-полимерных композитов $\text{Ti}_{50}\text{Hf}_{50}@59\text{об}\%+\text{ВРФ}$, $\text{Ti}_{62,5}\text{Hf}_{37,5}@54\text{об}\%+\text{ВРФ}$, $\text{Ti}_{75}\text{Hf}_{25}@55\text{об}\%+\text{ВРФ}$, $\text{Ti}_{88,2}\text{Fe}_{11,8}@53\text{об}\%+\text{ВРФ}$ и $\text{Ti}_{89,4}\text{Nb}_{10,6}@48\text{об}\%+\text{ВРФ}$ находятся в диапазоне 205–266 МПа, что превышает соответствующие значения для непропитанных сплавов (72–151 МПа) и кортикальной кости (50–150 МПа), тогда как значения их модуля Юнга (5–21 ГПа) сопоставимы со значениями для последней (4–30 ГПа).
8. Определено, что в сплавах на основе Ti-Ni по мере обогащения никелем (50,5–51 ат. %) относительно стехиометрического состава или легирования Fe (1 и 3 ат. %), Cu (10 ат. %) или одновременно Cu (10 ат. %) и Fe (2 ат. %)

температуры ТМП понижаются в зависимости от содержания и сорта легирующих добавок и усложняется последовательность ТМП: легирование железом приводит к образованию промежуточного R-мартенсита, а легирование медью, напротив, промежуточного B19-мартенсита. При этом происходит практически одинаковое уменьшение значений всех независимых модулей C_{11} , C_{44} и $C'=(C_{11}-C_{12})/2$ при приближении к интервалу температур ТМП. Модуль Юнга полученных сплавов варьирует в пределах 45–55 ГПа в температурном интервале 223–373 К.

Список литературы

1. Biomedical applications of polymer-composite materials: A review / S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, K.W. Leong // *Composites Science and Technology*. – 2001. – Vol. 61, No. 9. – P. 1189–1224.
2. *Biomaterials Engineering and Devices: Human Applications* / ed. by D.L. Wise, D.J. Trantolo, K.-U. Lewandrowski, J.D. Gresser, M.V. Cattaneo, M.J. Yaszemski. – Berlin, Germany: Humana Press, 2000. – P. 205–319.
3. Park J.B. *Biomaterials: Principles and Applications* / ed. by J.B. Park, J.D. Bronzino. – Boca Raton, FL: CRC Press, 2003. – P. 1–241.
4. Биоимплантаты на основе пористого титана с алмазоподобными пленками для замещения костной ткани / А.П. Рубштейн, Э.Б. Макарова, И.Ш. Трахтенберг, Ю.М. Захаров. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. – 136 с.
5. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review / M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia // *Progress in Materials Science*. – 2009. – Vol. 54. – P. 397–425.
6. Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030 / S. Kurtz, K. Ong, E. Lau, F. Mowat, M. Halpern // *Journal of Bone and Joint Surgery – Series A*. – 2007. – Vol. 89, No. 4. – P. 780–785.
7. Севастьянов В.И. Биосовместимые материалы / под ред. В.И. Севастьянова, М.П. Кирпичникова. – М.: Медицинское информационное агентство, 2011. – 544 с.
8. Long M. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective / M. Long, H.J. Rack // *Biomaterials*. – 1998. – Vol. 19, No. 18. – P. 1621–1639.
9. Wang K. The use of titanium for medical applications in the USA / K. Wang // *Materials Science and Engineering A*. – 1996. – Vol. 213, No. 1–2. – P. 134–137.
10. Официальный сайт American Academy of Orthopaedic Surgery [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.aaos.org> (дата обращения: 11.10.2017).
11. Katz L.J. Anisotropy of Young's modulus of bone / L.J. Katz // *Nature*. – 1980. – Vol. 283. – P. 106–107.

12. Black J. Handbook of biomaterials properties / ed. by J. Black, G.W. Hastings. – London UK: Chapman and Hall, 1998. – 629 p.
13. Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness / D.R. Sumner, T.M. Turner, R. Igloria, R.M. Urban, J.O. Galante // Journal of Biomechanics. – 1998. – Vol. 31, No. 10. – P. 909–917.
14. Кирюхин В.Ю. Задачи управления напряжениями в актуальных проблемах биомеханики / В.Ю. Кирюхин, Ю.И. Няшин // Российский журнал биомеханики. – 2005. – Том 9, № 4. – С. 9-27.
15. Ashby M.F. Materials Selection in Mechanical Design (3rd ed.) / ed. by M.F. Ashby. – UK: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. – 602 p.
16. Williams D.F. On the mechanisms of biocompatibility / D.F. Williams // Biomaterials. – 2008. – Vol. 29, No. 20. – P. 2941–2953.
17. Раздорский В.В. Оценка биосовместимости имплантатов из никелида титана в эксперименте на животных / В.В. Раздорский // Стоматология. – 2008. – Том 6, № 6. – С. 9–12.
18. Lymphocyte responses in patients with total hip arthroplasty / N.J. Hallab, S. Anderson, T. Stafford, T. Glant, J.J. Jacobs // Journal of Orthopaedic Research. – 2005. – Vol. 23, No. 2. – P. 384–391.
19. Sargeant A. Hip implants: Paper V. Physiological effects / A. Sargeant, T. Goswami // Materials and Design. – 2006. – Vol. 27, No. 4. – P. 287–307.
20. Large-sliding contact elements accurately predict levels of bone-implant micromotion relevant to osseointegration / M. Viceconti, R. Muccini, M. Bernakiewicz, M. Baleani, L. Cristofolini // Journal of Biomechanics. – 2000. – Vol. 33, No. 12. – P. 1611–1618.
21. Влияние нанокompозитных азотсодержащих углеродных пленок на формирование костной ткани в пористом титановом имплантате, содержащем гидроксиапатит / А.П. Рубштейн, И.Ш. Трахтенберг, Э.Б. Макарова, А.В. Осипенко // Перспективные материалы. – 2009. – № 3. – С. 52–56.
22. Okazaki Y. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro / Y. Okazaki, E. Gotoh // Biomaterials. – 2005. – Vol. 26, No. 1. – P. 11–21.

23. Wapner K.L. Implications of Metallic Corrosion in Total Knee Arthroplasty / K.L. Wapner // *Orthopaedics and Related Research*. – 1991. – Vol. 271 – P. 12–20.
24. Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies – a report of an IARC Monographs Programme Meeting / D.B. McGregor, R.A. Baan, C. Partensky, J.M. Rice, J.D. Wilbourn // *European Journal of Cancer*. – 2000. – Vol. 36, No. 3. – P. 307–313.
25. Teoh S.H. Fatigue of biomaterials: A review / S.H. Teoh // *International Journal of Fatigue*. – 2000. – Vol. 22, No. 10. – P. 825–837.
26. Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications / M. Niinomi // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2002. – Vol. 33, No. 3. – P. 477–486.
27. Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods / M. Niinomi // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 4. – P. 445–54.
28. Application of Vanadium-Free Titanium Alloys to Artificial Hip Joints / K. Maehara, K. Doi, T. Matsushita, Y. Sasaki // *Materials Transactions*. – 2002. – Vol. 43, No. 12 – P. 2936–2942.
29. Mechanical properties and microstructures of low cost β titanium alloys for healthcare applications / B. Gunawarman, M. Niinomi, T. Akahori, T. Souma, M. Ikeda, H. Toda // *Materials Science and Engineering C*. – 2005. – Vol. 25, No. 3. – P. 304–311.
30. Use of the ASI Titanium Stent in the Management of Bladder Outflow Obstruction Due to Benign Prostatic Hyperplasia / R.S. Kirby, S.R. Heard, P. Miller, I. Eardley, S. Holmes, J. Vale, J. Bryan, S. Liu // *Journal of Urology*. – 1992. – Vol. 148, No. 4. – P. 1195–1197.
31. Nag S. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys / S. Nag, R. Banerjee, H.L. Fraser // *Materials Science and Engineering C*. – 2005. – Vol. 25, No. 3. – P. 357–362.
32. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys / E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, J. Breme // *Biomaterials*. – 2004. – Vol. 25, No. 26. – P. 5705–5713.

33. Miller P.D. Friction and wear properties of titanium / P.D. Miller, J.W. Holladay // *Wear*. – 1958. – Vol. 2, No. 2. – P. 133–40.
34. Laing P.G. Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants / P.G. Laing, A.B. Ferguson, E.S. Hodge // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 1967. – Vol. 1, No. 1. – P. 135–149.
35. Lütjering G. Titanium / ed. by G. Lütjering, J.C. Williams. – Springer-Verlag Berlin, 2003. – 442 p.
36. Ильин А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства / под ред. А.А. Ильина, Б.А. Колачёва, И.С. Полькина. – М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 520 с.
37. Leyens C. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications / ed. by C. Leyens, M. Peters. – Wiley-VCH, 2003. – 513 p.
38. Хачин В.Н. Никелид титана: Структура и свойства / под ред. В.Н. Хачина, В.Г. Пушина, В.В. Кондратьева. – М.: Наука, 1992. – 160 с.
39. Курдюмов Г.В. Превращения в железе и сталях / под ред. Г.В. Курдюмова, Л.М. Утевского, Р.И. Энтина. – М.: Наука, 1977. – 238 с.
40. Пушин В.Г. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства / С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 440 с.
41. Пушин В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / под ред. В.Г. Пушина, В.В. Кондратьева, В.Н. Хачина. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 368 с.
42. Mechanical properties of the binary titanium-zirconium alloys and their potential for biomedical materials / E. Kobayashi, S. Matsumoto, H. Doi, T. Yoneyama, H. Hamaoka // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 1995. – Vol. 29, No. 8. – P. 943–950.
43. Zhou Y.L. Dynamic Young's Modulus and Mechanical Properties of Ti-Hf Alloys / Y.L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori // *Materials Transactions*. – 2004. – Vol. 45, No. 5. – P. 1549–1554.

44. Lee C.M. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys / C.M. Lee, C.P. Ju, J.H. Chern Lin // *Journal of Oral Rehabilitation*. – 2002. – Vol. 29, No. 4. – P. 314–322.
45. Bolzoni L. Understanding the properties of low-cost iron-containing powder metallurgy titanium alloys / L. Bolzoni, E.M. Ruiz-Navas, E. Gordo // *Materials and Design*. – 2016. – Vol. 110. – P. 317–323.
46. Lewis G. Properties of open-cell porous metals and alloys for orthopaedic applications / G. Lewis // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2013. – Vol. 24. – P. 2293–2325.
47. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering / I.-H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi, S. Hanada // *Scripta Materialia*. – 2003. – Vol. 49, No. 12 – P. 1197–1202.
48. Fabrication and Mechanical Properties of Porous Ti/HA Composites for Bone Fixation Devices / N. Nomura, K. Sakamoto, K. Takahashi, S. Kato // *Materials transactions*. – 2010. – Vol. 51, No. 8. – P. 1449–1454.
49. BMP-Induced osteogenesis on the surface of hydroxyapatite with geometrically feasible and nonfeasible structures: Topology of osteogenesis / Y. Kuboki, H. Takita, D. Kobayashi, E. Tsuruga, M. Inoue, M. Murata, N. Nagai Y. Dohi, H. Ohgushi // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 1998. – Vol. 39, No. 2. – P. 190–199.
50. Potential of ceramic materials as permanently implantable skeletal prostheses / S.F. Hulbert, F.A. Young, R.S. Mathews, J.J. Klawitter, C.D. Talbert, F.H. Stelling // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 1970. – Vol. 4, No. 3. – P. 433–456.
51. A two-scale model for predicting elastic properties of porous titanium formed with space-holders / W. Niu, S. Gill, H. Dong, C. Bai // *Computational Materials Science*. – 2010. – Vol. 50, No. 1. – P. 172–178.
52. Angelo P.C. Powder metallurgy: Science, Technology and Applications / ed. by P.C. Angelo, R. Subramanian. – Eastern Economy Edition, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2008. – 312 p.
53. High porosity and large pore size shape memory alloys fabricated by using pore-forming agent (NH₄HCO₃) and capsule-free hot isostatic pressing / Y.P. Zhang, B.

- Yuan, M.Q. Zeng, C.Y. Chung, X.P. Zhang // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2007. – Vol. 192–193. – P. 439–442.
54. Ryan G. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications / G. Ryan, A. Pandit, D.P. Apatsidis // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27. – P. 2651–2670.
55. Aydoğmuş T. Processing of porous TiNi alloys using magnesium as space holder / T. Aydoğmuş, Ş. Bor // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 478, No. 1–2. – P. 705–710.
56. Bansiddhi A. Shape-memory NiTi foams produced by replication of NaCl space-holders / A. Bansiddhi, D.C. Dudand // *Acta Biomaterialia*. – 2008. – Vol. 4, No. 6. – P. 1996–2007.
57. Ductility of a Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting of prealloyed powders / L. Facchini, E. Magalini, P. Robotti, A. Molinari, S. Höges, K. Wissenbach // *Rapid Prototyping Journal*. – 2010. – Vol. 16, No. 6. – P. 450–459.
58. Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy / L.C. Zhang, D. Klemm, J. Eckert, Y.L. Hao, T.B. Sercombe // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 65, No. 1. – P. 21–24.
59. Bioactive Ti metal analogous to human cancellous bone: Fabrication by selective laser melting and chemical treatments / D.K. Pattanayak, A. Fukuda, T. Matsushita, M. Takemoto, S. Fujibayashi, K. Sasaki, N. Nishida, T. Nakamura, T. Kokubo // *Acta Biomaterialia*. – 2011. – Vol. 7, No. 3. – P. 1398–1405.
60. Fabrication of ultra-fine grained and dispersion-strengthened titanium materials by spark plasma sintering / D. Handtrack, F. Despana, C. Sauer, B. Kieback, N. Reinfried, Y. Grin // *Materials Science and Engineering A*. – 2006. – Vol. 437, No. 2. – P. 423–429.
61. Forty A.J. Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding / A.J. Forty // *Nature*. – 1979. – Vol. 282. – P. 597–598.
62. Forty A.J. A micromorphological study of the dissolution of silver-gold alloys in nitric acid / A.J. Forty, P. Durkin // *Philosophical Magazine A: Physics of*

- Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties. – 1980. – Vol. 42, No. 3. – P. 295–318.
63. Pugh D.V. Formation of nanoporous platinum by selective dissolution of Cu from Cu_{0.75}Pt_{0.25} / D.V. Pugh, A. Dursun, S.G. Corcoran // *Journal of Materials Research*. – 2003. – Vol. 18, No. 1. – P. 216–221.
64. Hakamada M. Fabrication of nanoporous palladium by dealloying and its thermal coarsening / M. Hakamada, M. Mabuchi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 479, No. 1–2. – P. 326–329.
65. Min U.S. The microstructure and dealloying kinetics of a Cu-Mn alloy / U.S. Min, J.C.M. Li // *Journal of Materials Research*. – 1994. – Vol. 9, No. 11. – P. 2878–2883.
66. Smith A.J. Kinetics and mechanism of the preparation of Raney® copper / A.J. Smith, T. Tran, M.S. Wainwright // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1999. – Vol. 29, No. 9. – P. 1085–1094.
67. Hakamada M. Preparation of nanoporous Ni and Ni-Cu by dealloying of rolled Ni-Mn and Ni-Cu-Mn alloys / M. Hakamada, M. Mabuchi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 485, No. 1–2. – P. 583–587.
68. Dealloying by metallic melt / T. Wada, K. Yubuta, A. Inoue, H. Kato // *Materials Letters*. – 2011. – Vol. 65, No. 7. – P. 1076–1078.
69. Okulov I.V. Dealloying-based interpenetrating-phase nanocomposites matching the elastic behavior of human bone / I.V. Okulov, J. Weissmüller, J. Markmann // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7, No 20. – P. 1–7.
70. Nano- to submicro-porous β -Ti alloy prepared from dealloying in a metallic melt / T. Wada, A.D. Setyawan, K. Yubuta, H. Kato // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 65, No. 6. – P. 532–535.
71. Optimizing niobium dealloying with metallic melt to fabricate porous structure for electrolytic capacitors / J.W. Kim, M. Tsuda, T. Wada, K. Yubuta, S.G. Kim, H. Kato // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 84. – P. 497–505.
72. Kinetics and morphological evolution of liquid metal dealloying / I. McCue, B. Gaskey, P.A. Geslin, A. Karma, J. Erlebacher // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 115. – P. 10–23.

73. Tsuda M. Kinetics of formation and coarsening of nanoporous α -titanium dealloyed with Mg melt / M. Tsuda, T. Wada, H. Kato // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 114, No. 11 – P. 1–8.
74. Wada T. Three-dimensional open-cell macroporous iron, chromium and ferritic stainless steel / T. Wada, H. Kato // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 68, No. 9. – P. 723–726.
75. Topology-generating interfacial pattern formation during liquid metal dealloying / P.A. Geslin, I. McCue, B. Gaskey, J. Erlebacher, A. Karma // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6. – P. 1–19.
76. Wada T. Preparation of hierarchical porous metals by two-step liquid metal dealloying / T. Wada, P.A. Geslin, H. Kato // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 142. – P. 101–105.
77. Heiden M. Surface modifications through dealloying of Fe-Mn and Fe-Mn-Zn alloys developed to create tailorable, nanoporous, bioresorbable surfaces / M. Heiden, D. Johnson, L. Stanciu // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 103. – P. 115–127.
78. Sasaki K. Interface oral health science 2014: Innovative research on biosis-abiosis intelligent interface / ed. by K. Sasaki, S. Osamu, N. Takahashi. – Springer Japan, 2015. – 351 p.
79. Size Effects in the Mechanical Properties of Bulk Bicontinuous Ta/Cu Nanocomposites Made by Liquid Metal Dealloying / I. McCue, S. Ryan, K. Hemker, X. Xu, N. Li, M. Chen, J. Erlebacher // *Advanced Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 18, No. 1. – P. 46-50.
80. Wada T. In *Interface Oral Health Science 2014: Innovative Research on Biosis-Abiosis Intelligent Interface*. Chapter: Surface improvement for biocompatibility of Ti-6Al-4V by dealloying in metallic melt / T. Wada, H. Kato. – Springer Japan, 2015. – P. 93–101.
81. Boer F.R. Cohesion in metals / ed. by F.R. Boer, D.G. Perrifor. – Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V., 1988. – 758 p.
82. Takeuchi 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 / A. Takeuchi, A. Inoue // *Materials Transactions*. – 2005. – Vol. 46, No. 12. – P. 2817–2829.
83. Tanaka Y. Growth behavior of compound layers during reactive diffusion between solid Cu and liquid Al / Y. Tanaka, M. Kajihara, Y. Watanabe // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – Vol. 445–446. – P. 355–363.
84. Sakama T. Kinetics of reactive diffusion between Pd-Ag alloys and Sn at solid-state temperatures / T. Sakama, M. Kajihara, // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 475, No. 1–2. – P. 608–613.
85. Meguro K. Growth behavior of compounds due to solid-state reactive diffusion between Cu and Al / K. Meguro, M. O, M. Kajihara // *Journal of Materials Science*. – 2012. – Vol. 47, No. 12. – P. 4955–4964.
86. Ishida T. The interaction of molten copper with solid iron / T. Ishida // *Journal of Materials Science*. – 1986. – Vol. 21, No. 4. – P. 1171–1179.
87. Nonaka K. Reaction Diffusion in Mg-Cu System / K. Nonaka, T. Sakazawa, H. Nakajima // *Materials Transactions, JIM*. – 1995. Vol. 36, No. 12. – P. 1463–1466.
88. Lommel J.M. The Isothermal Transfer from Solid to Liquid in Metal Systems / J.M. Lommel and B. Chalmers // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. – 1959. – Vol. 215. – P. 499–508.
89. Sutton A.P. *Interfaces in Crystalline Materials* / ed. by A.P. Sutton and R.W. Balluffi. – Oxford, England: Oxford Science Publication, 2007. – 603 p.
90. Taguchi O. Reaction diffusion in the Cu-Ti system / O. Taguchi, Y. Iijima, K. Hirono // *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*. – 1990. – Vol. 54–56. – P. 619–627.
91. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: Critical evaluation and correlation / Y. Du, Y.A. Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He, F.-Y. Xie // *Materials Science and Engineering A*. – 2003. – Vol. 363, No. 1–2. – P. 140–151.
92. Dissolution Rate of Stationary Solid Copper Cylinder into Molten Al-Cu and Mg-Cu Alloys / H.G. Katayama, T. Momono, M. Doe, H. Saithoh // *ISIJ international*. – 1994. – Vol. 34, No. 2. – P. 171–176.

93. Evolution of nanoporosity in dealloying / J. Erlebacher, M.J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki. *Nature*. – 2001. – Vol. 410, No. 6827. – P. 450–453.
94. Burke J.E. Some factors affecting the rate of grain growth in metals / J.E. Burke // *Transactions of the AIME*. – 1949. – Vol. 180. – P. 73–91.
95. Doña J.M. Mechanism of surface diffusion of gold adatoms in contact with an electrolytic solution / J.M. Doña, J. González-Velasco // *Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – Vol. 97, No. 18. – P. 4714–4719.
96. Herring C. Effect of change of scale on sintering phenomena / C. Herring // *Journal of Applied Physics*. – 1950. – Vol. 21, No. 4. – P. 301–303.
97. Qian L.H. Ultrafine nanoporous gold by low-temperature dealloying and kinetics of nanopore formation / L.H. Qian, M.W. Chen // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 91, No. 8.
98. Nucleation and growth of nanoporous copper ligaments during electrochemical dealloying of Mg-based metallic glasses / X. Luo, R. Li, L. Huang, T. Zhang // *Corrosion Science*. – 2013. – Vol. 67. – P. 100–108.
99. Modeling of surface diffusion in hcp Zr and Ti / M.I. Pascuet, J.R. Fernández, R.C. Pasianot, A.M. Monti // *Interface Science*. – 2003. – Vol. 11, No. 1. – P. 121–129.
100. Niinomi M. Development of new metallic alloys for biomedical applications / M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – Vol. 8. – P. 3888–3903.
101. Designing biocompatible Ti-based metallic glasses for implant applications / M. Calin, A. Gebert, A.C. Ghinea, P.F. Gostin, S. Abdi, C. Mickel, J. Eckert // *Materials Science and Engineering C*. – 2013. – Vol. 33, No. 2. – P. 875–883.
102. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium / H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo, T. Kawasaki // *Biomaterials*. – 2001. – Vol. 22, No. 11. – P. 1253–1262.
103. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials / D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro // *Materials Science and Engineering: A*. – 1998. – Vol. 243, No. 1–2. – P. 244–249.

104. Human Umbilical Cord Perivascular (HUCPV) Cells: A Source of Mesenchymal Progenitors / R. Sarugaser, D. Lickorish, D. Baksh, M.M. Hosseini, J.E. Davies // *Stem Cells*. – 2005. – Vol. 23, No. 2 – P. 220–229.
105. Potential-dependent dynamic fracture of nanoporous gold / S. Sun, X. Chen, N. Badwe, K. Sieradzki // *Nature Materials*. – 2015. – Vol. 14, No. 9. – P. 894–898.
106. Wang K. Composites of Nanoporous Gold and Polymer / K. Wang, J. Weissmüller // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 25, No. 9. – P. 1280–1284.
107. Smallman R.E. *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering (6th ed.)* / ed. by R.E. Smallman, R.J. Bishop. – Oxford, England: Butterworth-Heinemann, 1999. – P. 394–405.
108. Nanoporous gold – testing macro-scale samples to probe small-scale mechanical behavior / N. Mameka, K. Wang, J. Markmann, E.T. Lilleodden, J. Weissmüller // *Materials Research Letters*. – 2016. – Vol. 4, No. 1. – P. 27–36.
109. Liu L.Z. Interpreting anomalous low-strength and low-stiffness of nanoporous gold: Quantification of network connectivity / L.Z. Liu, X.L. Ye, H.J. Jin // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 118. – P. 77–87.
110. Development of biomedical porous titanium filled with medical polymer by in-situ polymerization of monomer solution infiltrated into pores / M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, H. Tsutsumi, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara, T. Onishi, T. Shindoh // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2010. – Vol. 3, No. 1. – P. 41–50.
111. Nakai M. Mechanical and biodegradable properties of porous titanium filled with poly-L-lactic acid by modified in situ polymerization technique / M. Nakai, M. Niinomi, D. Ishii // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2011. – Vol. 4, No. 7. – P. 1206–1218.
112. Grandin H.M. A review of Titanium Zirconium (TiZr) alloys for use in endosseous dental implants / H.M. Grandin, S. Berner, M. Dard // *Materials*. – 2012. – Vol. 5, No. 8. – P. 1348–1360.

113. Mechanical Properties of Cast Ti-Hf Alloys / H. Sato, M. Kikuchi, M. Komatsu, O. Okuno, T. Okabe // Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials. – 2005. – Vol. 72B. – P. 362–367.
114. Nanoporous-gold-based composites: Toward tensile ductility / K. Wang, A. Kobler, C. Kübel, H. Jelitto, G. Schneider, J. Weissmüller // NPG Asia Materials. – 2015. – Vol. 7, No. 6. – e187.
115. ASM Handbook, Volume 3: Alloy Phase Diagrams (10th ed.) / ed. by H. Baker. – ASM International, Materials Park, 1992.
116. Crowninshield R.D. The response of compact bone in tension at various strain rates / R.D. Crowninshield, M.H. Pope // Annals of Biomedical Engineering. – 1974. – Vol. 2, No. 2. – P. 217–225.
117. McElhaney J.H. Dynamic response of bone and muscle tissue / J.H. McElhaney // Journal of Applied Physiology. – 1966. – Vol. 21, No. 4. – P. 1231–1236.
118. Hu K. Micromechanical and Three-Dimensional Microstructural Characterization of Nanoporous Gold-Epoxy Composites. PhD thesis / Kaixiong Hu. – Technische Universität, Hamburg-Harburg, Germany, 2017. – 154 p.
119. Microstructure and mechanical properties of new composite structured Ti-V-Al-Cu-Ni alloys for spring applications / I.V. Okulov, U. Kühn, T. Marr, J. Freudenberger, I.V. Soldatov, L. Schultz, C.-G. Oertel, W. Skrotzki, J. Eckert // Materials Science and Engineering A. – 2014. – Vol. 603. – P. 76–83.
120. ASM Handbook, Volume 2, Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials (10th ed.) / ASM International, Materials Park, 1990. – 3470 p.
121. Phase transformations and mechanical properties of biocompatible Ti-16.1Nb processed by severe plastic deformation / A. Panigrahi, M. Bönisch, T. Waitz, E. Schafler, M. Calin, J. Eckert, W. Skrotzki, M. Zehetbauer // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 628. – P. 434–441.
122. Giant thermal expansion and α -precipitation pathways in Ti-Alloys / M. Bönisch, A. Panigrahi, M. Stoica, M. Calin, E. Ahrens, M. Zehetbauer, W. Skrotzki, J. Eckert // Nature Communications. – 2017. – Vol. 8, No. 1. – P. 1–9.

123. Open porous dealloying-based biomaterials as a novel biomaterial platform / I.V. Okulov, A.V. Okulov, I.V. Soldatov, B. Luthringer, R. Willumeit-Römer, T. Wada, H. Kato, J. Weissmüller, J. Markmann // *Materials Science and Engineering C*. – 2018. – Vol. 88. – P. 95–103.
124. Dealloying-based metal-polymer composites for biomedical applications / A.V. Okulov, A.S. Volegov, J. Weissmüller, J. Markmann, I.V. Okulov // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 146. – P. 290–294.
125. Tuning microstructure and mechanical properties of open porous TiNb and TiFe alloys by optimization of dealloying parameters / I.V. Okulov, A.V. Okulov, A.S. Volegov, J. Markmann // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 154. – P. 68-72.
126. Влияние легирования медью и железом на термоупругие мартенситные превращения и физико-механические свойства сплавов никелида титана с эффектами памяти формы / Н.Н. Куранова, А.В. Окулов, А.В. Пушин, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2015. – № 12–3. – С. 422–426.
127. Multicomponent alloys with thermally, mechanically and magnetically controlled shape memory effects / A.V. Okulov, E.S. Belosludtseva, N.N. Kuranova, E.B. Marchenkova, A.V. Pushin, V.G. Pushin // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1389, No. 1. – 7 p.