

На правах рукописи



Марченко Екатерина Сергеевна

**НЕУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ
И АНИЗОТРОПНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА**

01.02.04 – Механика деформируемого твердого тела

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Томск – 2022

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

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Ворожцов Александр Борисович

Официальные оппоненты:

Колубаев Евгений Александрович, доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, директор

Киселев Сергей Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория 6. Физики многофазных сред, ведущий научный сотрудник

Зелепугин Сергей Алексеевич, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, научно-исследовательский отдел структурной макрокинетики, ведущий научный сотрудник

Рабинский Лев Наумович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», институт общепрофессиональной подготовки (Институт № 9), директор дирекции

Защита состоится 24 июня 2022 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета «НИ ТГУ.01.02», созданного на базе физико-технического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 2 ТГУ, аудитория 428).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: <https://dissertations.tsu.ru/PublicApplications/Details/cb90f8cd-7273-40fa-8a9b-b349e188c82a>

Автореферат разослан « ____ » апреля 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук



Усанина Анна Сергеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационного исследования. Проблемы деформационного поведения сплавов никелида титана (TiNi) являются весьма актуальными и до сих пор не решенными несмотря на то, что этой теме посвящается несколько десятков работ в год в таких странах, как Россия, США, Южная Корея, Япония, Китай, Сингапур, Австралия, Турция, Германия, Чехия. Внимание к сплавам на основе TiNi обусловлено перспективностью их применения в качестве имплантатов для замещения дефектов костных и мягких тканей. Сверхэластичные сплавы проявили себя на практике как высокоэффективные имплантационные материалы, но до настоящего времени не получили адекватного теоретического обоснования биомеханической совместимости из-за большой научной сложности этой проблемы.

Хорошо изучены закономерности деформации сверхэластичных сплавов с памятью формы, однако устройства и материалы из сверхэластичных сплавов деформируются по более сложным неупругим закономерностям, которые изучены недостаточно. Слабо исследованы закономерности биомеханического взаимодействия неупругих имплантатов с костными и мягкими тканями в силу большого разнообразия как биологических тканей, так и типов имплантатов из керамики, металлов и полимеров. Металлотрикотажные и пористые материалы на основе сплавов TiNi являются в настоящее время наиболее перспективными среди имплантатов из никелида титана, но закономерности их деформационного взаимодействия с биологическими тканями не изучены, подходы к оценке механики биоинтерфейса не выработаны.

Имплантаты из пористых сплавов никелида титана, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), и металлотрикотаж из тонкой проволоки на основе TiNi обладают различной степенью анизотропии и структурной неоднородности, которые оказывают существенное влияние на их механические свойства. Таким образом, исследование, направленное на изучение неупругого поведения структурно-неоднородных и анизотропных материалов из никелида титана, имеет весьма высокую актуальность.

Степень разработанности темы.

В настоящее время тема деформационного поведения пористых сплавов TiNi актуальна и частично изучена в работах В.Э. Гюнтера, Н.Н. Ресниной, С.П. Беляева, С.Д. Прокошкина, С. Greiner, Zhiqiang Guo, Y.P. Zhang, Ying Zhao, Tarik Aydogmus, J.L. Xu, Y.X. Tong. Для описания неупругого поведения никелида титана используют традиционные методы изучения деформации металлов: сжатие, изгиб, растяжение в квазистатическом и циклическом режимах. Большой объем накопленного экспериментального материала позволяет делать достоверные обобщения, которые согласуются с хорошо разработанной теорией мартенситных превращений (МП) в сплавах TiNi. В то же время существует большое количество экспериментальных работ, в которых по полученным качественным и достоверным экспериментальным результатам делаются выводы, которые недостаточно теоретически обоснованы. Особенно часто страдают неверной или неточной трактовкой данные о неупругом поведении никелида титана. Причина этого заключается в многофакторности и сложности этого явления. В работах не только имеются расхождения в трактовке результатов деформационных испытаний, но и сами результаты нередко сильно отличаются у разных авторов. Это объясняется тем, что деформационные свойства

пористых сплавов никелида титана сильно зависят как от фазового и элементного состава сплава, которые достаточно точно описываются современными инструментальными методиками, так и в очень большой степени – от геометрических особенностей пористого каркаса образцов. Описание геометрической анизотропии пористого каркаса образцов, структурно-фазовой однородности матричной фазы часто страдает неточностью либо вообще отсутствует. Многие авторы не придают значения этим факторам.

Вопросы биосовместимости никелида титана затрагивались в работах А. Пелтона (США), Т. Дурига (США), С. Вена (Австралия), Дж. Я. Сюн (Австралия), Дж. Ван Хумбека (Бельгия), В. Ли (КНР), Ц. Ли (КНР), В. Хайдер (Япония), Я.Л. Хосине (Канада), Д.С. Кима (Южная Корея), С. Вайс (Германия), однако численной характеристики для оценки биосовместимости до сих пор не предложено. При этом все биоматериалы, рекомендованные к клиническому применению, в обязательном порядке проходят испытания на биосовместимость. Испытания каждого изделия проходят в индивидуальном порядке и не предполагают какого-либо обобщенного универсального подхода. В настоящее время, когда количество разрабатываемых биоматериалов резко увеличивается, возрастает потребность в объективной количественной оценке реологического подобия биоматериалов и биологических тканей с помощью численных критериев. Такой инновационный подход существенно ускорит прохождение медико-технических испытаний новых материалов и конструкций, однако подобный подход до настоящего времени не разработан или не получил должного освещения в специальной литературе.

Цель исследования – выявление закономерностей процессов деформирования и разрушения материалов из никелида титана при разном характере внешних воздействий и установление взаимосвязи между структурными неоднородностями, геометрической анизотропией и неупругой деформацией, а также разработка научной концепции количественной оценки биомеханической совместимости материалов из никелида титана и биологических тканей с применением численной модели.

Задачи исследования:

1. Исследовать влияние геометрической анизотропии пористого каркаса на неупругое поведение структурно-неоднородных пористых сплавов никелида титана, полученных методом СВС, и установить закономерности подавления неупругой мартенситной деформации при квазистатических и циклических испытаниях.

2. Изучить особенности фазового состава пористых сплавов никелида титана, полученных методом СВС, закономерности формирования структурных неоднородностей и установить их влияние на неупругое поведение пористого сплава.

3. Определить оптимальную толщину поверхностных слоев, которая не будет ограничивать неупругую мартенситную деформацию никелида титана при испытаниях растяжением путем создания и исследования структурно-неоднородных градиентных покрытий на подложке TiNi.

4. На основе данных 3D нейтронной томографии с использованием численного моделирования получить твердотельную объемную модель пористого никелида титана и показать, что исследуемый пористый объем имеет анизотропные упругие свойства, обусловленные геометрическими особенностями пористого каркаса, связанными со случайной пространственной ориентацией перемычек с различной плотностью.

5. Разработать концепцию количественной оценки биомеханической совместимости материалов из никелида титана и биологических тканей на основе неупругих деформационных зависимостей с использованием численного моделирования.

Научная новизна:

1. Впервые установлено влияние геометрической анизотропии пористого каркаса на неупругое поведение структурно-неоднородных сплавов никелида титана, полученных методом СВС, которая проявляется в неоднородном распределении и случайной ориентации стенок пор в объеме образца. Показано, что основным отличительным признаком деформационных зависимостей, полученных квазистатическим сжатием, растяжением и изгибом образцов пористого никелида титана, являются количество и протяженность участков текучести, которые вызваны мартенситным превращением. Обнаружено, что деформация пористых образцов с количеством перемычек в зоне разрушения от 20 до 100 имеет два самоподобных участка текучести, образцы с количеством перемычек более 300 имеют один участок текучести. Повышение геометрической анизотропии пористого каркаса с количеством перемычек более 400 приводит к закономерному исчезновению участков текучести на деформационных кривых.

2. Экспериментально установлено, что структурные неоднородности пористых сплавов никелида титана в виде двухфазных областей соединения TiNi ($B2 + B19'$), двухфазных участков перитектической кристаллизации $\text{TiNi} + \text{Ti}_2\text{Ni}$, включений Ti_2Ni размером до 2 мкм, мелкодисперсных частиц Ti_3Ni_4 , поверхностного слоя $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}(\text{N},\text{C})$ со сферическими и крупнокристаллическими включениями CaTiSiO_5 , MgAl_2O_4 , CaTiO_3 , CaO-MgO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, AlSiO_4 , KAlSiO_4 и SiO_2 , CaO , ограничивают накопление неупругой мартенситной деформации пористого каркаса до 2,0%, но не подавляют ее.

3. Показано, что высокая усталостная долговечность пористых сплавов никелида титана при циклическом изгибе до 10^6 циклов обусловлена обратимой мартенситной деформацией фазы TiNi (60 об. %), составляющей основу многофазного пористого каркаса. Обнаруженные на поверхностях усталостного разрушения пористых сплавов никелида титана участки квазихрупкого разрушения мартенситной фазы $\text{TiNi}(B19')$ с фасетками квазискола, а также хрупкие кристаллические включения CaO , SiO_2 , AlSiO_4 , TiC с размерами от 1 до 180 мкм являются источниками развития повреждений.

4. Впервые путем физического моделирования разработаны и исследованы структурно-неоднородные поверхностных слои для пористых сплавов никелида титана, полученных методом СВС. Экспериментально показано, что покрытия толщиной менее 250 нм не оказывают влияние на неупругую мартенситную деформацию основной фазы TiNi при испытаниях растяжением, но приводят к росту прочности на 100 МПа и снижению пластичности на 2%.

5. В результате изучения деформационного поведения при сжатии пористых сплавов никелида титана и губчатых костных тканей установлено, что полученные экспериментальные деформационные зависимости качественно подобны, несмотря на принципиальные различия в микромеханике деформации сравниваемых материалов. На основе данных 3D нейтронной томографии с использованием численного моделирования впервые показано, что анизотропные упругие свойства никелида

титана обусловлены геометрическими особенностями пористого каркаса, связанными со случайной пространственной ориентацией перемычек с различной плотностью.

6. Выявлены закономерности изменений параметров напряженного состояния металлтрикотажа из никелид-титановой проволоки в интервале напряжений 100–120 МПа при циклическом одноосном растяжении до относительной деформации 20%. Установлено, что металлтрикотаж, изготовленный из сверхэластичной проволоки никелида титана толщиной 60 мкм, при одноосном циклическом растяжении деформируется гиперупруго и обратимо без остаточной деформации. Экспериментально установлено качественное подобие деформационного гиперупругого поведения металлтрикотажа из никелид-титановой проволоки и мягких биологических тканей – кожи, сухожилий и мышц – при циклическом растяжении до 20% с эффектом размягчения и запаздывания при разгрузке.

7. Впервые предложена новая концепция количественной оценки биомеханической совместимости структурно-неоднородных, анизотропных материалов из никелида титана и биологических тканей. Разработанный метод предусматривает сопоставление и оценку биомеханической совместимости по 11 параметрам экспериментальных кривых $\sigma = f(\epsilon)$ и кривой, рассчитанной на основе гиперупругой модели Бергстрёма–Бойс, что позволяет выбирать имплантационный материал с необходимыми прочностными и деформационными характеристиками для разных типов тканей.

8. Предложенный метод оценки биомеханической совместимости имплантатов из никелида титана и биологических тканей был апробирован в испытаниях *in vivo* на лабораторных животных при реконструктивной и пластической хирургии. Выбор имплантатов на основе сходимости материальных констант подтвердил *in vivo* биомеханическую совместимость и обеспечил интеграцию имплантатов в биологические ткани в ранние послеоперационные сроки.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности изменения деформационных зависимостей при квазистатическом растяжении и изгибе пористого никелида титана. Основным фактором, влияющим на количество и протяженность участков текучести, выражающих вклад мартенситной деформации в общую накопленную деформацию, является геометрическая анизотропия пористого каркаса сплава.

2. Экспериментально обнаруженные структурные неоднородности пористых сплавов никелида титана, полученных методом СВС, ограничивают до 2,0%, но не подавляют обратимую мартенситную деформацию фазы TiNi.

3. Физическая модель структурно-неоднородных поверхностных слоев для сплавов никелида титана и их влияние на неупругую мартенситную деформацию фазы TiNi и механические свойства.

4. Твердотельная объемная модель пористого никелида титана, подтверждающая анизотропию упругих свойств, обусловленных геометрическими особенностями пористого каркаса.

5. Концепция количественной оценки биомеханической совместимости структурно-неоднородных анизотропных материалов из никелида титана и биологических тканей на основе численной модели Бергстрёма–Бойс и гиперупругих деформационных кривых.

Достоверность и обоснованность результатов. Достоверность результатов обеспечивается использованием современных физических методов исследования

деформационного поведения и структуры. Работа выполнена с использованием калиброванного или изготовленного по ГОСТ испытательного и аналитического лабораторного оборудования, распространенных методов анализа с повторением испытаний для исключения неточностей, ошибок в результатах. Достоверность результатов при моделировании механического поведения материалов из никелида титана обеспечена четкой математической постановкой задачи с применением математически обоснованных определяющих уравнений гиперупругости, сравнением полученных решений с известными аналогами и использованием сертифицированного программного обеспечения MCalibration и Ansys Mechanical. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, обоснованы теоретически и подтверждены в процессе экспериментальных исследований *in vivo*. Полученные результаты хорошо согласуются с существующими представлениями о неупругом поведении материалов из никелида титана в интервале физиологических нагрузок и поэтому не вызывают сомнений.

Теоретическая и практическая значимость диссертации. Теоретическая значимость состоит в том, что разработан новый фундаментальный подход к количественной оценке биомеханической совместимости имплантатов для пластики биологических тканей, основанный на использовании экспериментальных данных при одноосном растяжении образцов биологических тканей и материалов из никелида титана и модельной гиперупругой среды. Новый подход может быть применен для оценки объемных и металлотрикотажных материалов из никелида титана с различными конструктивными параметрами. Полученные новые данные о неупругом поведении пористых сплавов никелида титана с учетом влияния структурной неоднородности и геометрической анизотропии при квазистатическом и циклическом режимах деформирования дополнили теорию МП.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложен новый научный подход к оценке биомеханической совместимости, основанный на объективных количественных критериях, который позволил разработать практические рекомендации для объективного подбора материалов для пластики костных и мягких тканей. На основе полученных результатов разработаны новые эффективные способы хирургической коррекции и замещения дефектов тканей в онкогинекологии (Патент РФ № 2661077 от 11.07.2018), челюстно-лицевой (Патент РФ № 2726459 от 14.07.2020) и торакальной хирургии (Патент РФ № 2760780 от 30.11.2021) с использованием имплантатов из никелида титана, разработанный метод оценки биомеханической совместимости при выборе имплантатов включен в лечебный алгоритм. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс кафедры госпитальной хирургии СибГМУ в разделе «Новые технологии в хирургии», кафедры прочности и проектирования ФТФ ТГУ в разделе «Материалы медицинского назначения», кафедры физики металлов ФФ ТГУ в разделе «Биосовместимые материалы и имплантаты с памятью формы».

Методология и методы исследования. Основные результаты работы получены на современном испытательном и аналитическом оборудовании центров коллективного пользования и лабораторий Томского государственного университета, Томского политехнического университета, Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

Задачи механики деформируемого твердого тела о деформации материалов и элементов конструкций с нелинейными определяющими уравнениями в различных пространственных постановках решались численно с использованием метода конечных элементов. Калибровка полученных экспериментальных моделей была выполнена в программном приложении MCalibration, для получения расчетных кривых использовали модели гиперупругих материалов для библиотеки ANSYS.

Характеристики МП исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии, эффект памяти формы – с помощью измерения макродеформации растяжением при постоянной нагрузке. Деформационное поведение сплавов изучали приложением квазистатической и циклической нагрузки методами растяжения, сжатия и изгиба. Структуру и фазовый состав сплавов изучали методами рентгеноструктурного анализа, оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Результаты 3D томографии были получены в нейтронном исследовательском комплексе на базе реактора ИР-8 НИЦ «Курчатовский институт», Москва.

Разработанная концепция оценки биомеханической совместимости материалов из никелида титана и биологических тканей была апробирована на пористых и сетчатых материалах из никелида титана и подтверждена испытаниями *in vivo* на лабораторных животных, которым были имплантированы металлотрикотажные и пористые имплантаты из TiNi на базе лаборатории Сибирского государственного медицинского университета.

Личный вклад автора. Основные результаты, приведенные в диссертационной работе получены автором лично и в соавторстве при его непосредственном участии, соавторы, принимавшие участие в отдельных направлениях исследований, указаны в списке основных публикаций по теме диссертации. Автором проведен анализ современного состояния, определены объекты, цели и задачи исследования, сформулированы подходы к решению поставленных задач. Самостоятельно проведен комплекс экспериментальных исследований механического поведения и структуры сплавов никелида титана. Установлена связь полученных экспериментальных данных с закономерностями процессов деформирования сплавов никелида титана. Соискателем разработана концепция количественной оценки биомеханической совместимости материалов из никелида титана и биологических тканей на основе деформационных закономерностей с использованием численного моделирования. Совместно с научным консультантом профессором А.Б. Ворожцовым проведено обобщение результатов и сформулированы положения и выводы. Часть задач, связанных с численным моделированием, решалась совместно с кандидатом физико-математических наук А.А. Козулиным. Экспериментальные работы *in vivo* на лабораторных животных выполнены в СибГМУ совместно с доктором медицинских наук, профессором Е.Б. Топольницким.

Связь с научными программами и темами. Диссертационная работа выполнена в рамках следующих проектов: гранта Правительства РФ, проект № 075-15-2021-612; государственного задания Минобрнауки России, проекты № 3.6492.2017, № 0721-2020-0022; грантов Российского научного фонда, проекты № 19-72-10105 и № 18-12-00073; гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-415-540012 р_а; программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета», проект № 8.2.23.2018.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих российских и международных конференциях различного уровня: международная конференция Nanotechnology and Smart Materials, Artificial Intelligence, Manufacturing and Design (Крит, Греция, 2021 г.); международная конференция Surfaces, Interfaces and Coatings Technologies International conference (Париж, Франция, 2021 г.); международная конференция The International Conference on Surfaces, coatings and interfaces (Инчхон, Сеул, Республика Корея, 2021 г.); X Международная конференция «Лучевые технологии и применение лазеров» (Санкт-Петербург, 2021 г.); международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (Томск, 2018–2021 гг.); IV Международная конференция «Сплавы с памятью формы» (Москва, 2021 г.); XXII Международная конференция «Проблемы прочности и пластичности материалов в условиях внешних энергетических воздействий» (Новокузнецк, 2021 г.); 5-я Международная конференция Energy and Smart Materials (Барселона, Испания, 2020 г.); XVI Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, 2020 г.); международная конференция Shape Memory and Superelastic Technologies (Констанц, Германия, 2019 г.); 21-я Международная конференция Modification of the Surface of Materials with Ion Beams (Томск, 2019 г.); 17-я Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2020 г.); XII и XV Международные биотехнологические форумы-выставки «РосБиоТех–2018», «РосБиоТех–2021» (Москва, 2018, 2021 гг.); международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» (Москва, 2018–2019 гг.); Российско-Казахстанская молодежная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии» (Барнаул, 2018–2020 г.); Третья международная научная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (Челябинск, 2018 г.); международная конференция по биоматериалам и имплантатам с памятью формы в медицине SMBIM–2017 (Пусан, Южная Корея, 2017 г.); международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2015–2020 г.); XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 35 работ, в том числе 19 статей в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (из них 6 статей в зарубежных научных журналах, входящих в Web of Science, 5 статей в зарубежных научных журналах, входящих в Scopus, 4 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых входят в Web of Science, 2 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых входят в Scopus), 2 монографии, 3 публикации в сборниках материалов международных и российских конференций, представленных в зарубежных научных изданиях, входящих в Web of Science и / или Scopus, 5 статей в прочих научных журналах, 3 публикации в сборниках материалов международных и всероссийской научных конференций; получено 3 патента Российской Федерации.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, основной части, шести глав, заключения, списка цитированной литературы из 305 источников, семи приложений. Объем диссертационной работы составляет 306 страниц. Работа иллюстрирована 178 рисунками и 41 таблицей, в том числе в приложениях.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель и научная новизна исследования, показана теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор основных механизмов мартенситной деформации сплавов никелида титана, проведен анализ особенностей мартенситного, гиперупругого, упругопластического и вязкопластического течений в материалах различных классов, показаны типичные реологические модели, применяемые для описания неупругого поведения материалов, в том числе биологических, показаны наиболее типичные модели деформирования пористых материалов.

Вторая глава посвящена проблеме ограничения неупругой деформации в пористом никелиде титана, полученном методом СВС, и установлению закономерностей влияния геометрической анизотропии, размеров образцов и условий испытаний на деформационное поведение пористых сплавов. Сплавы TiNi пористостью 60–70% были получены методом СВС в постоянном режиме послойного горения в атмосфере аргона из порошковой смеси $Ni_{50} + Ti_{50}$ при начальной температуре синтеза $380 \pm 20^\circ\text{C}$. Обнаружено, что плотность вещества неоднородно распределена по объему пористого каркаса, максимальный размер пор во всех образцах не превышает 300 мкм, средний размер пор составляет 130–140 мкм. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что пористые сплавы TiNi испытывают одностадийное МП $B2 \leftrightarrow B19'$, при этом прямое МП $B2 \rightarrow B19'$ реализуется в узком температурном интервале $\cong 10 \pm 2^\circ\text{C}$ при температурах $M_s \cong 69 \pm 2^\circ\text{C}$ и $M_f \cong 59 \pm 2^\circ\text{C}$, обратное МП протекает в температурном интервале $\cong 15 \pm 2^\circ\text{C}$ при температурах $A_s \cong 90 \pm 2^\circ\text{C}$, $A_f \cong 105 \pm 2^\circ\text{C}$ и движущей силе зарождения мартенсита $\Delta G^{A \rightarrow M}(M_s) = -0,546$ Дж/г (рисунок 1).

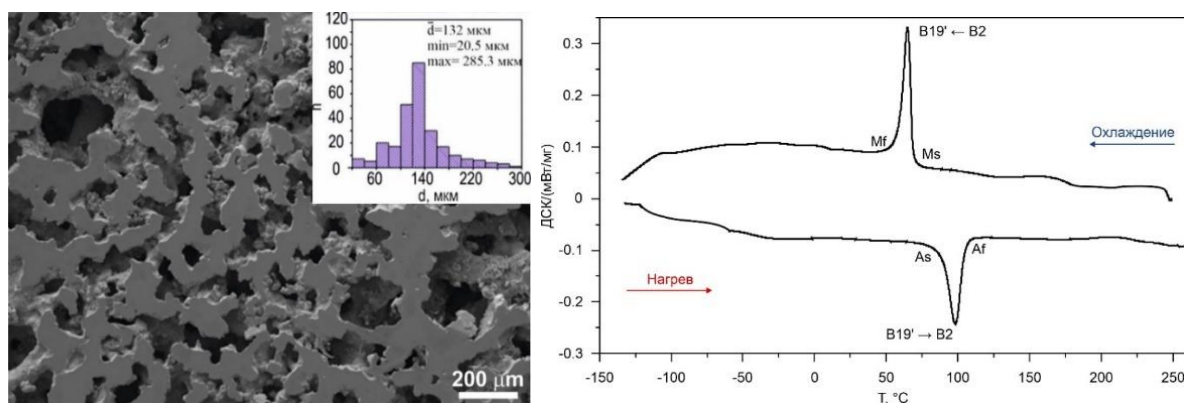


Рисунок 1 – РЭМ-макроструктуры пористого никелида титана и кривые ДСК

Особенности деформационного поведения пористых сплавов были экспериментально исследованы при квазистатической и циклической нагрузке сжатием, растяжением и изгибом на испытательной машине Instron 3369. Анализ термоупругого напряженного состояния пористых образцов TiNi проводили с учетом геометрической анизотропии пористого каркаса. Оценивая распределение нагрузки, образцы с открытой пористостью 60–70% рассматривали как разновидность объемной стержневой конструкции, в которой узлы и стержни находятся в заневоленном состоянии, подвижность узлов определяется количеством связей. При отсутствии внешней нагрузки внутренние напряжения в пористом каркасе сбалансированы, и термоупругие напряжения, развиваемые в стенках каркаса, не приводит к деформации всего каркаса. Механические испытания проводили на пористых образцах TiNi разного размера (таблица 1, рисунок 2). Для квазистатического одноосного сжатия до разрушения использовали образцы с размерами $12 \times 6 \times 6$ мм и $6 \times 3 \times 3$ мм. Обнаружено, что после линейного участка упругой деформации следует нелинейный участок, соответствующий частичному смятию и упрочнению перемычек пористого каркаса, за которым следует эстафетное разрушение.

Таблица 1 – Механические свойства пористых сплавов TiNi при сжатии

Размер образца длина $\times$ ширина $\times$ толщина, мм	σ_y , МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	E , ГПа	$\varepsilon_{об}$, %
$12 \times 6 \times 6$	$88,2 \pm 6$	197 ± 20	$4,1 \pm 0,3$	$7,1 \pm 0,5$
$6 \times 3 \times 3$	$61,8 \pm 5$	153 ± 16	$3,2 \pm 0,1$	$9,1 \pm 0,8$

Здесь σ_y – предел упругости, $\sigma_{сж}$ – предел прочности при сжатии, E – модуль упругости, $\varepsilon_{об}$ – общая деформация при сжатии до разрушения.

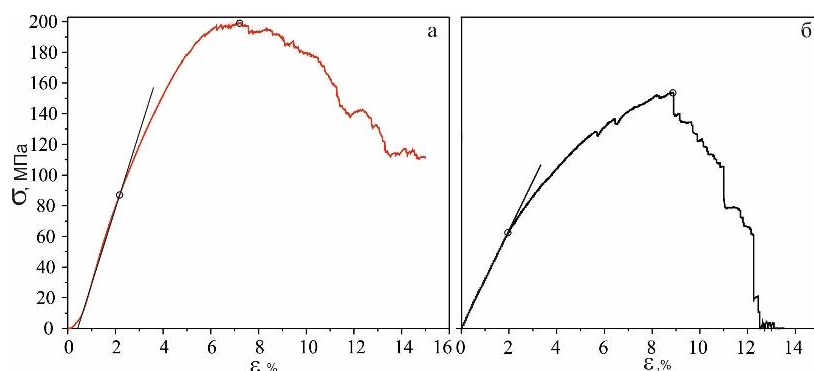


Рисунок 2 – Типичные деформационные диаграммы одноосного квазистатического сжатия образцов пористого сплава TiNi с размерами: а – $12 \times 6 \times 6$ мм; б – $6 \times 3 \times 3$ мм.

Полученные диаграммы разрушения не позволяют оценить неупругую мартенситную деформацию пористого сплава, так как не содержат участков текучести, связанных с МП. При уменьшении габаритов поперечного сечения образцов с 6×6 мм до 3×3 мм число перемычек и эффективная площадь сечения образца снижаются, при этом снижается предел прочности, но характер кривой сохраняется. Обнаружено три характерных типа поверхности разрушения стенок пористого каркаса: чашечный рельеф вязкого разрушения аустенитной фазы; ступени скола хрупких фаз; участки пластической сдвиговой деформации аустенитной фазы (рисунок 3). Преобладающий тип разрушения в стенках пористого каркаса – вязкий, что свидетельствует о преобладании аустенитной фазы на начальном этапе разрушения пористого TiNi.

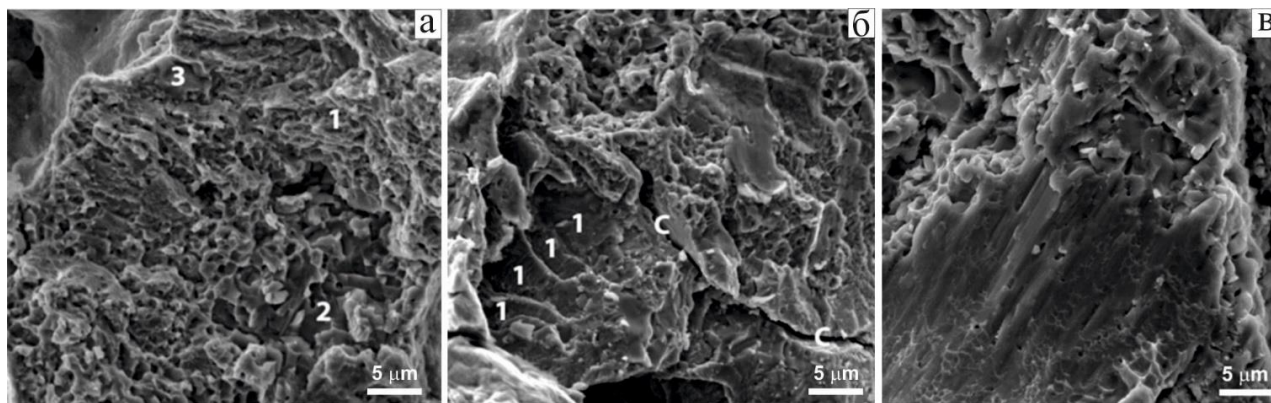


Рисунок 3 – Поверхности разрушения стенок пористого каркаса TiNi; а, б: 1 – ступени скола при разрушении хрупкой перитектической межзеренной фазы Ti_2Ni , 2 – чашечный рельеф на участках вязкого разрушения аустенитной фазы TiNi и 3 – неметаллических включений CaO;
в –пластический сдвиг вязкой аустенитной фазы

При квазистатическом одноосном растяжении пластин пористого никелида титана размерами $20 \times 12 \times 0,5$ мм, $20 \times 12 \times 3$ мм, $20 \times 12 \times 6$ мм получены кривые трех типов (рисунок 4). Зависимости, полученные при растяжении пластин толщиной 3 и 0,5 мм, более информативны, так как имеют больше характерных участков текучести, связанных с МП В2 $\rightarrow$ В19', чем зависимости, полученные при разрушении пластин толщиной 6 мм. При уменьшении толщины пластин уменьшается степень геометрической анизотропии, при этом на деформационных кривых появляются участки текучести 1–2 и участки деформационного упрочнения 2–3 (таблица 2).

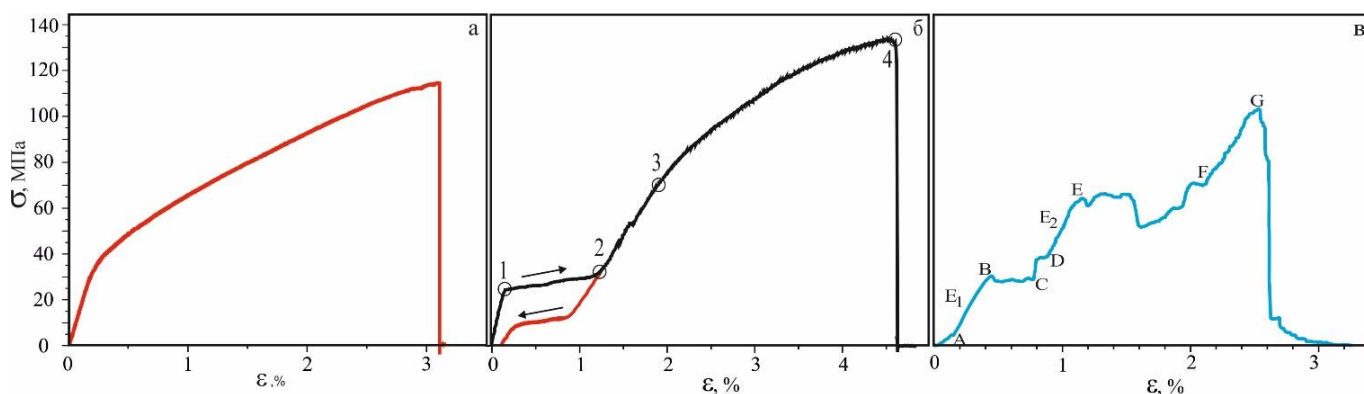


Рисунок 4 –Типичные деформационные диаграммы, полученные при одноосном растяжении пористых пластин никелида титана с размерами (д × ш × т): а – $20 \times 12 \times 6$ мм;
б – $20 \times 12 \times 3$ мм; в – $20 \times 12 \times 0,5$ мм

Таблица 2 – Механические свойства пористых сплавов TiNi при растяжении

Размер образца, мм	σ_m , МПа	σ_B , МПа	E , ГПа	ϵ_y , %	ϵ_m , %	$\epsilon_{пл}$, %	$\epsilon_{об}$, %	Количество перемычек в зоне разрушения, шт.
$20 \times 12 \times 6$	$38,2 \pm 3$	114 ± 9	$17,4 \pm 1,3$	$0,3 \pm 0,05$	—	$2,9 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,3$	400 ÷ 500
$20 \times 12 \times 3$	$30,9 \pm 2$	167 ± 8	$17,1 \pm 1,1$	$0,2 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,3$	300 ÷ 370
$20 \times 12 \times 0,5$	$30,9 \pm 2$	101 ± 11	$14,7 \pm 1,5$	$0,2 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,3$	20 ÷ 100

Здесь σ_m – напряжение мартенситного сдвига; σ_B – предел прочности при растяжении; E – модуль упругости; ϵ_y – упругая деформация; ϵ_m – мартенситная деформация; $\epsilon_{пл}$ – пластическая деформация; $\epsilon_{об}$ – общая деформация до разрушения.

Для визуальной оценки геометрической анизотропии пористых пластин разной толщины был проведен подсчет количества разрушенных стенок на поперечном изломе с применением РЭМ (рисунок 5, таблица 2).

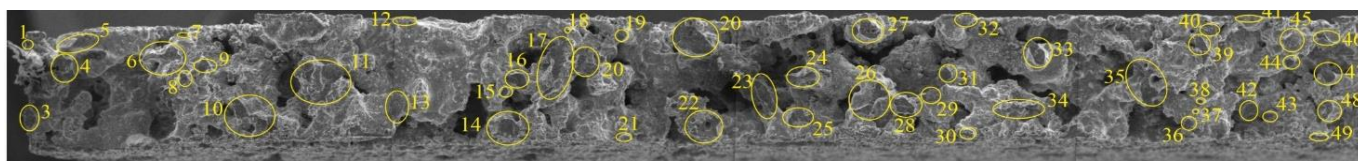


Рисунок 5 – Изображения поперечного излома пористой пластины СВС–TiNi, полученные при помощи растровой электронной микроскопии

Поверхность разрушения пористой пластины толщиной 6 мм содержит от 400 до 500 перемычек, которые ориентированы случайным образом относительно направления нагрузки. Благодаря такой ориентации перемычки дают хаотичный вклад в общую картину деформации. Чем больше степень анизотропии пористого каркаса и больше перемычек находится в зоне разрушения, тем меньше вклад мартенситной деформации в аддитивную деформацию. Поэтому на деформационной зависимости массивной пластины меньше особенностей, связанных с мартенситной деформацией отдельных деформационных ячеек. Деформационная зависимость, полученная растяжением пористой пластины размером $20 \times 12 \times 3$ мм, более информативна, так как на ней присутствуют участки упругой, мартенситной и пластической деформации (рисунок 4, б). При выбранных габаритах сечения 12×3 мм в зону разрушения образцов попало 300–370 стенок пористого каркаса. Благодаря увеличению подвижности пористого каркаса на участке 1–2 кривой деформации появились особенности мартенситной деформации на фоне аддитивной картины деформации. На этапе разгрузки при относительной деформации 0,8% неупругая мартенситная деформация полностью обратима, а гистерезис напряжений $\Delta\sigma$ составил 17 МПа, что характерно для сверхэластичных сплавов. Площадь петли гистерезиса соответствует диссипативным потерям, связанным с внутренним трением на межфазных границах при обратимом МП. При толщине пористых пластин 0,5 мм, благодаря максимально возможному повышению подвижности пористого каркаса, на кривой деформации появилось уже 2 самоподобных блока с участком текучести (рисунок 4, в), которые отражают процессы мартенситной деформации отдельных стенок пористого каркаса. Самоподобные участки отличаются величиной максимальной накопленной деформации и развиваемых усилий. Большее количество особенностей на деформационной кривой появилось благодаря меньшему количеству связей между узлами (20–100 шт.) в зоне разрушения пористого каркаса и увеличению их подвижности (рисунок 5).

Образцы в виде пластин с размерами $30 \times 10 \times 5$, $30 \times 10 \times 3$ и $30 \times 10 \times 0,5$ мм из того же пористого слитка TiNi были испытаны методом трехточечного изгиба до разрушения (рисунок 6, таблица 3). Как и при растяжении, получили кривые трех типов, вид которых менялся при изменении размеров образцов. Кривые, полученные при изгибе наиболее толстых образцов, не имеют участка текучести. При изгибе образцов средней толщины 3 мм получена кривая из одного блока, который состоит из участка текучести 1–2. При изгибе образца с минимальной толщиной 0,5 мм получена кривая из двух блоков, которые состоят из участка текучести, заключенного между двумя участками упругого упрочнения (рисунки 4, в, 6, в).

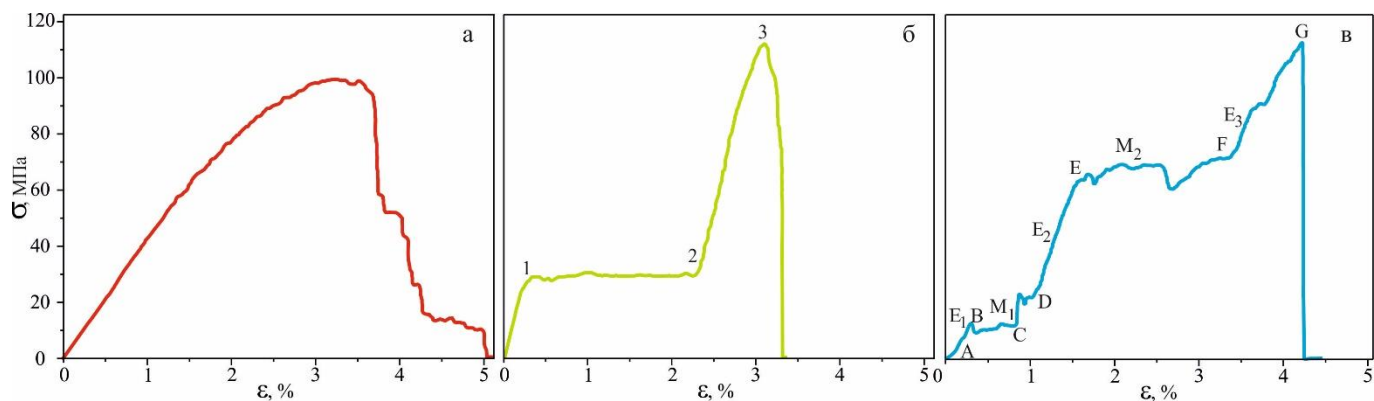


Рисунок 6 – Типичные деформационные диаграммы, полученные при трехточечном изгибе пористых пластин TiNi с размерами: *а* – 30 × 10 × 5 мм; *б* – 30 × 10 × 3 мм; *в* – 30 × 10 × 0,5 мм

Таблица 3 – Механические свойства пористых сплавов никелида титана, полученных методом СВС при изгибе

Размер образца, мм	σ_m , МПа	$\sigma_{изг}$, МПа	E , ГПа	ϵ_y , %	ϵ_m , %	$\epsilon_{пл}$, %	$\epsilon_{об}$, %	Количество стенок в зоне разрушения, шт.
30 × 10 × 5	54,9 ± 5	99 ± 8	4,2 ± 0,3	1,3 ± 0,1	–	1,9 ± 0,2	3,2 ± 0,3	410 ÷ 460
30 × 10 × 3	29,2 ± 4	113 ± 11	11,5 ± 1,2	0,2 ± 0,1	2,1 ± 0,3	0,9 ± 0,1	3,2 ± 0,3	280 ÷ 350
30 × 10 × 0,5	11,8 ± 1	111 ± 14	4,7 ± 0,3	0,3 ± 0,1	2,3 ± 0,2	1,7 ± 0,1	4,3 ± 0,4	30 ÷ 60

Здесь σ_m – напряжение мартенситного сдвига; $\sigma_{изг}$ – предел прочности на изгиб; E – модуль упругости; ϵ_y – упругая деформация; ϵ_m – мартенситная деформация; $\epsilon_{пл}$ – пластическая деформация; $\epsilon_{об}$ – общая деформация до разрушения.

На основании полученного комплекса данных можно утверждать, что при растяжении и изгибе получены качественно подобные кривые деформации. Различия кривых в рамках одного метода испытаний вызваны существенным количественным различием эффективного сечения и числа стенок в зоне разрушения пористого каркаса.

Можно утверждать, что кривые, полученные растяжением и изгибом тонких пористых пластин с минимальной степенью геометрической анизотропии, подобны, так как состоят из подобных базовых блоков. Самоподобные участки отличаются величиной накопленной деформации и уровнем развиваемых усилий. При этом не имеет значения, растяжением или изгибом нагружали образцы, так как в зоне разрушения всегда находились стенки каркаса, расположенные под разными углами к оси нагрузки, которые испытывали все виды деформации: изгиб, растяжение, сжатие, кручение, сдвиг. Большое количество особенностей на деформационных кривых на рисунках 4, в, 6, появилось благодаря меньшему количеству связей пористого каркаса в зоне разрушения (20–100 шт.), ограничивающих подвижность стенок в процессе деформации. При изгибе массивных пластин размером 30 × 10 × 5 мм на деформационной зависимости участки текучести не появились, и накопление деформации проходило монотонно по упругопластическому механизму вплоть до хрупкого последовательного разрушения всех перемычек пористого каркаса в зоне разрушения. Величина эффективного сечения пористых образцов и степень анизотропии пористого каркаса сплава TiNi существенно влияют на число самоподобных блоков кривых растяжения (рисунок 6, в).

Путем обобщения особенностей экспериментальных кривых выделен базовый блок, состоящий из трех основных элементов: двух участков линейного упрочнения и участка текучести между ними (рисунок 7).

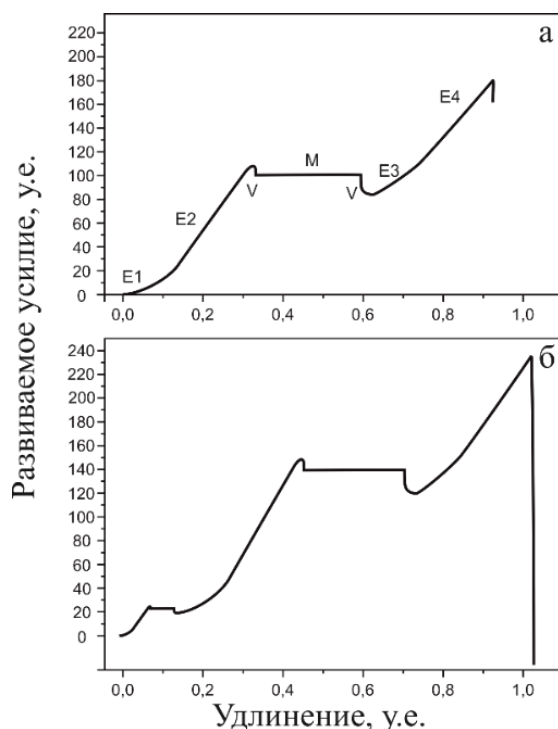


Рисунок 7 – Обобщенная зависимость σ – ε : *a* – базовый блок, *E* – участки упругой деформации, *M* – участок текучести, *V* – понижение развиваемого усилия; *б* – обобщенная зависимость, состоящая из двух базовых блоков

Все базовые элементы заканчиваются резким снижением развиваемого усилия, последний из них заканчивается хрупким разрушением. Области линейного упрочнения могут состоять из двух линейных участков с разным модулем упругости. Повторяющиеся базовые блоки в зависимости от различных факторов могут терять или приобретать элементы. В экспериментальных диаграммах количество повторяющихся участков текучести *M* и упругих участков *E* различно. За счет этого конкретная экспериментальная кривая приобретает свой индивидуальный вид, обусловленный микромеханическими процессами, в том числе локальными разрушениями, в структурно неоднородном многофазном сплаве, обладающем сильно выраженной геометрической анизотропией.

Третья глава посвящена исследованию фазового состава и структурных неоднородностей пористого сплава TiNi, полученного методом СВС, и выявлению влияния структурных неоднородностей на неупругое поведение пористого сплава.

Проведена аттестация макроструктуры пористых сплавов TiNi с использованием методов оптической, растровой электронной, просвечивающей и конфокальной микроскопии. Для полученных сплавов характерно наличие открытых пор со средним размером 150–300 мкм, объем которых составляет 50–60%, вторичных пор усадочного происхождения с общим объемом до 40–50%, из которых тупиковые поры со средним размером 20–50 мкм составляют 5–10%, канальные поры размером 20–150 мкм – 40–45%, объемная доля закрытых газовых пор со средним размером 5–150 мкм составляет менее 2%. Элементный и фазовый состав пористых сплавов TiNi исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3. Матрица пористого каркаса TiNi является структурно неоднородной и находится в аустенитно-

мартенситном состоянии ($B2 + B19'$) с межзеренными участками перитектической кристаллизации и включениями Ti_2Ni внутри зерен. По границам зерен $TiNi$ внутри скоплений Ti_2Ni присутствуют неметаллические включения $CaTiO_3$ размером до 1 мкм. В отдельных участках матрицы обнаружены мартенситные кристаллы (рисунок 8, а). Применение метода дифракции обратно-рассеянных электронов позволило получить ориентационные контрасты на поперечном сечении стенки пористого каркаса $TiNi$ (рисунок 8, б) и отдельных кристаллов Ti_2Ni (рисунок 8, в). Для зерен $TiNi$ и частиц Ti_2Ni характерно хаотичное распределение ориентировок. Размер зерен $TiNi$ меняется в диапазоне от 1 до 23 мкм при изменении величины углов разориентировок границ более 15° . Размеры включений Ti_2Ni меняются от 0,1 до 2 мкм. Во всех проекциях обнаружено однородное строение зерен $TiNi$ и частиц Ti_2Ni .

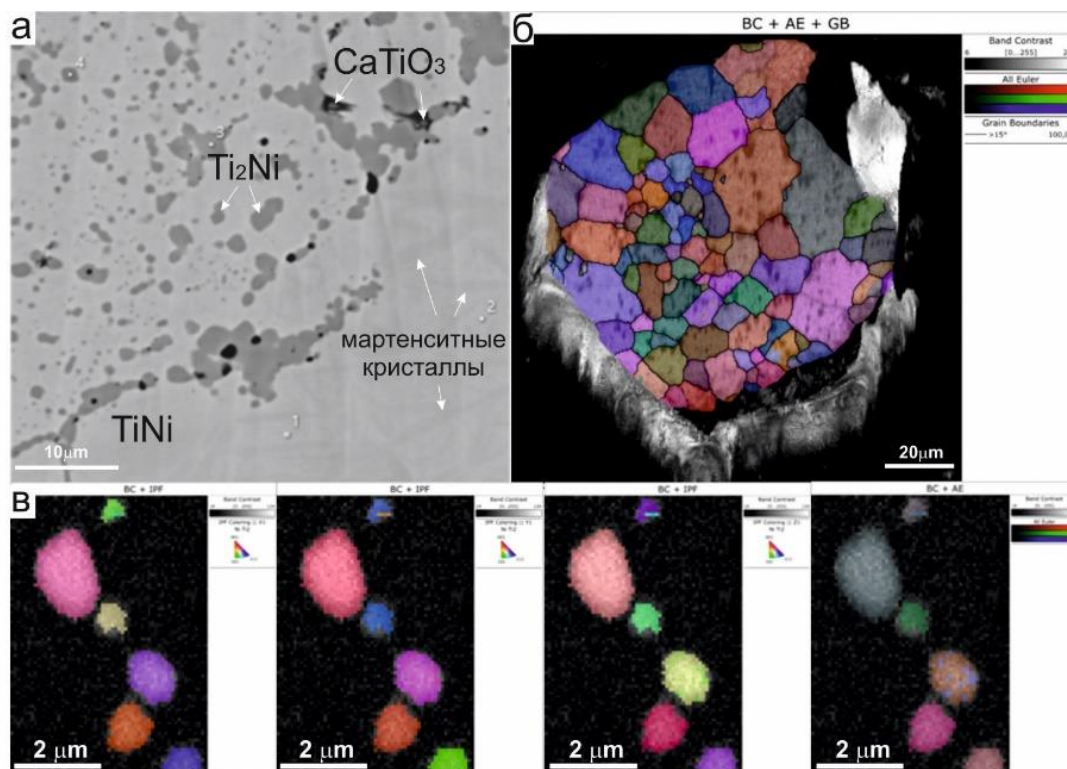


Рисунок 8 – РЭМ-изображение участка матрицы пористого сплава $TiNi$ (а); карта ориентационной окраски перемычки пористого сплава $TiNi$ под углом Эйлера (б), ориентационный контраст фазы Ti_2Ni по осям Z, Y, X (в)

По результатам ПЭМ-исследований тонкой фольги из сплава $TiNi$ на светопольном изображении обнаружена и идентифицирована крупнозеренная структура аустенитной фазы $B2$ с участками пакетного мартенсита $B19'$ (рисунок 9, а). На отдельных участках матрицы обнаружены локализованные светлые частицы Ti_2Ni размером от 5 до 30 нм и темные мелкодисперсные частицы Ti_3Ni_4 размером от 0,3 до 2,5 нм с неоднородным распределением, что хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что основными фазами являются соединения с эквиатомным составом $TiNi$: аустенитная фаза с кубической структурой $B2$ ($Fm\bar{3}m$) с объемной долей ≈ 60 об. % и мартенситная фаза с моноклинной структурой $B19'$ ($P2_1/m$) с объемной долей ≈ 8 об. %. Кроме того, было обнаружено присутствие вторичных фаз на основе соединений Ti_2Ni ($Fm\bar{3}m$) с объемной долей ≈ 27 об. % и фаза Ti_3Ni_4 ($R\bar{3}$) с объемной долей ≈ 5 об. %.

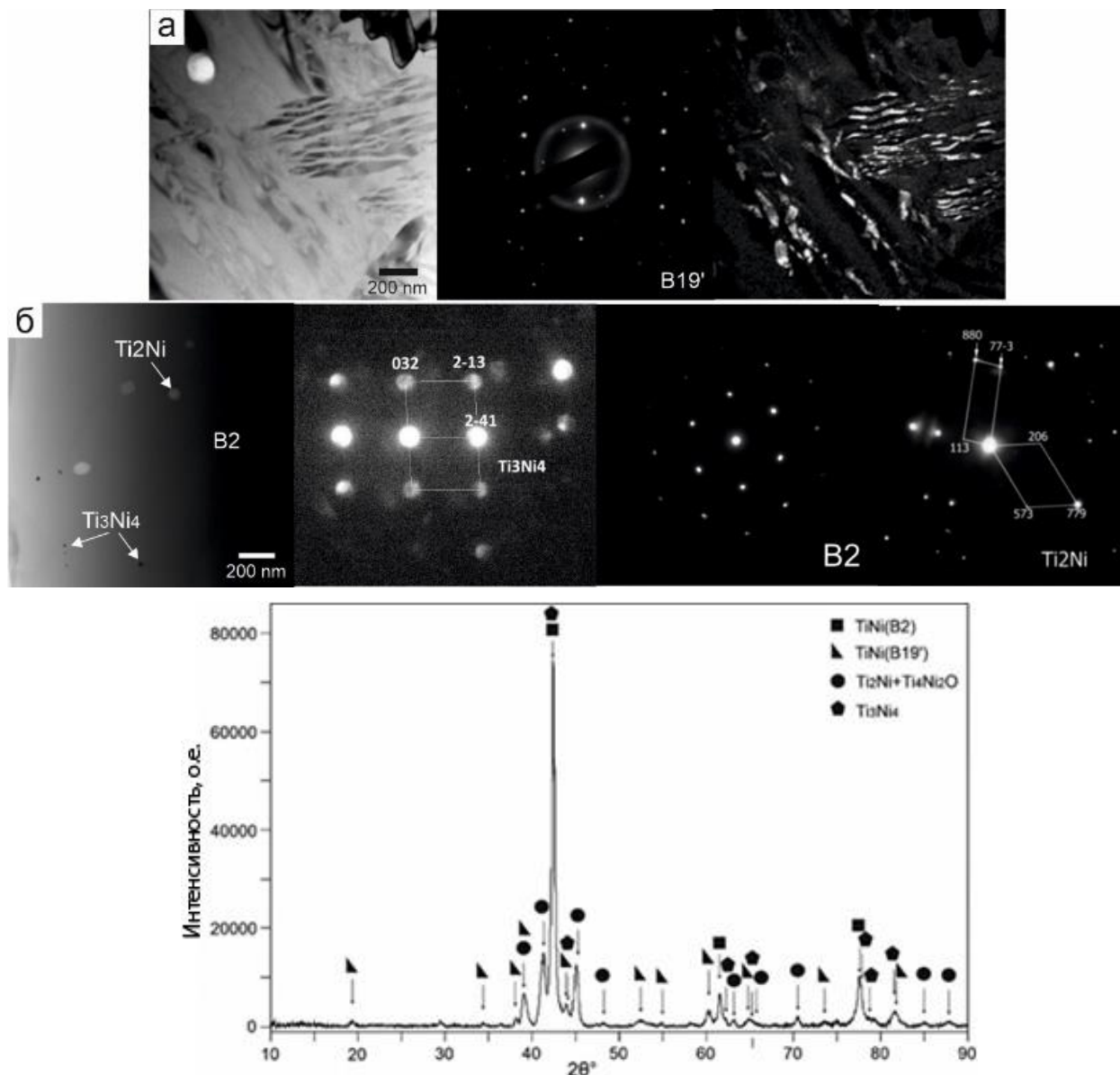


Рисунок 9 – ПЭМ-изображения участка пористого каркаса сплава СВС–TiNi с соответствующими темнопольными изображениями и дифракционными картинами мартенсита B19' (а) и аустенита B2 и вторичных фаз Ti₃Ni₄ и Ti₂Ni (б); справа – рентгеновская дифрактограмма

Методом конфокальной сканирующей микроскопии экспериментально обнаружено, что поверхность поперечного сечения пористого никелида титана, синтезированного методом СВС, покрыта сплошной неметаллической оболочкой (рисунок 10, а), поперечный срез которой исследован методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 10, б).

На поверхности пористого сплава TiNi формируется структурно-неоднородная оболочка переменной толщины в интервале от 15 нм до 5 мкм, состоящая из упрочненного кристаллического слоя TiNi, двойного аморфно-нанокристаллического коррозионно-стойкого слоя Ti₄Ni₂O(N,C) и внешнего рыхлого аморфного слоя интерметаллических оксикарбонитридов Ti₄Ni₂O(N,C). Упрочненный слой 1 образован аустенитной фазой TiNi в результате внутризеренной ликвации и насыщения перитектического расплава кислородом. Плотный двойной слой 2 образован на раннем этапе формирования пористого сплава аморфно-нанокристаллической фазой Ti₄Ni₂O(N,C). Установлено, что толщина двойного слоя непостоянна в различных порах и составляет 15–120 нм, в закрытых и тупиковых порах – 15–25 нм, в открытых

макропорах – 25–120 нм. Верхний рыхлый аморфный слой начинает появляться в крупных тупиковых порах, но в основном присутствует в открытых макропорах. Толщина его непостоянна и меняется от 5 до 500 нм.

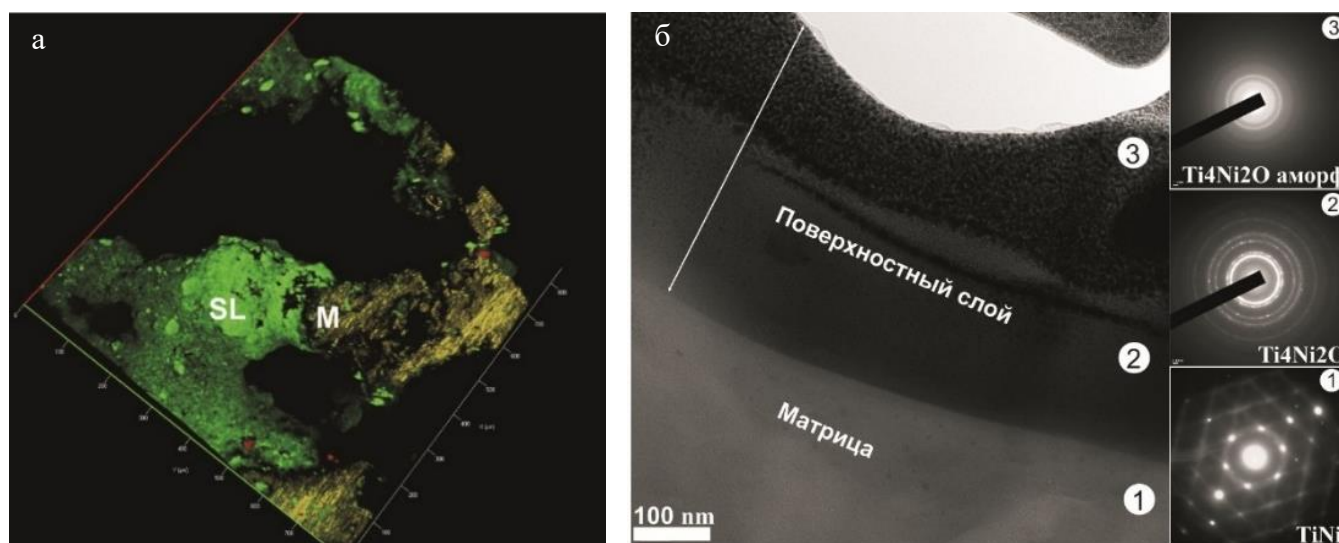


Рисунок 10 – Изображение поверхностной оболочки пористого сплава CBC-TiNi:

а – конфокальная микроскопия (SL-поверхностный слой в зеленом свете, М-матрица), *б* – ПЭМ с соответствующими дифракционными картинками: 1 – упрочненный слой, 2 – двойной аморфно-нанокристаллический слой, 3 – верхний рыхлый аморфный слой

При конденсации газифицированных примесей в процессе синтеза по механизму «газ–жидкость–твердое тело» на поверхности пор формируются сферические включения 0,1–1,0 мкм (рисунок 11, *а*). В результате селективной кристаллизации из газовой фазы по эпитаксиальному механизму формируются крупные кристаллические включения в широком диапазоне размеров, включая гигантские обособленные кристаллы 20–400 мкм. Элементный состав обнаруженных включений близок к соединениям из ряда титанитов CaTiSiO_5 , шпинелей MgAl_2O_4 , перовскитов CaTiO_3 , стеклокерамик CaO-MgO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, алюмосиликатов AlSiO_4 , KAlSiO_4 и оксидов SiO_2 , CaO . Крупные включения являются причиной возникновения концентраторов напряжений и инициируют рост трещин (рисунок 11, *б*).

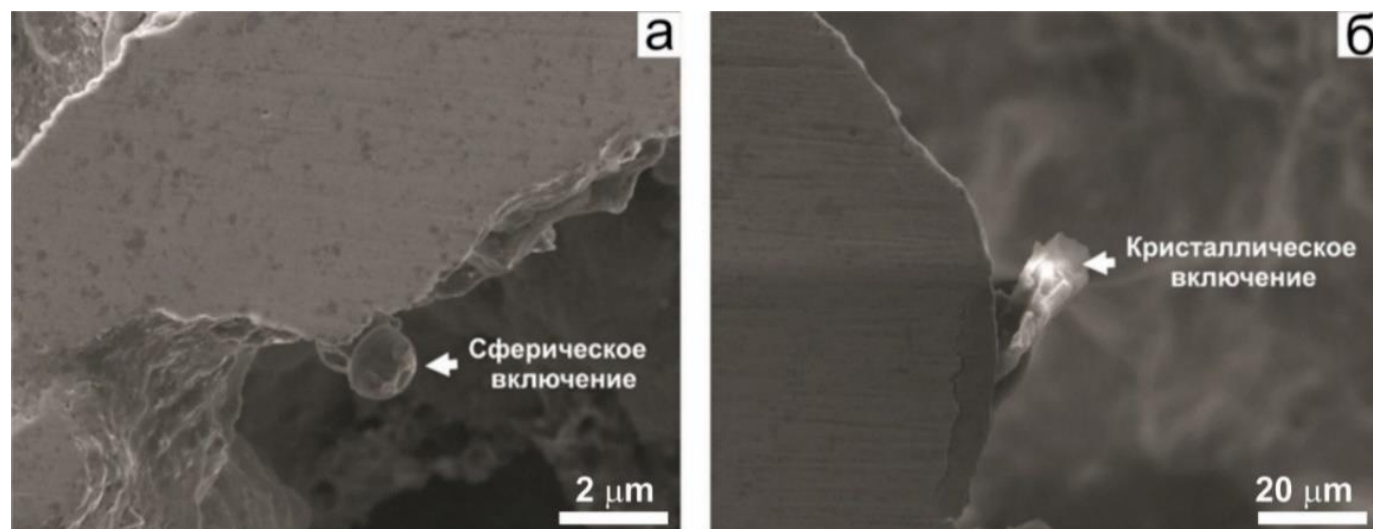


Рисунок 11 – РЭМ-изображение включений на шлифованной поверхности пористого сплава TiNi:

а – сферические включения, *б* – кристаллические включения

Образование большого количества неметаллических включений в матрице и на поверхности синтезированного сплава является особенностью жидкофазного реакционного синтеза соединения TiNi из порошков титана и никеля и примесей, содержащихся в порошках.

Зависимости многократного эффекта памяти формы (ЭПФ) получали в режиме мягкого циклического нагружения пористых пластин сечением 1×7 мм из сплавов никелида титана, полученных в атмосфере аргона TiNi(Ar) и в атмосфере азота TiNi(N) при постоянной нагрузке 1 кг в цикле нагрев–охлаждение–нагрев в температурном интервале от +200 до -160°C (рисунок 12).

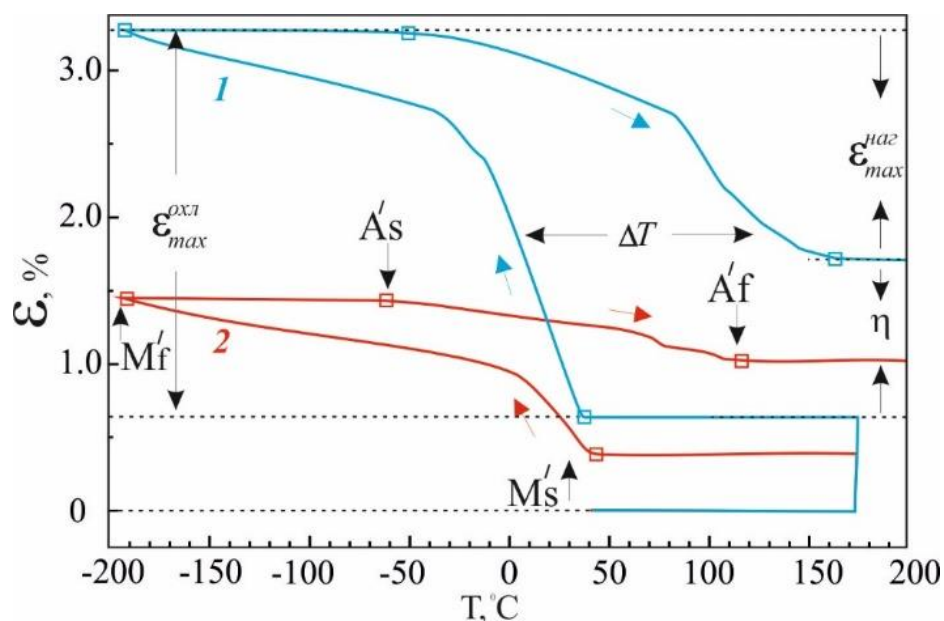


Рисунок 12 – Сравнение максимальной накопленной мартенситной деформации при первом цикле многократного ЭПФ под нагрузкой в сплавах TiNi: при растяжении пластины из пористого сплава TiNi, полученного в атмосфере аргона (синяя кривая) и азота (красная кривая)

В пористых сплавах TiNi(Ar) и TiNi(N) при растяжении в условиях охлаждения обнаружен эффект памяти формы с величиной обратимой накопленной деформации 1,7 и 0,4% соответственно. Как показали микроструктурные исследования, наличие в поверхностном слое и матрице пористого сплава с азотом TiNi(N) большой доли хрупких нитридных включений и вторичных фаз обогащенных по никелю, приводит к уменьшению доли фазы B2, снижению общей накопленной деформации $\varepsilon_{\text{охл}}^{\text{max}}$ на 1,7%, росту степени недовозврата с 40 до 65% и ширины петли температурного гистерезиса ΔT со 100 до 135°C по сравнению со сплавом TiNi(Ar). Показано, что аустенитная фаза TiNi(B2) в пористых сплавах никелида титана с неоднородным фазовым составом при охлаждении накапливает до 2% обратимой деформации. Частицы вторичных фаз Ti_2Ni и Ti_3Ni_4 , неметаллические включения и поверхностный слой препятствуют движению межфазных мартенситных границ при полном цикле МП с рассеянием тепловой энергии. При этом существенная структурная неоднородность матрицы пористых образцов и макроскопическая геометрическая анизотропия пористого каркаса частично ограничивают проявления ЭПФ, но полностью не подавляют его.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния толщины поверхностных слоев на ограничение неупругой мартенситной деформации никелида титана при

испытаниях растяжением путем создания и исследования структурно-неоднородных градиентных покрытий на подложке TiNi.

Одной из проблем инструментального исследования поверхностных слоев пористых сплавов является малое количество вещества фаз, попадающее в пробы из-за сложности рельефа пор и трудного доступа к поверхности пор. Учитывая важность фундаментальных проблем изучения физико-химических факторов формирования оболочек и их структурную неоднородность были созданы покрытия на плоской подложке TiNi комбинированным методом магнетронного напыления с последующим реакционным синтезом в инертных и реакционных газовых средах. Такой инновационный подход позволил физически моделировать процессы реакционной диффузии, происходящие при получении пористых сплавов TiNi в газовых средах сложного состава и получать вещество многофазных оболочек в достаточном для изучения количестве. Благодаря такому подходу появилась возможность изучить процессы реакционной диффузии в гетерогенных интерметаллических покрытиях, подобные тем, которые имеют место при формировании защитной оболочки пористых сплавов при СВС, и установить закономерности влияния толщины структурно-неоднородных градиентных оболочек на неупругую мартенситную деформацию никелида титана при испытаниях растяжением.

Покрyтия синтезировали путем реакционного отжига на воздухе, в аргоне и в азоте из трехслойного наноламината Ti/Ni/Ti различной толщины, нанесенного на подложку TiNi с использованием магнетронного напыления (рисунок 13). Это позволило задать состав покрытий, близкий к стехиометрии интерметаллического соединения Ti_2Ni , на основе которого при взаимодействии с примесями внедрения в процессе СВС на поверхности пористого никелида титана формируются интерметаллические оксикарбонитриды типа $Ti_4Ni_2(O,N,C)$.

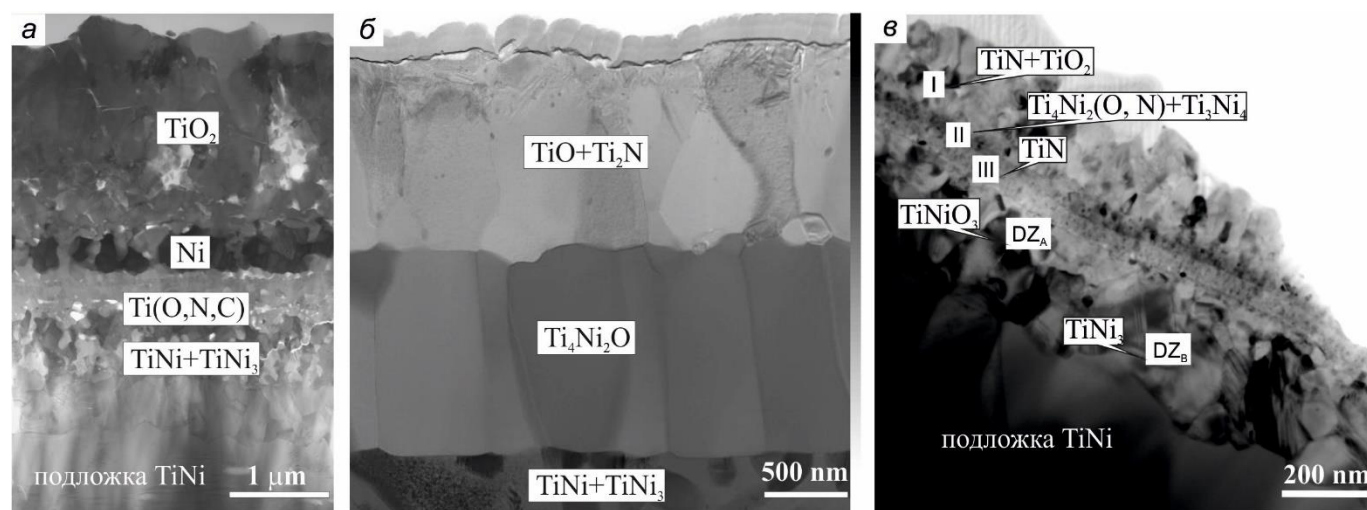


Рисунок 13 – ПЭМ-изображение структуры покрытий, синтезированных при 900°C:

a – на воздухе, *б* – в аргоне, *в* – в азоте

Экспериментально методами ПЭМ и РСА показано, что на воздухе в результате реакционного отжига при температуре 900°C из трехслойного ламината Ti/Ni/Ti толщиной 2 мкм кристаллизуется градиентное кристаллическое покрытие $TiO_2 + Ni + TiNi + TiNi_3 + Ti(O,N,C)$ толщиной около 9 мкм с изотропной диффузионной зоной. Благодаря примесям внедрения (азота, углерода, кислорода) на межфазных границах слоев Ti, Ni, Ti формируются нанокристаллические барьерные слои $Ti(O,N,C)$,

которые ограничивают взаимную диффузию в ламинате, препятствуют смешиванию слоев и диффузии примесей внедрения в матрицу TiNi (рисунок 13, а).

В атмосфере аргона из трехслойного аморфного ламината Ti/Ni/Ti толщиной 250 нм в результате реакционного отжига при температуре 900°C формируется двухслойное кристаллическое покрытие без пор и трещин толщиной 2,0–2,1 мкм, под которым располагается подслой TiNi подложки с диффузионной зоной толщиной 2,5–2,7 мкм (рисунок 13, б). Столбчатая структура покрытия свидетельствует о том, что диффузионный рост проходил под влиянием направленной диффузии примесей внедрения. Расшифровка дифракционных картин с внешнего, внутреннего слоев и диффузионной зоны показала, что структура столбчатых зерен соответствует оксидным фазам TiO и Ti₄Ni₂O, а диффузионная зона состоит из матрицы TiNi(B2) и частиц TiNi₃.

В атмосфере азота при 900°C из напыленного на подложку TiNi трехслойного наноламината Ti/Ni/Ti 150 нм синтезированы трехслойное градиентное кристаллическое покрытие (TiN + TiO₂) + (Ti₃Ni₄ + Ti₄Ni₂(N,O)) + TiN толщиной до 250 нм и двухфазная диффузионная зона TiNiO₃ + TiNi₃. В покрытиях с толщиной напыленного наноламината менее 150 нм интерметаллические оксинитриды Ti₄Ni₂(N,O) не кристаллизуются. Данные рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа подтверждаются результатами электронно-микроскопических исследований (рисунок 13, в). Во всех случаях под влиянием примесей внедрения происходит частичный распад интерметаллической подложки, которая, взаимодействуя с нанослоем титана, формирует диффузионную зону с вторичными кристаллическими фазами.

Методом одноосного растяжения до разрушения исследовано деформационное поведение системы «монокристаллическая подложка из никелида титана – градиентное покрытие», которую использовали в качестве физической модели элемента стенки пористого каркаса из никелида титана с градиентным покрытием, сформированным в процессе СВС. Изучено влияние толщины покрытия на критическое напряжение мартенситного сдвига, предел накопленной мартенситной деформации подложки в интервале относительной деформации 6–10%, предел прочности подложки с покрытием и склонность покрытия к отслоению при критических деформациях. Градиентные покрытия толщиной 150 нм и 5 мкм, синтезированные на подложке TiNi из трехслойного наноламината Ti/Ni/Ti, наносили на одну грань образцов монокристаллического никелида титана марки ТН-10 размером 0,2 × 0,2 × 50 мм. Образцы с покрытиями были испытаны одноосным растяжением до разрушения на испытательной машине INSTRON 3369 со скоростью растяжения 1 мм/мин (рисунок 14). Результаты механических испытаний на растяжение позволили установить предел прочности 1 220 МПа для исходного сплава TiNi и 1 320 МПа и 1 800 МПа для образцов с покрытием толщиной 250 нм и 5 мкм соответственно (таблица 4).

Максимальная деформация до разрушения 18,6% обнаружена в контрольных образцах TiNi без покрытия. В сплавах с покрытиями 250 нм и 5 мкм величина общей деформации составляет 16,5 и 12,6% соответственно, что значительно ниже значений для исходного образца. Сплав с покрытием толщиной 5 мкм имеет большую прочность и больший предел текучести. При этом накопленная мартенситная деформация снижается с 10 до 7%. Таким образом, можно утверждать, что покрытие

толщиной менее 250 нм оказывает слабое некритичное влияние на мартенситную деформацию основной фазы TiNi при испытаниях растяжением.

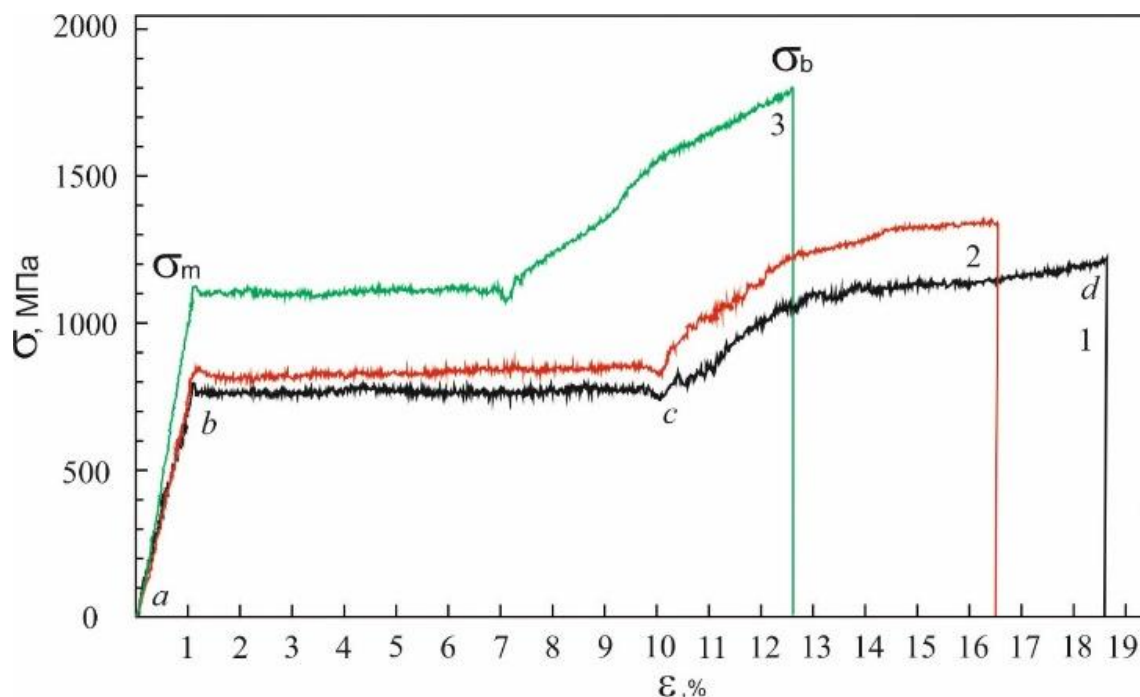


Рисунок 14 – Диаграммы растяжения образцов монокристаллических сплавов никелида титана размером $0,2 \times 0,2 \times 50$ мм: 1 – без покрытия, 2 – толщина покрытия 250 нм, 3 – толщина покрытия 5 мкм

Таблица 4 – Механические свойства сплава никелида титана с градиентным покрытием различной толщины

Образцы TiNi	σ_m , МПа	σ_B , МПа	E , ГПа	ε_y , %	ε_m , %	$\varepsilon_{пл}$, %	$\varepsilon_{об}$, %
Без покрытия	780 ± 9	$1\,220 \pm 9$	$71 \pm 1,1$	$1,1 \pm 0,11$	$8,8 \pm 0,32$	$8,6 \pm 0,15$	$18,6 \pm 0,31$
С покрытием 250 нм	810 ± 11	$1\,320 \pm 9,2$	$71 \pm 1,1$	$1,1 \pm 0,12$	$8,9 \pm 0,25$	$6,5 \pm 0,26$	$16,5 \pm 0,23$
С покрытием 5 мкм	$1\,100 \pm 18$	$1\,800 \pm 11$	$99 \pm 2,5$	$1,2 \pm 0,14$	$5,8 \pm 0,19$	$5,6 \pm 0,44$	$12,6 \pm 0,26$

Здесь σ_m – напряжение мартенситного сдвига; σ_B – предел прочности при растяжении; E – модуль упругости; ε_y – упругая деформация; ε_m – мартенситная деформация; $\varepsilon_{пл}$ – пластическая деформация; $\varepsilon_{об}$ – общая деформация до разрушения.

Пятая глава посвящена разработке концепции количественной оценки биомеханической совместимости структурно-неоднородных анизотропных материалов из TiNi и биологических тканей, а также оценочным расчетам анизотропии механических свойств пористых сплавов.

Диаграммы сжатия костной ткани и пористого сплава TiNi получали на испытательной машине INSTRON 3369 пятикратным циклическим сжатием образцов размером $6 \times 3 \times 3$ мм. Циклическое сжатие пористого образца TiNi производили на 2% ниже предела прочности при сжатии $\sigma_{сж} = 50 \pm 3$ МПа до деформации 6%, чтобы исключить разрушение образца при первых циклах нагрузки. Разрушение пористой кости начинается при деформации 3,5%, поэтому разгрузку проводили на 1% ниже предела прочности при сжатии $\sigma_{сж} = 50 \pm 3$ МПа (рисунок 15).

В результате изучения деформационного поведения пористых сплавов никелида титана и губчатых костных тканей при сжатии установлено, что полученные экспериментальные деформационные зависимости качественно подобны, несмотря

на принципиальные различия в микромеханике деформации сравниваемых материалов. При пятикратном циклическом сжатии после первого цикла нагрузки обнаружено, что пористые образцы деформируются гиперупруго. Кривые 2–4-го циклов нагрузки существенно отличаются от 1-го цикла стабильностью модуля упругости, величиной остаточной деформации, имеют характер, близкий к упругому, с остаточной деформацией менее 0,5%. Начиная со второго цикла сжатия модуль упругости увеличивается, а остаточная деформация снижается. После первого цикла сжатия происходят уменьшение площади и стабилизация петли гистерезиса деформации.

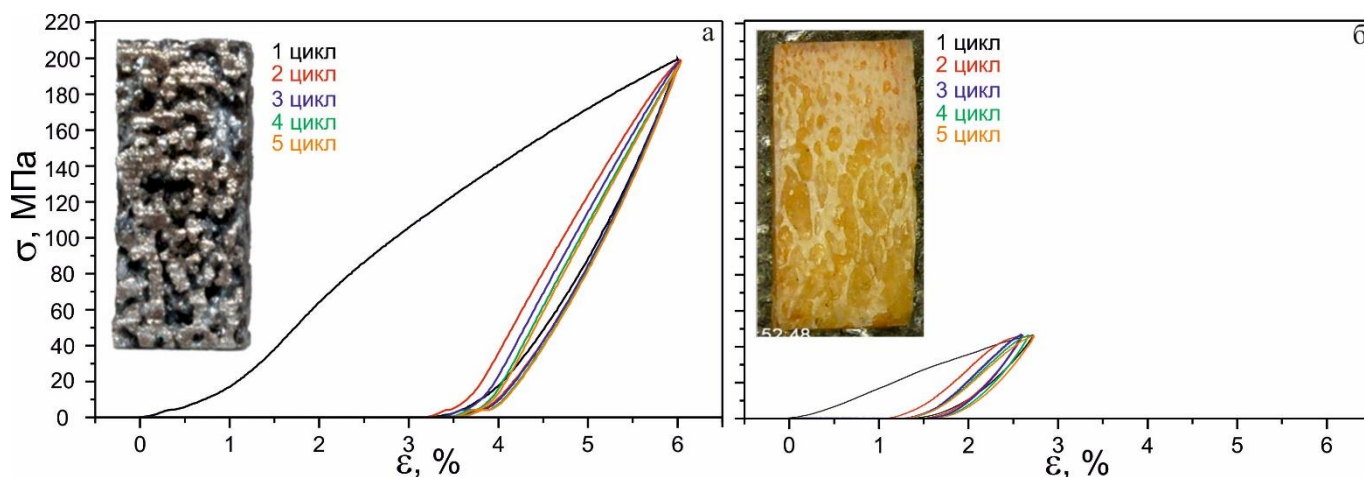


Рисунок 15 – Деформационные диаграммы, полученные при циклическом сжатии образцов размером $6 \times 3 \times 3$ мм: *а* – пористый никелид титана, *б* – губчатая костная ткань

Пористые сплавы никелида титана и костные ткани представляют собой иерархически организованные мультимасштабные системы. Губчатая костная ткань имеет сложную геометрию с анизотропными свойствами (рисунок 16). Структура пористого сплава никелида титана с открытыми порами, как было показано в главах 2 и 3, тоже обладает геометрической, структурной анизотропией и анизотропией механических свойств.

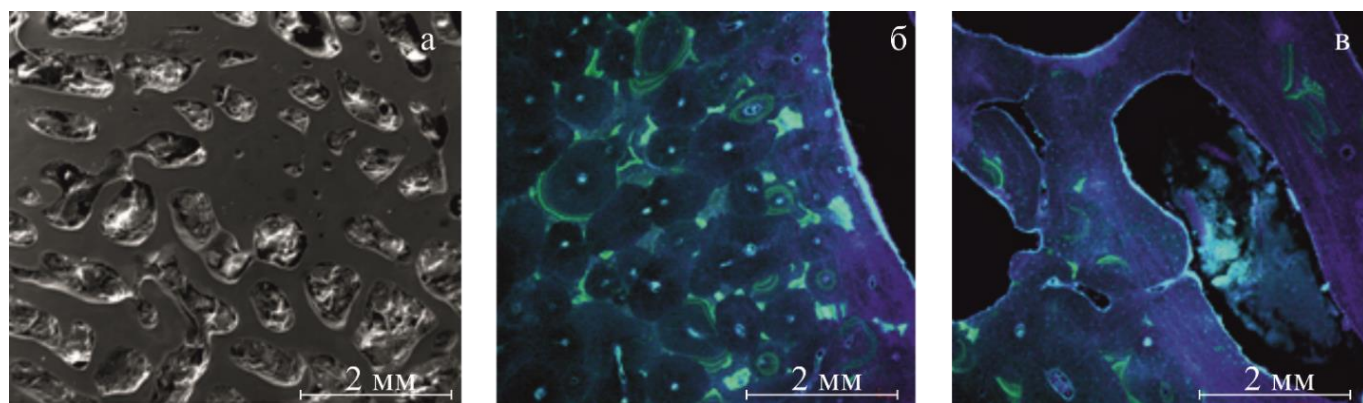


Рисунок 16 – Изображения губчатой костной ткани ячеистого вида, сформированной рыхло лежащими костными каналами со средним поперечным размером 200–500 мкм: *а* – РЭМ, *б, в* – КЛСМ

В поле внешней нагрузки такие мультимасштабные иерархические системы накапливают повреждения на разных масштабных уровнях и формируют новые, более сложные структуры. Одной из фундаментальных проблем при моделировании структурно-неоднородных сред является построение определяющих уравнений, описывающих все аспекты механического поведения, включая деформационный

отклик и особенности разрушения этих систем. Такие определяющие уравнения должны учитывать, как характерные черты локального накопления повреждений, так и эволюцию порового пространства в различных условиях нагружения. Извлечь параметры материала, являющиеся основными численными критериями, необходимыми для описания гиперупругой среды, можно с помощью аппроксимации экспериментальной деформационной кривой и подгонки ее к деформационной кривой расчетной модели.

Задачи механики деформируемого твердого тела о деформации материалов с нелинейными определяющими уравнениями в различных пространственных постановках решаются численно. Эффективным и наиболее распространенным методом численного решения нелинейных статических задач является метод конечных элементов. Для описания механического поведения материалов под нагрузкой по экспериментальным результатам был использован программный продукт MCalibration, предназначенный для нахождения параметров распространенных определяющих соотношений. Для получения расчетных деформационных кривых использовано несколько моделей гиперупругих материалов: Муни–Ривлина, Нео–Гука, Гента и Бергстрёма–Бойс. Полученные расчетные кривые сравнивали с экспериментальными кривыми первого цикла сжатия пористого никелида титана. В результате подгонки наибольшее реологическое подобие экспериментальной и расчетной кривых обнаружено при калибровке модели Бергстрёма–Бойс.

Вариант модели Бергстрёма–Бойс – это феноменологическая, сильно нелинейная, зависящая от скорости деформации модель материала, которую используют для моделирования механического поведения резиноподобных и биологических материалов. Модель предполагает неупругий отклик только для деформационного поведения сдвига, определяемого изохорическим потенциалом энергии деформации, в то время как реакция на объемные деформации остается чисто упругой и характеризуется потенциалом энергии объемной деформации. Механическое поведение модели Бергстрёма–Бойс можно проиллюстрировать реологической моделью Кельвина–Пойтинга при одноосном растяжении на основе упругого элемента (A), параллельно соединенного с элементом Максвелла (B), состоящим из последовательно соединенных упругого и вязкого элементов, как показано на рисунке 17. Модель материала связана с зависимыми от времени соотношениями между напряжением и деформацией, при этом вся деформация полностью исчезает при разгрузке, являясь обратимой.

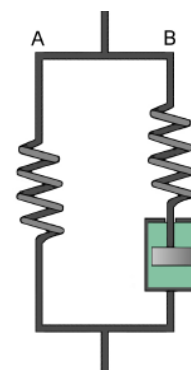


Рисунок 17 – Реологическая модель Кельвина–Пойтинга как иллюстрация механического поведения модели Бергстрёма–Бойс

При создании определяющих соотношений материал полагается изотропным, однородным и сжимаемым. Напряженное состояние в цепи A может быть найдено в тензорном представлении с использованием тензора градиента полных деформаций (

$F = \frac{\partial x_i}{\partial X_j}$) через параметры материала следующим образом:

$$\sigma_A = \frac{1}{J_A} \frac{\mu_A}{3} \frac{L^{-1}(\bar{\lambda}_A^*/\lambda_A^{lock})}{\bar{\lambda}_A^*/\lambda_A^{lock}} dev[\tilde{B}_A^*] + K[J_A - 1]\tilde{I},$$

где σ_A – напряженное состояние в цепи A , μ_A – начальный модуль сдвига цепи A , λ_A^{lock} – предел растяжения цепи A , K – объемный модуль, $J_A = \det[F]$, $\tilde{B}_A^* = J^{-2/3} \tilde{F} \tilde{F}^T$ – левый тензор дисторсии Коши–Грина, $\bar{\lambda}_A^* = \sqrt{tr[\tilde{B}_A^*]}/3$, $L^{-1}(x)$ – обратная функция Ланжевена.

Для численной эффективности для обратной функции Ланжевена используется аппроксимация Паде:

$$L^{-1}(x) \approx x \frac{3-x^2}{1-x^2}.$$

Напряжение вязкоупругого материала цепи (B) является функцией деформации и скорости деформации. Из общей деформации в цепи B часть происходит в упругой компоненте, а остальная деформация происходит в вязкой компоненте. Поскольку напряжение в упругой части равно напряжению в пластической части, общее напряжение можно записать просто как функцию упругой деформации:

$$\sigma_B = \frac{1}{J_B^e} \frac{\mu_B}{3} \frac{L^{-1}(\lambda_B^{e*}/\lambda_B^{lock})}{\bar{\lambda}_B^{e*}/\lambda_B^{lock}} dev[\tilde{B}_B^{e*}] + K[J_B^e - 1]\tilde{I}.$$

Все переменные в этом уравнении аналогичны переменным в уравнении для цепи A . Градиент деформации $\mathbf{F}$ представляется через градиент упругих деформаций $\mathbf{F}_B^e$ и градиент вязких $\mathbf{F}_B^p$ соотношением $\mathbf{F} = \mathbf{F}_B^e \mathbf{F}_B^p$. Вязкую составляющую деформации можно найти из общей деформации и упругой деформации:

$$\mathbf{F}_B^p = [\mathbf{F}_B^e]^{-1} \mathbf{F}.$$

Правильные решения для $\mathbf{F}_B^p$ и $\mathbf{F}_B^e$ удовлетворяют уравнению

$$\dot{\tilde{\mathbf{F}}}_B^p \left(\dot{\tilde{\mathbf{F}}}_B^p \right)^{-1} = \dot{\gamma}_B \tilde{\mathbf{N}}_B,$$

где $\tilde{\mathbf{N}}_B = \tilde{T}_B/\tau$ – направление тензора напряжений, $\dot{\gamma}_B = \dot{\gamma}_0 (\bar{\lambda}_B^p - 1 + \xi)^C \left[\frac{\tau/\sqrt{2}}{\tau_{base}} \right]^M$ –

эффективная скорость ползучести, $\tau = tr[\tilde{T}_B \tilde{T}_B]^{0,5}$ – норма Фробениуса для тензора напряжений или эффективное напряжение, вызывающее вязкое течение,

$\bar{\lambda}_B^p = \sqrt{\frac{tr[(\mathbf{F}_B^p)^T \mathbf{F}_B^p]}{3}}$ – вязкоупругое растяжение цепи, $\dot{\gamma}_0/(\tau_{base})^M$, ξ , C , M – материалы параметры модели.

Поскольку $\dot{\gamma}_B$ является функцией деформации ($\bar{\lambda}_B^p$), а τ зависит от тензора напряжений, уравнение расширяется до

$$\dot{\tilde{\mathbf{F}}}_B^p \left(\tilde{\mathbf{F}}_B^p \right)^{-1} = \dot{\gamma}_0 (\bar{\lambda}_B^p - 1 + \xi)^C \left[\frac{\tau/\sqrt{2}}{\tau_{base}} \right]^M \tilde{\mathbf{N}}_B.$$

После вывода последнего уравнения соответствующий тензор напряжений для цепи B (рисунок 16) добавляется к тензору напряжений из цепи A , чтобы найти полное напряжение, как показано в уравнении

$$\sigma_{tot} = \sigma_A + \sigma_B.$$

Эта модель требует ввода семи констант материала для варианта изохоры и одной постоянной материала для варианта объемного потенциала.

Для учета эффекта Маллинза в описание механического поведения была добавлена псевдоупругая модель Огдена–Роксбурга. Псевдоупругая модель эффекта Огдена–Роксбурга для описания эффекта Маллинза представляет собой модификацию стандартной термодинамической формулировки для гиперупругих материалов и задается следующим образом:

$$W(F_{ij}, \eta) = \eta W_0(F_{ij}) + \phi(\eta),$$

где $W_0(F_{ij})$ – исходная функция плотности энергии деформации, η – эволюционная скалярная переменная повреждений, $\phi(\eta)$ – функция повреждения.

Произвольные пределы $0 < \eta \leq 1$ накладываются с $\eta = 1$, определяемым как состояние материала без каких-либо изменений из-за эффекта Маллинза. Тогда, наряду с равновесным состоянием, функция поврежденности определяется следующим образом:

$$\begin{aligned}\phi(1) &= 0, \\ \phi'(\eta) &= -W_0(F_{ij}),\end{aligned}$$

где неявно определяет параметр Огдена–Роксбурга η . Тогда, используя это уравнение, находим девиаторную часть второго тензора напряжений Пиолы–Кирхгофа:

$$S_{ij} = 2 \frac{\partial W}{\partial C_{ij}} = \eta 2 \frac{\partial W}{\partial C_{ij}} = \eta S_{ij}^0.$$

Модифицированная функция повреждений Огдена–Роксбурга имеет следующую функциональную форму переменной повреждения:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r} \operatorname{erf} \left[\frac{W_m - W_0}{m + \beta W_m} \right],$$

где r , m и β – величина эффекта Маллинза, энергетическая отсылка, материальный параметр переменной повреждения и W_m – максимальный исходный потенциал в интервале времени $t \in [0, t_0]$:

$$W_m = \max_{t \in [0, t_0]} [W_0(t)].$$

Касательный тензор жесткости $\mathbf{D}_{ijkl}$ для определяющего уравнения выражается следующим образом:

$$\mathbf{D}_{ijkl} = 4 \frac{\partial^2 W}{\partial C_{ij} \partial C_{kl}} = 4\eta \frac{\partial^2 W_0}{\partial C_{ij} \partial C_{kl}} + 4 \frac{\partial W_0}{\partial C_{ij}} \frac{\partial \eta}{\partial C_{kl}},$$

а дифференциал для η в этом выражении

$$\frac{\partial \eta}{\partial C_{ij}} = \frac{2}{\sqrt{\pi r} (m + \beta W_m)} e \left(\frac{W_m - W_0}{m + \beta W_m} \right) \frac{\partial W_0}{\partial C_{ij}}.$$

Калибровка первого цикла сжатия пористых образцов губчатой кости и пористого сплава TiNi была выполнена моделью Бергстрёма–Бойс с учетом эффекта Маллинза из библиотеки программной системы конечно-элементного анализа Ansys (рисунок 18). Значения констант выбранной расчетной модели для деформационных диаграмм образцов представлены в таблице 5.

Полученные аппроксимации экспериментальных данных на основе выбранной модели Бергстрёма–Бойс качественно повторяют нелинейное поведение пористых образцов при деформировании сжатием. При сравнении параметров аппроксимирующего уравнения для исследуемых материалов пористого никелида титана, губчатой кости можно отметить, что значения имеют большую сходимость и лежат в одном порядке.

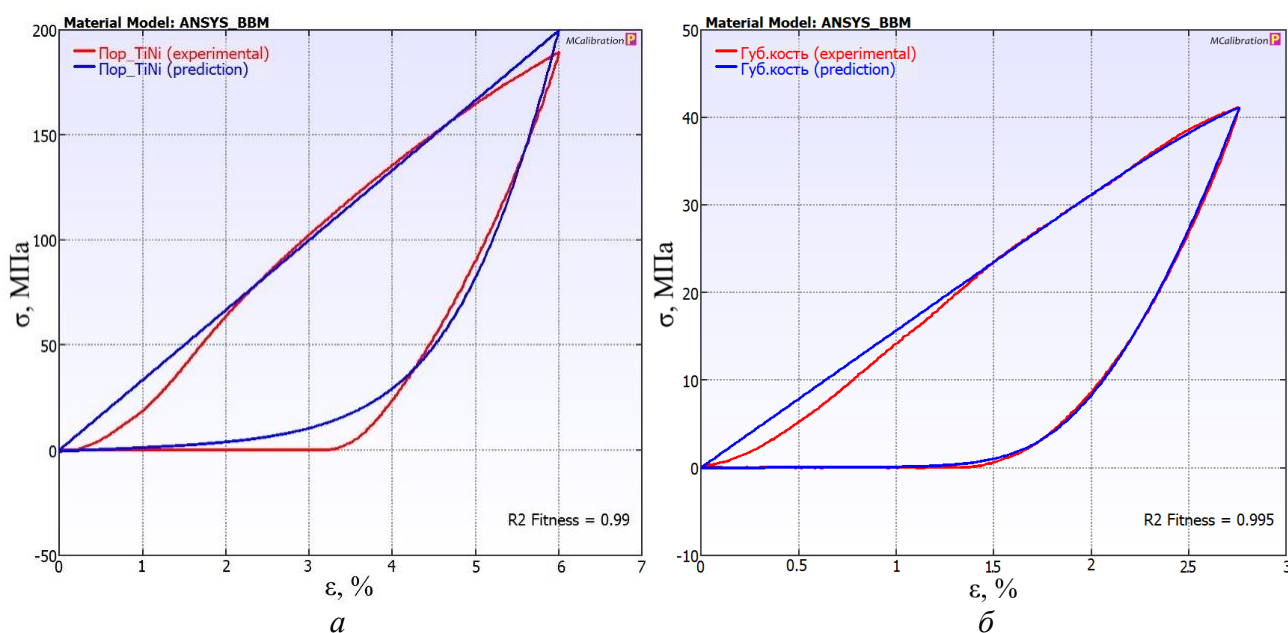


Рисунок 18 – Деформационные диаграммы первого цикла сжатия образцов: *а* – пористый сплав TiNi, *б* – губчатая кость. Модель Бергстрёма–Бойс с учетом эффекта Маллинза

Таблица 5 – Значения констант расчетной модели Бергстрёма–Бойс с учетом эффекта Маллинза для деформационной диаграммы первого цикла сжатия образцов губчатой кости и пористого TiNi

Константы		Губчатая кость	Пористый TiNi	Единицы измерения
μ_0	Начальный модуль сдвига для цепи <i>A</i>	5,43	6,48	МПа
N_0	$(\lambda_A^{lock})^2$, где λ^{lock} – предельное растяжение цепи <i>A</i>	3,45	12,44	Безразмерная
μ_1	Начальный модуль сдвига для цепи <i>B</i>	653,83	1 083,71	МПа
N_1	$(\lambda_B^{lock})^2$, где λ^{lock} – предельное растяжение цепи <i>B</i>	25,47	28,51	Безразмерная
$\dot{\gamma}_0 / (\tau_{base})^M$	Константа материала	7,77e–18	5,97e–07	c ⁻¹ (Па) ^{-M}
<i>C</i>	Показатель деформации	–0,422	–0,002	Безразмерная
<i>M</i>	Показатель течения сдвига	8,45	1,02	Безразмерная
ξ	Степень смещения деформации	3e–05	3,18e–05	Безразмерная
<i>r</i>	Величина эффекта Маллинза	1	1	Безразмерная
<i>M</i>	Энергетическая отсылка	0,09	3,53	Безразмерная
β	Поправочный коэффициент Маллинза	0,23	0,06	Безразмерная

Для определения степени анизотропии свойств пористого сплава TiNi было проведено моделирование объема пористого образца и проведены оценочные расчеты. Для построения геометрической модели пористого сплава был разработан алгоритм получения твердотельной модели, пригодный для использования в расчетах методом конечных элементов. Для моделирования пористого объема использованы экспериментальные результаты компьютерной нейтронной томографии в виде послойного набора поперечных и продольных 2D-снимков с достаточными разрешением и детализацией. Была получена 3D-реконструкция пористого 3D-объема сплава для передачи в программный комплекс инженерного анализа, использующий методы конечного элемента (рисунок 19). Для получения идеализированной пористой твердотельной модели применяли прямой моделировщик Ansys SpaceClaim. Используемая в расчетах модель представлена на рисунке 20.

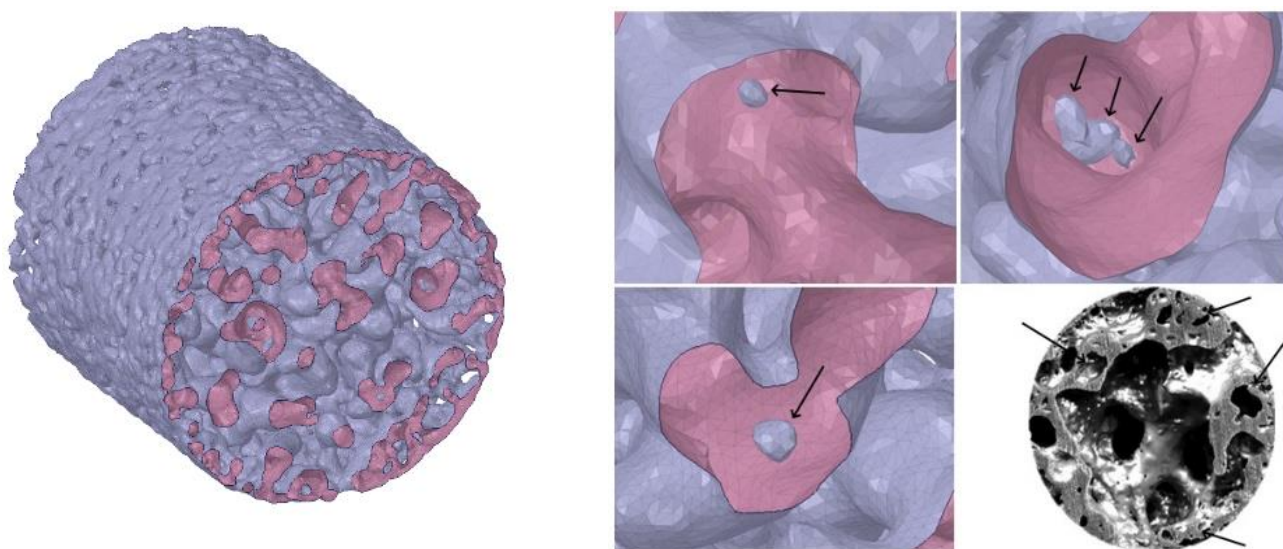


Рисунок 19 – Компьютерная модель пористого тела для моделирования и поры разных размеров внутри перемычек

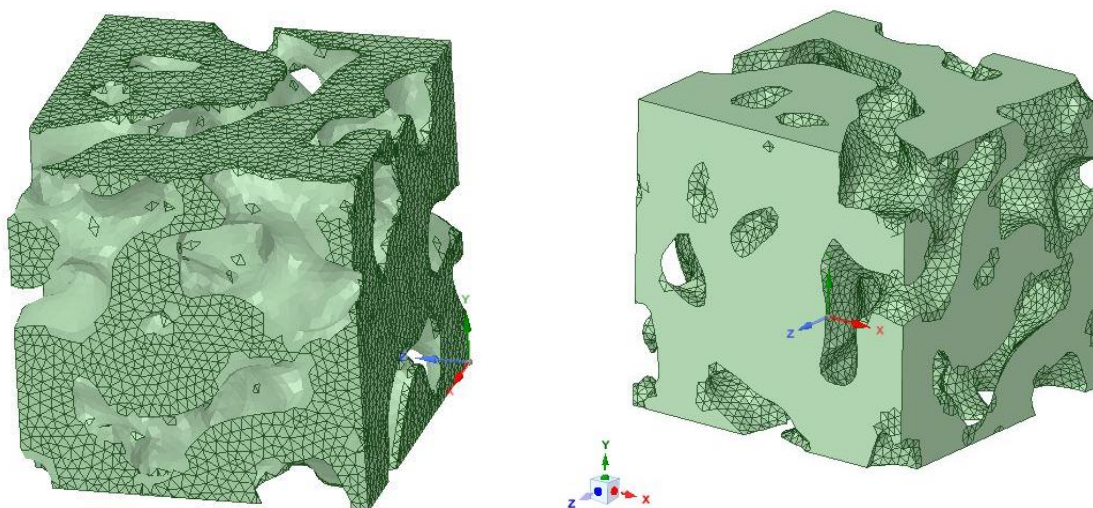


Рисунок 20 – Твердотельная объемная модель пористого кубика, использованного в расчетах

В расчетах использовали следующие свойства материала, характерные для TiNi: модуль упругости Юнга $E = 74$ ГПа; коэффициент Пуассона $\nu = 0,3$; модуль сдвига $G = 28$ ГПа, плотность 7850 кг/м³. Задача решалась методом конечных элементов в линейно-упругой постановке с использованием уравнений теории упругости. Этого

достаточно, чтобы определить эффективные упругие модули исследуемого объема в трех взаимно перпендикулярных направлениях. В таком случае свойства считают ортотропными, что является частным случаем анизотропии. В таблице 6 представлены результаты расчета, где цифры 1, 2, 3 соответствуют декартовым координатам x, y, z . За счет пористости расчетные эффективные свойства рассматриваемого объема оказались меньше свойств исходного беспористого материала. При анализе результатов обнаружено, что величина модуля упругости Юнга изменяется в зависимости от направления осей координат. Максимальное значение реализуется вдоль оси Y и равно 3,24 ГПа, минимальное – вдоль оси X , равное 2,98 ГПа. Модули сдвига и коэффициенты Пуассона изменяются в рамках допустимой погрешности до 2%. Эффективное значение плотности рассматриваемого пористого кубика равно 3 551 кг/м³, что меньше свойств исходного беспористого материала на 66%. Из представленных результатов можно сделать вывод, что исследуемый пористый объем имеет ортотропию упругих свойств из-за особенностей геометрии пористого каркаса.

Таблица 6 – Расчеты эффективных упругих модулей в декартовых координатах

Инженерные константы	Значение	Единицы измерения
E1	2,98 ± 0,21	ГПа
E2	3,24 ± 0,34	ГПа
E3	3,01 ± 0,37	ГПа
G12	1,21 ± 0,12	ГПа
G23	1,31 ± 0,14	ГПа
G31	1,22 ± 0,12	ГПа
ν_{12}	0,2310 ± 0,022	Безразмерная
ν_{13}	0,2375 ± 0,021	Безразмерная
ν_{23}	0,2332 ± 0,021	Безразмерная
Плотность	Значение	Единицы измерения
ρ	3 551 ± 1,5	кг/м ³

В шестой главе исследован механизм реализации неупругого поведения тонкой сверхэластичной проволоки при одноосном растяжении при отсутствии структурных неоднородностей и анизотропии, а также деформационное поведение металлотрикотажа и мягких биологических тканей. Помимо получения и интерпретации экспериментальных результатов поставлена задача и описана методика определения констант гиперупругих определяющих уравнений для количественной оценки биомеханической совместимости.

Диаграмма однократного растяжения проволоки TiNi толщиной 60 мкм до разрыва со скоростью 0,1 мм/с имеет три линейных участка: до 2% участок упругой деформации аустенита B2; участок вязкого течения в интервале деформации 2–7,5%, связанный с прямым МП аустенита в мартенсит B2 → B19'; 7,5–13% – участок линейного упрочнения, связанный с деформацией мартенсита B19'. Результатом фазового превращения является изменение деформации на 5,5%. Предел текучести совпадает с пределом упругости и равен 740 ± 5 МПа. Предел прочности σ_B проволоки, равный примерно 1 500 МПа, достигнут при 13% относительной деформации (вставка на рисунке 21). Деформация проволоки, претерпевающей МП в цикле нагрузка–разгрузка, характеризуется сверхэластичным поведением (рисунок 21). На деформационной диаграмме первого цикла растяжения значение критического

напряжения мартенситного сдвига прямого МП σ_m составляет 740 МПа. В процессе растяжения 4% неупругой мартенситной деформации ε_M с запаздыванием полностью возвращается при разгрузке, образуя механический гистерезис $\Delta\sigma$ величиной 360 МПа. Отсутствие остаточной деформации обусловлено однородностью нанокристаллической структуры проволоки со средним размером зерен 20 нм. На светлопольном изображении видна зеренная структура, представленная нанозернами (рисунок 21, а). На темнопольном ПЭМ-изображении видны зерна от рефлекса (001), соответствующие аустенитной фазе В2-TiNi (рисунок 21, в).

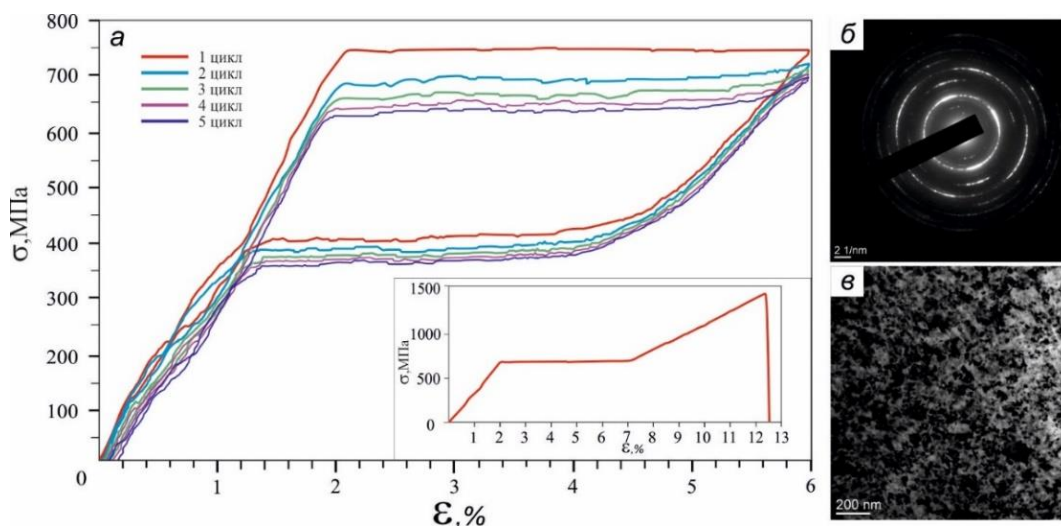


Рисунок 21 – Деформационная диаграмма циклического (5 циклов) растяжения проволоки TiNi 60 мкм (а). На вставке растяжение до разрыва. Нанокристаллическая структура проволоки по данным ПЭМ (б, в)

При циклическом растяжении металлтрикотаж из сверхэластичной проволоки TiNi со скоростью 0,1 мм/с были получены деформационные зависимости с эффектом размягчения, типичные для класса гиперупругих материалов. Важно отметить, что при однократном растяжении металлтрикотаж до разрушения на диаграммах не обнаружено участков текучести, вызванных МП, которые были обнаружены при растяжении образцов из проволоки (рисунок 22, вставка). Это свидетельствует о том, что напряжения в большей части металлтрикотаж при растяжении на 10 и 20% не достигают напряжения мартенситного сдвига и остаются ниже предела упругости проволоки.

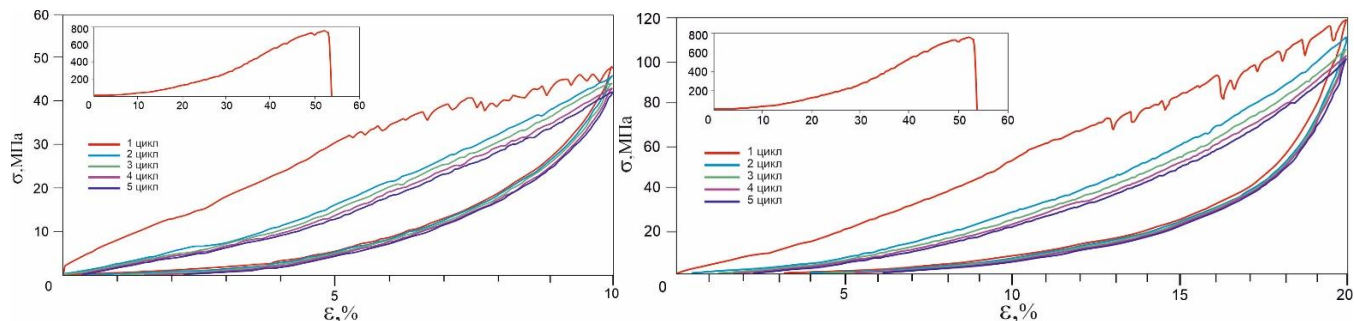


Рисунок 22 – Деформационные диаграммы при циклическом растяжении до 10% и 20% (5 циклов) металлтрикотажной ленты из проволоки 60 мкм, на вставке растяжение до разрыва

На всех диаграммах циклического растяжения металлтрикотаж при циклической разгрузке возникает гистерезис напряжения, отмечаются уменьшение модуля упругости и снижение максимальных напряжений при нагрузке. Площадь

петли гистерезиса уменьшается от 1-го цикла к 5-му. Наибольшие изменения появляются после 1-го цикла нагружения. Уменьшение площади гистерезиса и размягчение модуля упругости на 2–5-м циклах значительно меньше. Кривая первого цикла нагружения до 10% удлинения близка к линейной. Нелинейность кривой нагружения с каждым циклом увеличивается, однако деформация при разгрузке остается обратимой. Можно утверждать, что диссипативные потери и эффект размягчения показывают тенденцию к стабилизации после первого цикла нагрузки–разгрузки. Таким образом, в результате неравномерного распределения нагрузки в петлях металлтрикотажа эффект сверхэластичности может проявляться только локально на контактных участках петель. Остальная часть петель испытывает только упругую деформацию, а трикотаж в целом ведет себя как гиперупругий материал. При сравнении диаграмм растяжения проволоки 60 мкм и металлтрикотажа, сделанного из нее, можно уверенно утверждать, что напряженно-связанная конструкция металлтрикотажа ограничивает проявление эффекта сверхэластичности, свойственного проволоке.

Проведен подбор типа определяющего уравнения, способного максимально точно описывать напряженно-деформированное состояние металлтрикотажа из TiNi при нагрузке и разгрузке для использования в численном моделировании при создании прогностических физико-математических моделей. Учитывая, что механическое поведение металлтрикотажа подобно механическому поведению гиперупругих резиноподобных материалов, для описания их механического поведения были использованы определяющие уравнения гиперупругости. Полученные расчетные кривые сравнивали с экспериментальными кривыми одного цикла растяжения трикотажной ленты. Наиболее точное соответствие экспериментальной и расчетной кривых при одном и пяти циклах обнаружено при калибровке модели Бергстрёма–Бойс (рисунок 23). Значения 11 материальных констант представлены в таблице 7.

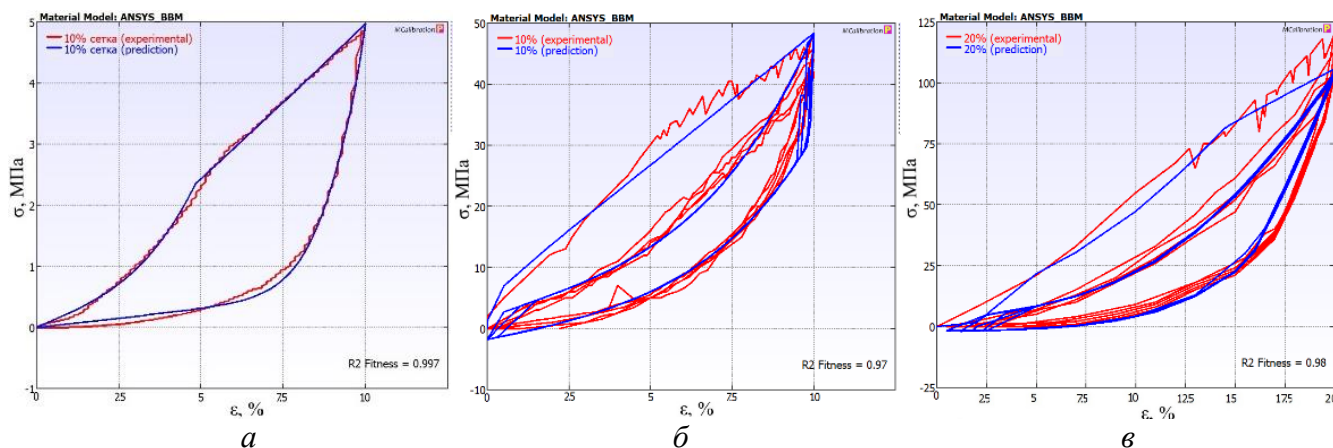


Рисунок 23 – Деформационные диаграммы металлтрикотажной ленты из проволоки 60 мкм: а – 1 цикл растяжения на 10 %; б – 5 циклов при циклическом растяжения на 20 %; в – 5 циклов при циклическом растяжения на 20 %. Модель Бергстрёма-Бойс

Образцы кожи, сухожилий и мышц длиной 50 мм получали из коленного сустава крупного рогатого скота. Деформационные диаграммы гиперупругого растяжения кожи, сухожилий и мышц получали в два этапа. На первом этапе при однократном растяжении до разрыва определяли деформационные интервалы ужесточения модуля упругой деформации, интервалы разрушения и определяли оптимальный интервал предполагаемой циклической деформации, который должен находиться в пределах

физиологической нагрузки. На втором этапе при циклическом растяжении в пределах выбранного интервала определяли интервал ужесточения и размягчения модуля упругости. Экспериментальные кривые растяжения биологических тканей аппроксимировали, используя модель Бергстрёма–Бойс с учетом эффекта Маллинза. При аппроксимации подбирали значения материальных констант уравнения, добиваясь удовлетворительного совпадения расчетных кривых с экспериментальными кривыми одноосного циклического растяжения (рисунок 24).

Константы, полученные при калибровке, являющиеся численными параметрами гиперупругой среды, могут использоваться для описания деформации образцов при однократном и циклическом растяжении в программном комплексе Ansys. Полученные аппроксимации экспериментальных данных на основе выбранной модели Бергстрёма–Бойс качественно соответствуют нелинейному поведению образцов металлтрикотажа и мягких биологических тканей при деформации растяжением. При сравнении параметров аппроксимирующего уравнения по найденным значениям констант показано, что при деформации металлтрикотажа и кожи на 10% достигнута хорошая сходимость экспериментальных и расчетных кривых.

Подбор материала по толщине проволоки, развиваемым усилиям и переменному модулю упругости проводили, используя разработанную методику оценки биосовместимости имплантата и биологической ткани. Проведенный выбор металлтрикотажа на основе сходимости материальных констант подтвердил и показал в эксперименте *in vivo* достаточно хорошую биомеханическую совместимость металлтрикотажных имплантатов из никелида титана и мягких тканей лабораторных животных.

Таблица 7 – Значения материальных констант аппроксимирующей модели Бергстрёма–Бойс для деформационной диаграммы циклического растяжения (5 циклов) биологических тканей на 20%

Константы		Трикотаж	Кожа	Мышца	Сухожилие
μ_0 , МПа	Начальный модуль сдвига для цепи <i>A</i>	154,35	320,56	51,79	52,09
N_0	$(\lambda_A^{lock})^2$, где λ^{lock} – предельное растяжение цепи <i>A</i>	27,28	14,82	46,91	49,26
μ_1 , МПа	Начальный модуль сдвига для цепи <i>B</i>	3 080,18	1 045,82	138,07	27 216,81
N_1	$(\lambda_B^{lock})^2$, где λ^{lock} – предельное растяжение цепи <i>B</i>	31,79	14,82	46,90	8,61
$\dot{\gamma}_0 / (\tau_{base})^M$, $c^{-1}(\text{МПа})^{-M}$	Константа материала	2,52e–16	0,158e–08	0,45	–2,63e–08
<i>C</i>	Показатель деформации	–1,44	–0,12	–2,13	–2,49
<i>M</i>	Показатель течения сдвига	8,03	19,27	13,18	1,68
ξ	Степень смещения деформации	9000,11e–06	763,62e–06	6,71e–06	0,169e–06
<i>r</i>	Величина эффекта Маллинза	1,08	1,00	1,04	1,03
<i>M</i>	Энергетическая отсылка	4,71	19,35	0,69	1,17
β	Поправочный коэффициент Маллинза	0,001	0,001	0,309	0,033

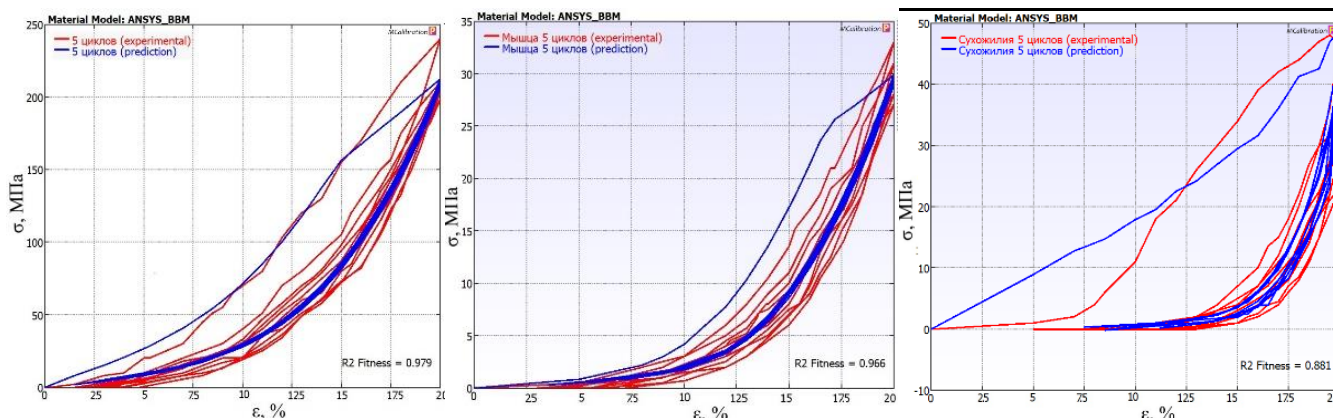


Рисунок 24 – Деформационные диаграмма при циклическом растяжении кожи, мышцы и сухожилия экспериментальные данные и их аппроксимация моделью Бергстрёма–Бойс

Исследование проводили путем замещения торакоабдоминального дефекта в передней брюшной стенке крыс. Эластичные свойства вязаного имплантата из никелида титана и соответствующих структур грудной и брюшной стенок аналогичны. Поэтому при физиологической нагрузке сформированный комплекс ткань–имплантат деформировался конгруэнтно. Упругое натяжение имплантата позволило равномерно распределить нагрузку по контактирующим поверхностям тканей и надежно зафиксировать металлтрикотажный имплантат по краю дефекта. В течение всего послеоперационного периода миграций имплантатов и послеоперационных осложнений не обнаружено. Металлотрикотажный имплантат полностью интегрировался в новообразованные ткани с образованием единого тканевого регенерата в зоне дефекта, что полностью обеспечило анатомо-физиологическое восстановление этой области (рисунок 25).

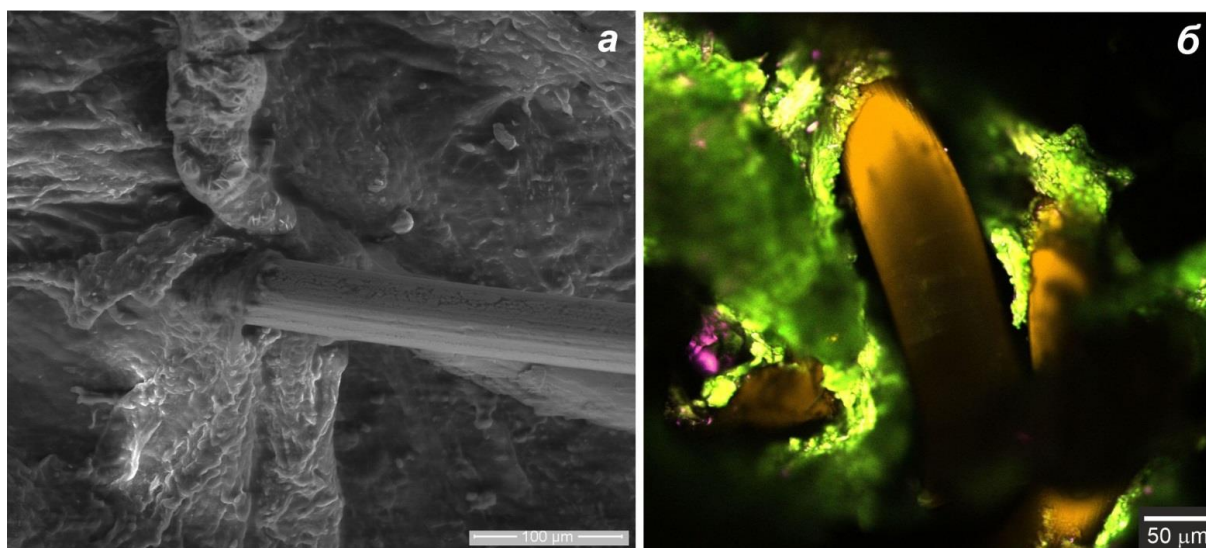


Рисунок 25 – Имплантат из металлтрикотажа NiTi из проволоки 60 мкм, интегрированный в мягкие ткани передней брюшной стенки крысы: *а* – SEM, *б* – конфокальная микроскопия

Таким образом, разработанная научная концепция количественной оценки биомеханической совместимости имплантатов по комплексу констант на основе калибровки экспериментальных кривых одноосной деформации имплантатов и биологических тканей с применением гиперупругой модели Бергстрёма–Бойс позволила создать и успешно применить объективную количественную методологию выбора пористых и металлтрикотажных имплантатов для пластики твердых и мягких биологических тканей.

Заключение

В результате выполненных комплексных исследований получены следующие научные результаты, связанные с развитием механики деформируемого твердого тела.

1. На основе сравнительного анализа полученных экспериментальных данных о закономерностях процессов деформирования пористых сплавов никелида титана показано, что при разных видах квазистатического нагружения не является постоянным соотношение вкладов упругой, пластической и деформации мартенситных фазовых превращений в общую деформацию. Показано, что исчезновение участков текучести на кривых растяжения вызвано геометрической анизотропией пористого каркаса, которая проявляется в неоднородном распределении пор в объеме образца и случайной ориентации стенок пор. При разрушении изгибом и растяжением пористых пластин никелида титана, имеющих от 20 до 100 разрушенных перемычек пористого каркаса, диаграммы имеют два самоподобных участка текучести, образцы с количеством перемычек до 300 имеют один участок текучести. Повышение геометрической анизотропии пористого каркаса с количеством перемычек в зоне разрушения более 400 приводит к закономерному исчезновению участков текучести на деформационных кривых.

2. При исследовании эффекта памяти формы экспериментально показано, что структурные неоднородности пористых сплавов никелида титана ограничивают накопление неупругой мартенситной деформации пористого каркаса до 2,0%, но не подавляют ее. Структурные неоднородности и их локализация являются особенностями высокотемпературного синтеза при получении пористого никелида титана. При этом установлено следующее:

- матрица пористого каркаса находится в аустенитно-мартенситном состоянии (B2 + B19') с размером зерен 1–11 мкм, участками первичной перитектической кристаллизации с межзеренной фазой, вторичными включениями Ti_2Ni до 2 мкм и мелкодисперсными частицами Ti_3Ni_4 размером до 30 нм;

- градиентный структурно-неоднородный поверхностный слой $Ti_4Ni_2O(N,C)$ состоит из внешнего рыхлого аморфного слоя, двойного аморфно-нанокристаллического слоя и упрочненного кристаллического слоя. Толщина структурно-неоднородного поверхностного слоя непостоянна и в различных порах меняется от 15 нм до 3 мкм;

- группы сферических включений размером 0,1–2,0 мкм и кристаллических включений $CaTiSiO_5$, $MgAl_2O_4$, $CaTiO_3$, $CaO-MgO-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, $AlSiO_4$, $KAlSiO_4$ и оксидов SiO_2 , CaO в широком диапазоне размеров 20–400 мкм локализованы на поверхности пор.

3. В результате проведенных испытаний пористые образцы из никелида титана, полученные методом СВС, при циклическом изгибе показали высокую усталостную долговечность и выдержали 10^6 циклов нагружения без разрушения. Высокая усталостная долговечность пористых сплавов обусловлена обратимой мартенситной деформацией интерметаллической фазы $TiNi$ под действием внешней циклической нагрузки. Установлено, что поверхности разрушения пористого никелида титана содержат участки вязкого разрушения аустенитной фазы $TiNi(B2)$ с ямочным рельефом и участки квазихрупкого разрушения мартенситной фазы $TiNi(B19')$ с фасетками и вязкими гребнями. На поверхностях усталостного разрушения

обнаружены кристаллические включения CaO , SiO_2 , AlSiO_4 , TiC с размерами от 1 до 180 мкм, являющиеся источниками развития повреждений. Показано, что при циклическом нагружении структурная анизотропия имеет большее влияние на механические свойства по сравнению с геометрической.

4. Путем физического моделирования разработаны структурно-неоднородные поверхностные слои для сплавов никелида титана и исследовано влияние толщины покрытий на критическое напряжение мартенситного сдвига, величину участка накопленной мартенситной деформации и предел прочности. Установлено, что сплав никелида титана с покрытием толщиной 5 мкм проявляет повышенную прочность, при этом величина предела прочности σ_B увеличивается с 1 220 до 1 880 МПа, а величина участка текучести ε_m снижается с 9 до 6%. Экспериментально показано, что покрытия толщиной менее 250 нм не оказывают влияния на неупругую мартенситную деформацию основной фазы TiNi при испытаниях растяжением, но приводят к росту прочности на 100 МПа и снижению пластичности на 2%.

5. Для определения анизотропии свойств пористого сплава TiNi было проведено моделирование объема пористого образца и проведены оценочные расчеты. На основе результатов реконструкции 3D нейтронной томографии пористого объема никелида титана с высоким разрешением и численных параметров модельной пористой среды разработан алгоритм получения твердотельной объемной модели пористого каркаса для использования в расчетах методом конечных элементов. Показано, что исследуемый пористый сплав никелида титана, так же, как и губчатые костные ткани, имеет ортотропные упругие свойства, обусловленные геометрическими особенностями пористого каркаса.

6. Экспериментально показано, что неоднородность распределения напряжений и деформаций играет существенную роль в снижении предела прочности металлтрикотажа. Показано, что проволока из никелида титана толщиной 60 мкм с гомогенизированной структурой и пределом прочности 1500 МПа при одноосном циклическом растяжении до 6% деформируется нелинейно без существенной остаточной деформации в интервале 1,5–6% при напряжениях 400–750 МПа и испытывает обратимый упруго-вязкий переход благодаря термоупругому мартенситному превращению. Металлотрикотаж, изготовленный из сверхэластичной проволоки толщиной 60 мкм, деформируется гиперупруго и обратимо без остаточной деформации и имеет вдвое меньший предел прочности 750 МПа при одноосном циклическом растяжении. Экспериментально установлено качественное подобие деформационного гиперупругого поведения металлтрикотажа из никелид-титановой проволоки и мягких биологических тканей – кожи, сухожилий и мышц – при циклическом растяжении до 20% с эффектом размягчения и запаздывания при разгрузке.

7. Впервые предложена научная концепция количественной оценки биомеханической совместимости материалов из никелида титана и биологических тканей на основе испытаний при одноосном циклическом растяжении или сжатии в диапазоне деформаций 0–20%. Разработанный метод предусматривает сопоставление и оценку биомеханической совместимости по 11 численным параметрам экспериментальных кривых $\sigma = f(\varepsilon)$ и кривой, рассчитанной на основе гиперупругой модели Бергстрёма–Бойс с учетом эффекта Маллинза. При сравнении аппроксимирующего уравнения, максимально точно описывающего кинетику

развития напряженно-деформированного состояния, для образцов биологических тканей и никелида титана установлена биомеханическая совместимость пористой среды и губчатой костной ткани, а также металлтрикотажа и кожи на основе сходимости значений материальных констант. Правильный выбор металлтрикотажа на основе сходимости материальных констант подтвердил и показал в эксперименте *in vivo* биомеханическую совместимость металлтрикотажного имплантата, выполненного из проволоки никелида титана толщиной 60 мкм, и подкожных мягких тканей лабораторных животных. Благодаря подобию гиперупругого поведения мягких биологических тканей и металлтрикотажного имплантата, нагрузка в интерфейсе имплантат–биологическая ткань соответствовала нормальной физиологической нагрузке, что обеспечило интеграцию имплантата в биологические ткани в ранние послеоперационные сроки.

СПИСОК ТРУДОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. **Марченко Е. С.** Эффект размягчения при циклическом растяжении трикотажа из никелида титана / Е. С. Марченко, Ю. Ф. Ясенчук, А. В. Ветрова, С. В. Гюнтер, Г. А. Байгонакова, А. С. Гарин // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2021. – Т. 27, № 4. – С. 459–481. – DOI: 10.33113/mkmmk.ras.2021.27.04.459_481.02. – 1,44 / 0,24 а.л.

2. Дубовиков К. М. Влияние температуры отжига на структуру и свойства поверхности пористого TiNi / К. М. Дубовиков, А. С. Гарин, **Е. С. Марченко**, Г. А. Байгонакова, А. А. Шишелова, М. А. Ковалёва // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57, № 12. – С. 1314–1321. – DOI: 10.31857/S0002337X21120058. – 0,5 / 0,08 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Dubovikov K. M. Effect of Annealing Temperature on the Surface Structure and Properties of Porous TiNi / K. M. Dubovikov, A. S. Garin, **E. S. Marchenko**, A. A. Shishelova, M. A. Kovaleva // Inorganic Materials. – 2021. – Vol. 57, № 12. – P. 1242–1249. – DOI: 10.1134/S0020168521120050.

3. **Марченко Е. С.** Мартенситные превращения сплавов на основе никелида титана с разными легирующими добавками / Е. С. Марченко, Г. А. Байгонакова, В. Э. Гюнтер, А. А. Клопотов // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90, № 5. – С. 769–772. – DOI: 10.21883/JTF.2020.05.49177.342-18. – 0,25 / 0,07 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Marchenko E. S. Martensitic Transformations of the Titanium Nickelide Alloys with Different Alloying Additions / E. S. Marchenko, G. A. Baigonakova, V. E. Gunther, A. A. Klopotov // Technical Physics. – 2020. – Vol. 65, № 5. – P. 737–740. – DOI: 10.1134/S1063784220050175.

4. **Марченко Е. С.** Вязкоупругая деформация и разрушение пористого никелида титана при растяжении и циклическом изгибе / Е. С. Марченко, Ю. Ф. Ясенчук, Г. А. Байгонакова, С. В. Гюнтер, А. А. Шишелова // Известия высших учебных

заведений. Физика. – 2020. – Т. 63, № 7 (751). – С. 125–130. – DOI: 10.17223/00213411/63/7/125. – 0,38 / 0,08 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Marchenko E. S. Viscoelastic deformation and fracture of porous nickel titanium after tension and cyclic bending / E. S. Marchenko, Yu. F. Yasenchuk, G. A. Baigonakova, S. V. Gyunter, A. A. Shishelova // Russian Physics Journal. – 2020. – Vol. 63, № 7. – P. 1243–1248. – DOI: 10.1007/s11182-020-02152-x.

5. **Марченко Е. С.** Влияние легирования элементами V группы (ванадием и ниобием) на механические свойства сплавов на основе никелида титана / Е. С. Марченко, Г. А. Байгонакова, В. Э. Гюнтер // Деформация и разрушение материалов. – 2018. – № 4. – С. 30–34. – 0,3 / 0,1 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Scopus:

Marchenko E. S. Effect of alloying of titanium nickelide-based alloys with group V elements (vanadium, niobium) on their mechanical properties / E. S. Marchenko, G. A. Baigonakova, V. E. Gunther // Russian metallurgy. – 2018. – Vol. 2018, № 10. – P. 990–994. – DOI: 10.1134/S0036029518100129.

6. Гюнтер В. Э. Влияние поверхностного слоя на комплекс свойств тонкой проволоки из сплава на основе TiNi / В. Э. Гюнтер, **Е. С. Марченко**, С. В. Гюнтер, Г. А. Байгонакова // Письма в Журнал технической физики. – 2018. – Т. 44, № 18. – С. 10–16. – 0,42 / 0,11 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Gyunter V. E. The Influence of the Surface Layer on the Combination of Properties of Thin TiNi Alloy Wires / V. E. Gyunter, E. S. Marchenko, S. V. Gyunter, **G. A. Baigonakova** // Technical Physics Letters. – 2018. – Vol. 44, is. 9. – P. 811–813. – DOI: 10.1134/S1063785018090195.

7. **Марченко Е. С.** Влияние изотермического воздействия на функциональные свойства и параметры эффекта памяти формы сплава TiNi(Mo,V) / Е. С. Марченко, Г. А. Байгонакова, В. Э. Гюнтер, Т. Л. Чекалкин // Деформация и разрушение материалов. – 2016. – № 8. – С. 14–17. – 0,25 / 0,07 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Scopus:

Marchenko E. S. Effect of an isothermal action on the functional properties and the shape memory effect parameters of a TiNi(Mo, V) alloy / E. S. Marchenko, G. A. Baigonakova, V. E. Gunther, T. L. Chekalin // Russian metallurgy (Metally). – 2017. – Vol. 2017, № 4. – P. 267–270. – DOI: 10.1134/S0036029517040140.

8. **Марченко Е. С.** Физико-механические свойства сплавов на основе никелида титана, легированных ванадием / Е. С. Марченко, Г. А. Байгонакова, А. А. Клопотов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 6-2. – С. 68–74. – 0,44 / 0,15 а.л.

9. **Marchenko E.** Deformation behavior, fatigue and fracture surface microstructure of porous titanium nickelide / **E. Marchenko**, Y. Yasenchuk, D. Avdeeva, S. Gunther, M. Iuzhakova // Micro and Nanosystems. – 2021. – Vol. 13 (4). – P. 442–447. – DOI: 10.2174/1876402913666210222142150. – 0,38 / 0,13 а.л. (*Scopus*).

10. Gunther V. E. Biocompatibility of porous SHS-tini / V. E. Gunther, Y. Yasenchuk, S. Gunther, **E. Marchenko**, M. Yuzhakov // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 970. – P. 320–327. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.970.320. – 0,5 / 0,1 а.л. (*Scopus*).

11. Baigonakova G. A. Microstructural characterization, wettability and cytocompatibility of gradient coatings synthesized by gas nitriding of three-layer Ti/Ni/Ti

nanolaminates magnetron sputtered on the TiNi substrate [Electronic resource] / G. A. Baigonakova, **E. S. Marchenko**, Yu. F. Yasenchuk, O. V. Kokorev, A. B. Vorozhtsov, D. E. Kulbakin // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 436. – Article number 128291. – 12 p. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128291. – URL: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0257897222002122?token=644DBA3BBCED925A390441689ED779EC22AC198C47EB000CE9A231C4E033732BBCEBF007AD3839119F516C0AFCFB554A&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220309112022> (access date: 01.03.2022). – 0,75 / 0,13 а.л. (*Scopus*).

12. Khrustalyov A. P. Study of the Effect of Diamond Nanoparticles on the Structure and Mechanical Properties of the Medical Mg–Ca–Zn Magnesium Alloy [Electronic resource] / A. P. Khrustalyov, A. Akhmadieva, A. N. Monogenov, **E. S. Marchenko**, A. B. Vorozhtsov // Metals. – 2022. – Vol. 12, № 2. – Article number 206. – 14 p. – URL: <https://www.mdpi.com/2075-4701/12/2/206> (access date: 01.03.2022). – DOI: 10.3390/met12020206. – 0,88 / 0,18 а.л. (*Scopus*).

13. Yasenchuk Y. F. Softening effects in biological tissues and NiTi knitwear during cyclic loading [Electronic resource] / Y. F. Yasenchuk, **E. S. Marchenko**, S. V. Gunter, G. A. Baigonakova, O. V. Kokorev, A. A. Volinsky, E. B. Topolnitsky // Materials. – 2021. – Vol. 14, № 21. – Article number 6256. – 20 p. – URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/21/6256> (access date: 01.03.2022). – DOI: 10.3390/ma14216256. – 1,25 / 0,25 а.л. (*Scopus*).

14. Yasenchuk Yu. F. Study on tensile, bending, fatigue, and in vivo behavior of porous SHS-TiNi alloy used as a bone substitute [Electronic resource] / Yu. F. Yasenchuk, **E. S. Marchenko**, G. A. Baigonakova, S. V. Gyunter, O. V. Kokorev, V. E. Gunther, T. L. Chekalkin, E. B. Topolnickij, A. Obrosof, Kang Ji-Hoon // Biomedical Materials. – 2021. – Vol. 16, is. 2. – Article number 021001. – 13 p. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-605X/aba327/pdf> (access date: 01.03.2022). – DOI: 10.1088/1748-605X/aba327. – 0,75 / 0,08 а.л. (*Web of Science*).

15. Gunter S. V. Portable Universal Tensile Testing Machine for Studying Mechanical Properties of Superelastic Biomaterials [Electronic resource] / S. V. Gunter, **E. S. Marchenko**, Y. F. Yasenchuk, G. A. Baigonakova, A. A. Volinsky // Engineering Research Express. – 2021. – Vol. 3, № 4. – Article number 045055. – 8 p. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2631-8695/ac41b4> (access date: 01.03.2022). – DOI: 10.1088/2631-8695/ac41b4. – 0,5 / 0,1 а.л. (*Web of Science*).

16. **Marchenko E. S.** Reaction synthesis of gradient coatings by annealing of three-layer Ti–Ni–Ti nanolaminate magnetron sputtered on the TiNi substrate [Electronic resource] / E. S. Marchenko, G. A. Baigonakova, K. M. Dubovikov, Yu. F. Yasenchuk, S. V. Gunther // Surfaces and Interfaces. – 2021. – Vol. 24. – Article number 101111. – 11 p. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468023021001887?via%3Dihub> (access date: 01.03.2022). – DOI:10.1016/j.surfin.2021.101111. – 0,69 / 0,23 а.л. (*Web of Science*).

17. Baigonakova G. A. Influence of silver addition on structure, martensite transformations and mechanical properties of TiNiAg alloy wires for biomedical application [Electronic resource] / G. A. Baigonakova, **E. S. Marchenko**, T. L. Chekalkin, Kang Ji-Hoon, S. Weiss, A. Obrosof // Materials. – 2020. – Vol. 13, № 21. – 11 p. – URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/21/4721> (access date: 01.03.2022). – DOI: 10.3390/ma13214721. – 0,69 / 0,12 а.л. (*Web of Science*).

18. **Marchenko E. S.** Gradient crystalline coating on a biomedical TiNi alloy prepared by magnetron sputtering and annealing [Electronic resource] / E. S. Marchenko, G. A. Baigonakova, Yu. F. Yasenchuk // Vacuum. – 2020. – Vol. 181. – Article number 109652. – 6 p. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X20305145?via%3Dihub> (access date: 01.03.2022). – DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109652. – 0,38 / 0,13 а.л. (*Web of Science*).

19. **Marchenko E. S.** Phase equilibrium, structure, mechanical and biocompatible properties of TiNi-based alloy with silver [Electronic resource] / E. S. Marchenko, G. A. Baigonakova, O. V. Kokorev, A. A. Klopotov, M. M. Iuzhakov // Materials Research Express. – 2019. – Vol. 6, № 6. – 11 p. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab0edd> (access date: 01.03.2022). – DOI: 10.1088/2053-1591/ab0edd. – 0,69 / 0,14 а.л. (*Web of Science*).

Патенты Российской Федерации:

20. Патент 2751704 С1 Российская Федерация, МПК С23С 14/35 (2021.02), В82У 30/00 (2021.02). Способ получения антикоррозионного покрытия на изделиях из монокристаллического никелида титана / Марченко Е. С. (RU), Байгонакова Г. А. (RU), Ясенчук Ю. Ф. (RU), Гюнтер С. В. (RU), Зенкин С. П. (RU), Дубовиков К. М. (RU), Шишелова А. А.; патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (НИ ТГУ) (RU). – № 2020133708; заявл. 14.10.2020; опубл. 15.07.2021, Бюл. № 20. – 12 с.

21. Патент 2661077 С1 Российская Федерация, МПК А61В 17/42 (2006.01). Способ органосохраняющего лечения инвазивного рака шейки матки / Чернышова А. Л. (RU), Коломиец Л. А. (RU), Гюнтер В. Э. (RU), Марченко Е. С. (RU); патентообладатели: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Томский национальный исследовательский медицинский центр» Российской академии наук («Томский НИМЦ») (RU), Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (НИ ТГУ) (RU). – № 2017119671; заявл. 05.06.2017; опубл. 11.07.2017, Бюл. № 20. – 9 с.

22. Патент № 2668128 С1 Российская Федерация, МПК А61L 27/00 (2006.01), А61L 27/06 (2006.01), А61L 31/00 (2006.01) Биосовместимый материал / Марченко Е. С. (RU), Байгонакова Г. А. (RU), Кокорев О. В. (RU), Гюнтер В. Э. (RU); Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ТГУ, НИ ТГУ) (RU), Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное предприятие «Медико-инженерный центр» (ООО «НПП «МИЦ») (RU). – № 2017136351; заявл. 13.10.2017; опубл. 26.09.2018, Бюл. № 27. – 6 с.

Статьи в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в Web of Science и / или Scopus:

23. Gunther S. Shell structure of the porous TiNi-framework obtained by the SHS method [Electronic resource] / S. Gunther, **E. Marchenko**, G. Baigonakova, Y. Yasenchuk // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 876 (1) : 5th International Conference on Energy Engineering and Smart Materials (ICEESM-2020). Barcelona, Spain, April 15–17, 2020. – Article number 012002. – 5 p. – URL:

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/876/1/012002> (access date: 01.03.2022). – DOI: 10.1088/1757-899X/876/1/012002. – 0,3 / 0,08 а.л. (*Web of Science*).

24. **Marchenko E. S.** Features of coating crystallization during reaction synthesis of a three-layer Ti–Ni–Ti nanolaminate [Electronic resource] / **E. S. Marchenko**, G. A. Baigonakova, S. V. Gunter, K. M. Dubovikov // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1611(1) : 7th International Conference of Students and Young Scientists on Prospects of Fundamental Sciences Development, PFSD 2020. Tomsk, April 21–24, 2020. – Article number 012008. – 5 p. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1611/1/012008/pdf> (access date: 01.03.2022). – DOI: 10.1088/1742-6596/1611/1/012008. – 0,3 / 0,08 а.л. (*Scopus*).

25. **Marchenko E. S.** The comparative structural-phase analysis of the surface of macro- and microporous SHS TiNi / **E. S. Marchenko**, Y. F. Yasenchuk, V. E. Gunther, K. M. Dubovikov, V. N. Khodorenko // ASM International – International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, SMST 2019. Konstanz, Germany, May 13–17, 2019. – 2019. – P. 57–58. – 0,13 / 0,03 а.л. (*Scopus*).

Монографии:

26. **Марченко Е. С.** Вязкоупругое поведение биосовместимых сплавов никелида титана : монография / **Е. С. Марченко**, Ю. Ф. Ясенчук, С. В. Гюнтер, О. В. Кокорев, Г. А. Байгонакова, В. Э. Гюнтер, Е. Б. Топольницкий, Т. Л. Чекалкин, Ю. И. Чумляков, И. В. Киреева, З. В. Победенная, А. Н. Моногенов, А. А. Радкевич, А. Л. Чернышова, В. И. Штин, В. Н. Ходоренко. – Томск : Издательство Томского государственного университета, 2020. – 102 с. – 6,31 / 0,4 а.л.

27. Ясенчук Ю. Ф. Особенности пористого никелида титана, полученного методом СВС: структура, коррозионная стойкость, биосовместимость : монография / Ю. Ф. Ясенчук, **Е. С. Марченко**, С. В. Гюнтер, Г. А. Байгонакова, О. В. Кокорев, В. Э. Гюнтер, Т. Л. Чекалкин, А. В. Обросов, А. А. Радкевич, Е. Б. Топольницкий, А. А. Клопотов, К. М. Дубовиков, А. А. Шишелова, В. Н. Ходоренко. – Томск : Издательство Томского государственного университета, 2020. – 114 с. – 7,13 / 0,71 а.л.

Публикации в прочих научных изданиях:

28. **Марченко Е. С.** Изучение макропластического течения в поверхностных слоях пористого никелида титана методом корреляции цифровых изображений / **Е. С. Марченко**, А. В. Ветрова, А. А. Клопотов, А. М. Устинов, А. С. Гарин, А. А. Шишелова, К. М. Дубовиков, М. А. Ковалева, О. Мамазакиров // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2021. – Т. 18, № 3. – С. 350–359. – DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2021.03.012. – 0,6 / 0,07 а.л.

29. **Марченко Е. С.** Анализ деформационных диаграмм одноосного циклического растяжения проволок и металлатрикотажа из TiNi сплава / **Е. С. Марченко**, Г. А. Байгонакова, М. А. Ковалева, С. В. Гюнтер, А. А. Шишелова, А. С. Гарин, А. В. Ветрова, К. М. Дубовиков, О. Мамазакиров // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2021. – Т. 18, № 4. – С. 503–510. – DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2021.04.013. – 0,5 / 0,06 а.л.

30. **Марченко Е. С.** Изучение макропластического течения в приповерхностных слоях пористого никелида титана методом корреляции цифровых изображений / **Е. С. Марченко**, А. А. Клопотов, А. М. Устинов, Ю. А. Абзаев, Ю. Ф. Ясенчук // Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии :

тезисы международной конференции. Томск, 06–10 сентября 2021 г. – Томск, 2021. – С. 47–48. – DOI: 10.17223/978-5-907442-03-0-2021-026. – 0,13 / 0,03 а.л.

31. **Марченко Е. С.** Микроструктура, мартенситные превращения и эффект памяти формы биосовместимых сплавов на основе TiNi / Е. С. Марченко, Г. А. Байгонакова, А. А. Клопотов, К. М. Дубовиков, А. А. Шишелова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2020. – Т. 17, № 4. – С. 466–472. – DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2020.04.009. – 0,44 / 0,09 а.л.

32. **Марченко Е. С.** Влияние микролегирования Nb и Mo на механические свойства сплава на основе TiNi / Е. С. Марченко, Г. А. Байгонакова, А. А. Клопотов // Лазерные, плазменные исследования и технологии: ЛаПлаз–2018 : сборник научных трудов IV Международной конференции. Москва, 30 января – 01 февраля 2018 г. – Москва, 2018. – С. 119–120. – 0,13 / 0,04 а.л.

33. **Марченко Е. С.** Мартенситные превращения в сплавах на основе никелида титана с добавками серебра / Е. С. Марченко, Г. А. Байгонакова, В. Э. Гюнтер, А. А. Клопотов // Новые материалы и технологии : сборник трудов конференции. Барнаул, 01 января – 31 декабря 2017 г. – Барнаул, 2017. – Вып. 5. – С. 54–57. – 0,25 / 0,07 а.л.

34. Topolnitskiy E. Evaluation of clinical performance of tini-based implants used in chest wall repair after resection for malignant tumors [Electronic resource] / E. Topolnitskiy, T. Chekalkin, **E. Marchenko**, Y. Yasenchuk, J.-H. Kang, A. Obrosova // Journal of Functional Biomaterials. – 2021. – Vol. 12, № 4. – Article number 60. – 11 p. – URL: <https://www.mdpi.com/2079-4983/12/4/60/htm> (access date: 01.03.2022). – DOI: 10.3390/jfb12040060. – 0,69 / 0,14 а.л.

35. Gunther V. E. Study of the knitted TiNi mesh graft in a rabbit cranioplasty model [Electronic resource] / V. E. Gunther, A. A. Radkevich, S. B. Kang, T. L. Chekalkin, **E. S. Marchenko**, S. V. Gyunter, A. Pulikov, I. Sinuk, S. Kaunietis, V. Podgorniy, M. J. Chang, J. H. Kang // Biomedical Physics & Engineering Express. – 2019. – Vol. 5, № 2. – 9 p. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2057-1976/ab0693> (access date: 01.03.2022). – DOI: 10.1088/2057-1976/ab0693. – 0,57 / 0,1 а.л.

Издание подготовлено в авторской редакции

Отпечатано на участке цифровой печати
Издательства Томского государственного университета
Заказ № 4960 от «6» апреля 2022 г. Тираж 150 экз.
г. Томск, Московский тр. 8, тел. 52-98-49