

Сведения о выполненных работах в 2018 году  
по проекту «Создание биосовместимых сверхэластичных пористых сплавов из  
никелида титана с коррозионно-стойкой металлокерамической поверхностью»,  
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 18-12-00073

Руководитель д-р техн. наук Гюнтер Виктор Эдуардович

Пористые сплавы на основе интерметаллида  $TiNi$  получаемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) используются в качестве имплантационного материала для костной пластики в хирургии на протяжении 30 лет. Они обладают биосовместимостью, которая подтверждена экспериментами на животных и клинической практикой. Физические причины биомеханической совместимости материалов на основе никелида титана хорошо исследованы и неоднократно описаны в литературе. Однако физико-химические причины ограниченной биохимической совместимости этих сплавов до сих пор изучены недостаточно. Среди сплавов на основе никелида титана особое место занимают пористые сплавы, полученные методом СВС благодаря особенно успешной интеграции в живые биологические ткани. Успешную интеграцию этим сплавам обеспечивают особые свойства поверхности, которые приобретаются в момент получения сплава без дополнительной обработки.

Целью данной работы является изучение особенностей морфологии, элементного состава, структуры поверхностных слоев пористого никелида титана в проточном реакторе при СВС.

В соответствии с поставленными в проекте задачами на начальном этапе проекта были получены экспериментальные пористые образцы. Образцы получали из порошков титана и никеля методом СВС в атмосфере аргона. Полученные пористые образцы изучали применяя современные методики исследования и оборудование: электронную микроскопию (SEM, STEM) (Philips SEM 515, EDAX ECON IV, QUANTA 200 3D, JEM-2100F), световую микроскопию (Carl Zeiss Axiovert 40 MAT), рентгеновскую дифрактометрию (XRD-6000).

На основе качественного анализа дифракционной картины было установлено, что поверхность пористого СВС- $NiTi$  состоит из смеси кристаллических и аморфных фаз. При комнатной температуре кристаллическая фаза  $Ti_4Ni_2O$  с объемной долей 50–55% является основной фазой поверхностного слоя. Об этом свидетельствуют угловое распределение и высокая интенсивность главных рефлексов этой фазы [422], [511] и [440]. Известно, что фаза  $Ti_4Ni_2O$  образована за счет внедрения кислорода в интерметаллическую фазу  $Ti_2Ni$  и помимо кислорода, часто содержит углерод и азот. На рентгенограмме снятой с неоднородной и не плоской поверхности пористого  $NiTi$ -сплава невозможно различить пики  $Ti_4Ni_2O$ ,  $Ti_4Ni_2N$ ,  $Ti_4Ni_2C$  в спектре  $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ . Эта группа фаз образована на базе одной кристаллической решетки

Ti<sub>2</sub>Ni, поэтому дифрагированный луч от этих структур дает пик на одних и тех же углах. Единственное отличие этих фаз между собой проявляется в небольшом изменении интенсивностей главных структурных линий. Сильная фазовая неоднородность и развитый микрорельеф поверхности наших образцов приводит к сильному рассеянию пучка, повышенному уровню фона, размытию по ширине и высоте, перекрытию и наложениям дифракционных максимумов. Поэтому истинную высоту пика, которая позволила бы различить фазы Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O, Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>N, Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>C определить не удалось. В результате попадания рентгеновского пучка в матрицу сплава одновременно с рефlekсами интерметаллического оксида Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O появляются дополнительные структурные линии от интерметаллида TiNi в двух кристаллографических модификациях B2 и B19'. Анализ спектра в области углов 10–30 градусов выявил нелинейный фон от аморфных фаз, суммарное содержание которых в поверхностном слое составило 35–40 %.

С помощью оптической микроскопии в режимах светлого и темного поля и ультрафиолетового поляризованного освещения исследовали шлифы СВС-TiNi. На поверхности открытых пор обнаружены неметаллические включения трех типов, которые имеют разное происхождение. Обнаруженные включения являются побочным продуктом СВС, так как включения подобного типа не были обнаружены ни в исходных порошках титана и никеля, ни в пористых продуктах реакционного спекания в вакуумной печи из этих же порошков, ни в пористых продуктах диффузионного спекания из интерметаллических порошков NiTi.

Неметаллические кристаллические включения легко обнаруживаются с помощью световой микроскопии, но их структуру еще предстоит определить. Установленный при помощи XRD и EDS элементный состав позволяет предположить наличие титанитов CaTiSiO<sub>5</sub>, шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, перовскитов CaTiO<sub>3</sub>, стеклокерамики MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и других шлаковых образований.

Методами световой микроскопии в темном поле с применением DIC контраста и SEM обнаружено, что вся поверхность пористого сплава и кристаллические включения, в том числе, всегда покрыты тонкой интерметаллической пленкой. Изучение толщины, фазового состава и структуры этой пленки является одной из главных задач данного исследования.

Обнаружены многочисленные сферические выделения на поверхности пор. Спектральный анализ включений показал наличие во включении элементов: Ti, Ni, Si, Al, Ca, Mg, K, Na, Cl, S. Такое сочетание элементов свидетельствует что исследованное включение является шлаком. Однако другие включения с подобным составом могут оказаться кристаллическими фазами из ряда титанитов CaTiSiO<sub>5</sub>, шпинелей MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, перовскитов CaTiO<sub>3</sub>, стеклокерамик MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Включения первого и второго типа имеют габитус кристаллов и находятся за пределами металлической матрицы NiTi, но плотно к ней примыкают. Выделения третьего типа являются сферическими и расположены на

поверхности открытых пор, как скоплениями, так и одиночно. Размеры сферических выделений в основном не превышают 50 мкм. Редко встречаются сферы до 150 мкм.

Методами SEM и TEM исследовали поверхностные слои открытой макропоры с целью определения их элементного состава и структуры. Установлено, что поверхностная пленка является двухслойной. Толщина ее не постоянна в различных порах и составляет 15–60 нм. В закрытых и тупиковых порах 15–25 нм, в открытых макропорах 25–60 нм. Обнаружены поверхностные рыхлые наслоения, которые начинают появляться в крупных тупиковых порах, но в основном присутствуют в открытых макропорах. Толщина наслоений не постоянна и меняется от 5 до 500 нм. Обнаружено, что поверхностный слой толщиной 15–60 нм представляет собой нанокристаллическую интерметаллическую фазу с межзеренными участками остаточной аморфной фазы. Поверхность всех пор образована скоплениями округлых зерен TiNi размером 5–15 нм.

С целью адекватного описания поверхностных слоев соответствующих порам различного происхождения проведена классификация пор в исследованных образцах. Все обнаруженные поры были разделены на четыре типа: тупиковые многоугольные поры 1-го типа с поперечным сечением 5–15 мкм; тупиковые поры 2-го типа в виде сглаженных каналов с поперечным сечением 20–100 мкм; открытые макропоры 3-го типа в виде сглаженных каналов с поперечным сечением 150–500 мкм и более; закрытые сферические поры 4-го типа размером 5–50 мкм.

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) Проведено исследование площадки 10×10 мкм на пористом образце, сделано картирование фазового сдвига, картирование микрорельефа, картирование поверхностного потенциала. Обнаружено, что фазовое изображение участка, содержащего глобулярное включение неоднородно благодаря неоднородной электропроводимости глобулы. Неоднородность электропроводимости вызвана неоднородностью структурного и элементного состава глобулярных включений, поскольку они могут представлять собой конгломерат оксидов различного элементного состава, например, CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Исследование методом АСМ позволило объективно провести численную сравнительную оценку микрорельефа, образованного неметаллическими включениями и распределения поверхностного потенциала на этом рельефе. Обнаружено максимальное отклонение потенциала 0,34 В, которое может быть вызвано, как микрорельефом, так и структурно-фазовой неоднородностью исследованной поверхности. Установлено, что аномалии микрорельефа соответствуют аномалиям распределения поверхностного потенциала. Из этого можно заключить, что аномалии микрорельефа и аномалии потенциала вызваны структурными особенностями фаз, составляющих глобулярные включения.

Методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) на лазерном сканирующем микроскопе Carl Zeiss LSM 780 NLO изучена поверхность пористого образца сплава никелида титана, форма и размеры включений на поверхности сплава. Проведено исследование участка поверхности 30×30 мкм пористого образца с

применением лазеров облучения с характеристическими длинами волн возбуждения 405 и 488 нм и фильтрами ChS1: 517–695 и 410–695.

При помощи КЛСМ проведено картирование рельефа поверхности пористого образца никелида титана, оценены размеры, форма и количество включений на поверхности.

Проведено последовательное облучение образца лазером с длинами волн возбуждения 405 (5,5%) нм и 488 (5,9%) используя фильтр ChS1: 517–695. При наблюдении в зеленом диапазоне свет отражается от всей поверхности. При наблюдении в красном диапазоне той же поверхности свет отражается только от некоторых включений. Очевидно, что включения, видимые в красном диапазоне, находятся под тонкой пленкой, которая покрывает всю поверхность и видна в зеленом диапазоне, но прозрачна в красном диапазоне. Применение лазера с характеристическими длинами волн возбуждения 405 (25,3%) и 488 (0,2%) нм и фильтра: 410–695 позволило получить спектр наблюдения в полном оптическом интервале и провести подсчет включений, оценивая их размеры. По цветам спектра наблюдения включения распределились соответственно следующим образом: в фиолетовом диапазоне 81% включений в интервале размеров (3–149 мкм); в изумрудном – 7% (20–78 мкм); в голубом – 12% (40–94 мкм). Включения имеют округлые грани и расположены по всей поверхности пористого образца неравномерно.

Исследование методом КЛСМ позволило объективно провести качественную и количественную характеристику неметаллических фаз и включений на поверхности пористого никелида титана, полученного методом СВС. Установлено, что расположение включений на поверхности носит случайный характер. Метод КЛСМ позволяет с помощью селективного освещения разделить включения, имеющие особенности структуры, на три группы и выявить особенности покрытия поверхности полупрозрачной пленкой.

Проведенные комплексные исследования с применением различных методик позволили надежно установить наличие поверхностных неметаллических фаз в виде поверхностных пленок и зернограничных включений образованных в процессе самораспространяющегося реакционного синтеза пористого сплава никелида титана. Дальнейшие расширенные исследования позволят изучить закономерности формирования коррозионностойких поверхностных фаз и их защитную функцию при функционировании в живых биологических тканях.