

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Лукашевич Константин Евгеньевич

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА Ti-Zr-Nb
ДЛЯ ОРТОПЕДИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ МЕТОДАМИ КОМБИНИРОВАННОЙ
НИЗКО- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
ПРУТКОВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Специальность

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

К.т.н., доцент Шереметьев В.А.

Москва - 2024

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1 Обзор литературы.....	13
1.1 Биоматериалы.....	13
1.1.1 Биосовместимость.....	14
1.1.2 Классификация биоматериалов.....	17
1.1.3 Спинальные имплантаты	20
1.2 Металлические биоматериалы.....	22
1.2.1 Нержавеющая сталь	22
1.2.2 Кобальтовые сплавы.....	25
1.2.3 Титановые сплавы	27
1.3 Сплавы с памятью формы	32
1.3.1 Эффект памяти формы и сверхупругости	32
1.3.2 Биомедицинские сплавы с памятью формы	34
1.3.3 Безникелевые сплавы с памятью формы	36
1.4 Термомеханическая обработка сплавов Ti-Zr-Nb	38
1.4.1 Методы обработки металлов давлением для получения прутковых полуфабрикатов	38
1.4.2 Низко- и высокотемпературная термомеханическая обработка сплавов Ti-Zr-Nb..	42
1.4.3 Старение сплавов Ti-Zr-Nb.....	44
Глава 2 Материалы и методы исследования	47
2.1 Выплавка слитков. Термомеханическая обработка	47
2.2 Пластометрические испытания	52
2.3 Методики анализа структуры и фазового состава	53
2.3.1 Световая микроскопия	53
2.3.2 Анализ дифракции обратного рассеяния электронов	53
2.3.3 Рентгеноструктурный анализ	54

2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия.....	54
2.4 Методики анализа механических и функциональных свойств	55
2.4.1 Измерение твёрдости	55
2.4.2 Статические испытания на растяжение	55
2.4.3 Циклические испытания на растяжение	56
2.4.4 Усталостные испытания на изгиб	56
2.4.5 Усталостные испытания в соответствии с ГОСТ Р 57390—2017.....	57
Глава 3 Термомеханическое поведение и структурообразование сплава Ti-Zr-Nb	59
3.1 Анализ диаграмм деформации, полученных в ходе сжатия сплава Ti-Zr-Nb при различных температурно-скоростных параметров.....	59
3.2 Исследование фазового состава сплава Ti-Zr-Nb	60
3.3 Исследование структуры сплава Ti-Zr-Nb	61
3.4 Заключение по Главе 3.....	66
Глава 4 Исследование влияния ВТМО и НТМО на структуру и свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb	68
4.1 Исследование влияния НТМО на структурно-фазовое состояние сплава Ti-Zr-Nb....	68
4.2 Исследование влияния ВТМО на структурно-фазовое состояние сплава Ti-Zr-Nb	70
4.3 Исследование влияния ТМО на структуру, субструктуру и кристаллографическую текстуру сплава Ti-Zr-Nb методом EBSD	73
4.4 Исследование влияния ТМО на механические свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb.....	78
4.5 Исследование влияния ТМО на функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb	79
4.6 Исследование влияния ТМО на статические и усталостные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb при испытаниях на трёхточечный изгиб	82
4.7 Заключение по Главе 4.....	84
Глава 5 Влияние условий охлаждения и ПДО после ВТМО, на структуру и свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb.....	86
5.1 Исследование влияния условий охлаждения и ПДО на структурно-фазовое состояние сплава Ti-Zr-Nb	86

5.2 Исследование влияния условий охлаждения и ПДО на структуру, субструктуру и кристаллографическую текстуру сплава Ti-Zr-Nb методом EBSD	91
5.3 Исследование влияния условий охлаждения и ПДО на механические свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb	93
5.4 Исследование влияния условий охлаждения и ПДО на функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb	95
5.5 Заключение по Главе 5.....	98
Глава 6 Влияние старения на структуру и свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb	99
6.1 Исследование влияние старения на твёрдость сплава Ti-Zr-Nb.....	99
6.2 Исследование влияния старения на структурно-фазовое состояние сплава Ti-Zr-Nb.	100
6.3 Исследование влияния старения на механические свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb	106
6.4 Исследование влияния старения на функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb	109
6.5 Заключение по Главе 6.....	113
Глава 7 Исследование функционального статического и усталостного поведения систем транспедикулярной фиксации позвоночника с балками из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V....	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	119
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	121
Приложение А.....	138
Приложение Б	139

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

СПФ – сплавы с памятью формы;
ТМО – термомеханическая обработка;
ВТМО – высокотемпературная термомеханическая обработка;
НТМО – низкотемпературная термомеханическая обработка;
РСР – радиально-сдвиговая прокатка;
РК – ротационная ковка;
ГРК – горячая ротационная ковка;
ХРК – холодная ротационная ковка;
ВО – воздушное охлаждение;
ЗВ – закалка в воду;
ПДО – последеформационный отжиг;
ТФП – транспедикулярная фиксация;
ЭПФ – эффект памяти формы;
EBSD – методом дифракции обратного рассеяния электронов;
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие ортопедии и травматологии, а также запрос общества на улучшение качества жизни требует создание новых материалов для ортопедических имплантатов. Согласно отчетам Всемирной Организации Здравоохранения, число пациентов с заболеваниями позвоночника увеличивается ежегодно, и во многих случаях требуется хирургическое вмешательство с применением систем фиксации позвоночника из металлических биоматериалов, которые будут совместимы с человеческим организмом. Балки для транспедикулярной фиксации позвоночника – одни из наиболее распространенных типов функциональных спинальных имплантатов. Для изготовления таких имплантатов в качестве полуфабриката наиболее востребованы длинномерные прутковые заготовки, имеющие диаметр от 3 до 8 мм и длину более 2000 мм, пригодные для фрезерования изделий на современных производственных линиях. В настоящее время существует острая необходимость в разработке технологий, позволяющих получать такие прутковые полуфабрикаты в промышленных условиях из новых металлических биоматериалов.

На протяжении многих лет титановые сплавы, такие как Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb, а также сплавы с памятью формы (СПФ) на основе Ti-Ni используются в качестве материалов для ортопедических имплантатов, в частности спинальных, благодаря их высокой удельной прочности и отличной коррозионной стойкости. Однако, спинальные имплантаты, выполненные из указанных сплавов, имеют ряд недостатков. Применение спинальных имплантатов из сплавов Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb приводит к развитию эффекта экранирования напряжений и последующей деградации костной ткани из-за различия жесткости материала имплантата и кости. Высвобождение ионов ванадия в сплаве Ti-6Al-4V и никеля в СПФ Ti-Ni может вызывать цитотоксические и аллергические эффекты. В этой связи уделяется большое внимание разработке безникелевых метастабильных β -сплавов Ti-Zr-Nb, которые состоят из биосовместимых легирующих элементов, проявляют низкий модуль упругости и сверхупругое поведение при температуре человеческого тела.

Управление структурой, фазовым состоянием, кристаллографической текстурой, и как следствие комплексом механических и функциональных свойств титановых СПФ эффективно реализуется методами термомеханической обработки (ТМО). Важной задачей является оптимизация ТМО СПФ Ti-Zr-Nb для формирования необходимого структурно-фазового состояния в прутковых полуфабрикатах медицинского назначения. ТМО, сочетающая радиально-сдвиговую прокатку (РСП) и ротационную ковку (РК) является одной из перспективных комбинаций методов обработки металлов давлением для

получения длинномерных прутков круглого сечения из СПФ Ti-Zr-Nb. РСП является технологически эффективным методом получения круглого проката, однако диаметр получаемых заготовок ограничен 10 мм. С целью получения прутковых заготовок диаметром 3–8 мм с высоким качеством поверхности целесообразно применение РК, в ходе которой формируется однородная по поперечному сечению структура.

В работах, посвященных исследованию влияния режимов ТМО на структуру и свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb, было показано, что в результате высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО), в сплаве формируется динамически полигонизованная субструктура β -фазы. Сплав в данном состоянии проявляет стабильное функциональное циклическое поведение при растяжении, а также высокую усталостную долговечность. Также установлено, что низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО), включающая холодную деформацию и последеформационный отжиг (ПДО), формирует в сплаве смешанную статически рекристаллизованную и полигонизованную субструктуру β -фазы, которая обеспечивает высокий комплекс статических механических и функциональных свойств.

ПДО и старение позволяет осуществить дополнительное прецизионное управление структурно-фазовым состоянием на заключительной стадии ТМО. Изотермическая ω -фаза, образующаяся при низкотемпературном старении в СПФ β -сплавов Ti-Nb и Ti-Zr эффективна для повышения прочностных свойств. При определенном размере и форме частиц, а также за счет сохранения когерентной связи с высокотемпературной фазой, она не блокирует протекание обратимого мартенситного превращения $\beta \leftrightarrow \alpha''$. С другой стороны, ω -фаза обычно рассматривается как вредная фаза, поскольку способствует охрупчиванию β -титановых сплавов. Предполагается, что применение низкотемпературного старения к прутковым полуфабрикатам из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb на заключительной стадии ТМО позволит повысить прочностные характеристики без ухудшения функциональных свойств материала.

Предыдущие исследования, посвященные исследованию влияния перечисленных методов ТМО на структуру и свойства СПФ Ti-Zr-Nb, реализованы в лабораторных условиях. Важной практической задачей является получение длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb с высоким комплексом функциональных свойств в промышленных условиях. В основе решения этой задачи должны лежать результаты сравнительного исследования влияния комбинированной низко- и высокотемпературной ТМО на структурообразование, механические и функциональные свойства прутков из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb. Кроме того, для указанных комбинаций ТМО, включающих РСП и РК, не изучено влияние условий охлаждения и дополнительного отжига после

ВТМО, а также старения на структурно-фазовое состояние, механические и функциональные свойства. Исходя из вышесказанного и анализа научной литературы, была сформулирована общая **цель** настоящей работы:

Изучить закономерности формирования структуры, фазового состояния и кристаллографической текстуры при комбинированной низко- и высокотемпературной термомеханической обработке, включающей радиально-сдвиговую прокатку, ротационную ковку, последеформационный отжиг и старение в различных сочетаниях, и определить их влияние на механические и функциональные свойства длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы для изготовления ортопедических имплантатов.

Для реализации поставленной цели работы были решены следующие **основные задачи**:

1. Изучить термомеханическое поведение и структурообразование сплава Ti-Zr-Nb в условиях сжатия при температурах 600–1000 °С и скоростях деформации 0,1–10 с⁻¹ с целью разработки рекомендаций для проведения ВТМО.

2. Провести низко- и высокотемпературную термомеханическую обработку сплава Ti-Zr-Nb, включающую радиально-сдвиговую прокатку, ротационную ковку и последеформационный отжиг, для получения длинномерных прутковых полуфабрикатов в промышленных условиях.

3. Изучить структуру, фазовый состав и кристаллографическую текстуру прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb после ТМО по различным режимам.

4. Определить механические и функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb при статических и циклических испытаниях на растяжение после ТМО по различным режимам.

5. Изучить особенности функционального усталостного поведения прутков из сплава Ti-Zr-Nb после ТМО в условиях трехточечного изгиба.

6. Изучить возможности дополнительного повышения комплекса механических и функциональных свойств длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb за счет изменения условий охлаждения и применения дополнительного старения.

7. Разработать и практически реализовать рекомендации по выбору оптимального режима комбинированной ТМО для получения партии длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb с высоким комплексом функциональных свойств.

8. Из опытной партии длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb, полученной по оптимальному режиму ТМО, изготовить балки для систем

транспедикулярной фиксации позвоночника и провести их сравнительные усталостные испытания по стандарту ГОСТ Р 57390—2017 (ASTM F1717).

Научная новизна

1. Установлены закономерности термомеханического поведения и структурообразования сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы в условиях высокотемпературной (в интервале 600–1000 °C) деформации сжатием в интервале скоростей 0,1–10 с⁻¹, позволяющие разработать рекомендации для выбора благоприятных режимов ВТМО.

2. Впервые установлены закономерности влияния схем НТМО и ВТМО, включающих ротационную ковку и последеформационный отжиг, на структуру, фазовый состав, кристаллографическую текстуру и их взаимосвязь с механическими и функциональными, в т. ч. усталостными свойствами длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb.

3. Впервые показано, что длинномерные прутковые полуфабрикаты из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, полученные методом ВТМО, включающей ротационную ковку при температуре 700 °C, с однородной по сечению прутка динамически полигонизованной структурой β -фазы и преобладающей кристаллографической текстурой с направлением $[011]_{\beta}$ вдоль оси прутка проявляют высокую стабильность функциональных циклических свойств при растяжении и наибольшую функциональную усталостную долговечность в условиях трехточечного изгиба.

4. Экспериментально показано, что старение длинномерных прутковых полуфабрикатов сплава Ti-Zr-Nb, направленное на контролируемое выделение частиц ω -фазы, независимо от исходного структурного состояния эффективно для повышения прочностных свойств ($\sigma_{\text{с}} \geq 900$ МПа) и сохранения удовлетворительной пластичности ($\delta \geq 10$ %), но приводит к значительному ухудшению функциональных свойств, включающему значительное снижение обратимой сверхупругой деформации и увеличение модуля Юнга.

Практическая значимость

1. Полученные закономерности изменения параметров диаграмм деформации могут быть использованы при разработке технологии ТМО сплава Ti-Zr-Nb, в частности, при моделировании процессов и выбора технологии обработки металлов давлением.

2. Установлено, что дисперсионное упрочнение сплава Ti-Zr-Nb старением способствует большему повышению прочностных свойств в сравнении с деформационным упрочнением сплава.

3. Разработанные режимы ТМО сплава Ti-Zr-Nb, включающие ротационную ковку, были использованы при производстве длинномерных прутковых полуфабрикатов в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

4. Опытная партия длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb, полученная по оптимальному режиму ТМО, использована для изготовления балок для систем транспедикулярной фиксации позвоночника в ООО «КОНМЕТ».

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальные данные, подтверждающие закономерности термомеханического поведения и структурообразования сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы в условиях высокотемпературной (600–1000 °С) деформации сжатием в интервале скоростей 0,1–10 с⁻¹.

2. Экспериментальные результаты, подтверждающие закономерности формирования структуры, фазового состояния и кристаллографической текстуры в результате ТМО, включающей ротационную ковку, последеформационный отжиг и старение в различных сочетаниях, и их взаимосвязь с механическими и функциональными свойствами прутковых полуфабрикатов из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb.

3. Установленные режимы ВТМО, способствующие формированию динамически полигонизованной субструктуры β -фазы, которая является наиболее перспективной для улучшения механических и функциональных свойств пруткового полуфабриката из сплава Ti-Zr-Nb для ортопедических имплантатов.

4. Экспериментальные результаты, подтверждающие закономерности увеличения модуля Юнга и снижения обратимой сверхупругой деформации в ходе старения, направленного на выделение частиц ω -фазы, прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb не зависимо от исходного структурного состояния.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в проведении анализа литературных источников по проблеме, определении целей и задач работы, проведении экспериментов, осуществлении обработки и интерпретации полученных данных, подготовке рукописи диссертации и автореферата, написании статей.

Вклад соавторов

Руководство работой осуществлял к.т.н., доцент В. А. Шереметьев. Автор выражает благодарность проф., д.ф.-м.н. Сергею Дмитриевичу Прокошкину за ценные рекомендации,

участие в анализе результатов и подготовке статей, коллективам кафедры обработки металлов давлением и лаборатории сплавов с памятью формы НИТУ МИСИС, ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (В. А. Андрееву персонально), ООО «КОНМЕТ» за помощь в проведении работы.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного научно-исследовательского и технологического оборудования, взаимодополняющих и взаимоконтролирующих методов исследования, комплексным подходом к решению поставленных задач, статистическим анализом полученных результатов и отсутствием противоречий при их сопоставлении с имеющимся опытом зарубежных и отечественных исследователей.

Апробация работы:

Основные результаты работы были изложены на следующих научных конференциях:

1. Международная конференция и школа молодых ученых «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов», 14–16 октября 2020 года, Белгород.
2. X Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур – ПРОСТ», 20–22 апреля 2021 года, Москва.
3. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», 23–27 августа 2021 года, Минск.
4. IV Международная научная конференция «Сплавы с памятью формы», Москва, 13–17 сентября 2021 года, Москва.
5. LXIV Международная конференция Актуальные вопросы прочности, LXIV Международная конференция, 04–08 апреля 2022 года, Екатеринбург.
6. Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 25–27 октября 2022 года, Москва.
7. V Международная научная конференция «Сплавы с памятью формы», 27–30 сентября 2023 года, Санкт-Петербург.

Результаты работы вошли в отчеты по следующим научно-исследовательским проектам: – грант РНФ № 18-79-00247 «Разработка технологических основ получения высокобиосовместимых костных имплантатов из сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb методами комбинированной термомеханической обработки»

Публикации:

Основное содержание диссертации опубликовано в 19 печатных работах, в том числе 5 в изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах Web of Science и/или Scopus, получен 1 патент на изобретение РФ.

Получены следующие награды:

1. Победитель конкурса стипендиатов Программы поддержки технического образования Фонда Арконик, 2019/2020 г.
2. Победитель конкурса стипендиатов ПАО «НЛМК», 2020 г.
3. Победителя конкурса «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» от Фонда содействия инновациям, грант № 13995ГУ/2019, 2019/2021 г.
4. Диплом за лучший устный доклад среди молодых ученых, представленный на Научно-техническом семинаре «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», г. Москва, 2022 г.
5. Диплом за лучший устный доклад среди молодых ученых, представленный на IV Международной научной конференции «Сплавы с памятью формы», Москва, 2021 г.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Биоматериалы

Увеличение продолжительности жизни приводит к росту вероятности возникновения заболеваний, связанных с образом жизни, таких как сердечно-сосудистые и ортопедические проблемы. Врачи по всему миру ежедневно сталкиваются со множеством случаев переломов и повреждением тканей, которые могут быть вызваны спортивными травмами, падениями или дорожно-транспортными происшествиями. При серьёзных травмах зачастую требуется хирургическое вмешательство с использованием материалов, которые будут совместимы с человеческим организмом, так называемых биоматериалов.

Биоматериал можно определить как вещество, которое является фармакологически инертным, способным взаимодействовать с биологической системой и может быть использовано в медицине [1]. Биоматериалы – это материалы, будь то натуральные или синтетические, живые или неживые, обычно состоящие из нескольких компонентов, которые взаимодействуют с биологическими системами. Биоматериалы часто используются в медицине для усиления или замены естественных функций, для поддержания или улучшения качества жизни отдельного человека [2]. Предполагается, взаимодействие биоматериала с организмом человека, выполнение функции органов и его тканей [3]. Важнейшим свойством биоматериалов является их биосовместимость (раздел 1.1.1).

Мировой рынок биоматериалов продолжает расти и прогнозируется его дальнейшее развитие до 2028 года на уровне 13 % в год [4]. Широкий ассортимент биоматериалов, включая металлы и их сплавы, полимеры, композиты и керамику, используются для создания медицинских устройств, способных к имплантации. Эти устройства, известные как биомедицинские имплантаты или биомедицинские конструкции, имеют огромный потенциал для повышения выживаемости и улучшения качества жизни пациентов, особенно тех, у кого повреждены или отсутствуют определенные органы. Биомедицинские имплантаты также могут поддерживать работу органов, контролировать функции организма и доставлять лекарства в его определенные области. Широко используемые имплантаты находят свое применение в ортопедии, стоматологии, сердечно-сосудистой хирургии, офтальмологии, нейрохирургии, пластической и реконструктивной хирургии и многих других областях современной медицины. Замена поврежденных органов, тканей, кровеносных сосудов или целых частей тела повысила качество и продолжительность жизни человечества. Снижение хирургических рисков в последнее время способствовало росту числа более сложных процедур имплантации.

1.1.1 Биосовместимость

Биосовместимость определяется как способность биоматериала функционировать, проявляя адекватную реакцию организма-хозяина без проявления воспалительной или аллергической реакции во время применения [1]. Биосовместимость медицинского имплантата основывается на физико-химических и механических свойствах материала, таких как: цитотоксичность, коррозионная стойкость, способность к остеоинтеграции, модуль Юнга, предел прочности, долговечность и других функциональных свойствах. Данные свойства определяют деление биосовместимости на две основные составляющие: биохимическую и биомеханическую совместимость. Биохимическая совместимость подразумевает изготовление биоматериалов из нетоксичных элементов, поскольку ни один материал не может быть полностью инертным по истечении определенного периода [5]. Биохимическая совместимость может быть проверена с помощью серии испытаний, начиная с тестирования на цитотоксичность *in vitro*, в соответствии со стандартом ГОСТ ISO 10993-5-2011, которое проводится для изучения токсичности химических веществ, как правило, путем непосредственного контакта образца биоматериала с культивируемыми клетками млекопитающих. Также, в соответствии со стандартом ГОСТ ISO 10993-18-2011, исследуются поддающиеся выщелачиванию элементы при повышенной температуре. Стандарт ГОСТ ISO 10993-4-2020 используется для оценки гемосовместимости, которая определяет воздействие биоматериала на эритроциты, тромбоциты, а также показатели свертываемости крови.

С точки зрения биомеханической совместимости, материалы, использующиеся в качестве имплантатов, работающих под нагрузкой, должны иметь схожее с костной тканью механическое поведение, поэтому такие механические характеристики, как модуль Юнга, предел прочности при растяжении, предел текучести очень важны для биоматериалов. В сводной таблице 1 приведены свойства костной ткани человека, полученные в ходе статических механических испытаний на растяжение в зависимости от типа кости, а также пациентов разных возрастных групп [6–8].

Таблица 1 – Механические свойства костной ткани человека, полученные в ходе статических механических испытаний на растяжение [9]

Тип кости	Средний возраст пациентов	Плотность кости, г/см ³	Модуль Юнга E , ГПа	Предел прочности σ_b , МПа	Удлинение до разрушения δ , %
Малоберцовая кость	41,5	1,91	19,2	100	2,1
Малоберцовая кость	71	1,73	15,2	80	1,19
Плечевая кость (мужская)	52	1,77	15,6	149	2,20
Плечевая кость (женская)	52	1,72	16,1	151	1,90
Большеберцовая кость	41,5	1,96	18,9	106	1,76
Большеберцовая кость	71	1,83	16,2	84	1,56
Большеберцовая кость	54,5	-	23,8	156	3,09
Бедренная кость	41,5	1,91	14,9	102	1,32
Бедренная кость	71	1,85	13,6	68	1,07
Бедренная кость (мужская)	52	1,90	15,2	141	2,00
Бедренная кость (женская)	52	1,80	15,0	134	1,80
Бедренная кость	54,5	-	16,8	132	2,83

Было выявлено, что если имплантат имеет больший модуль Юнга, чем замещаемая костная ткань, то это может вызвать эффект экранирования напряжений. Эффект экранируемых напряжений – это явление изменения механического воздействия на кость, прилегающую к имплантату после его установки. Изменение механической нагрузки вызывает адаптивную костную реакцию, что приводит к изменению её структуры и плотности [10,11]. Были проведены подробные исследования эффекта экранируемых напряжений при эндопротезировании суставов с помощью прямых измерений деформации в костях с использованием метода конечных элементов [12]. Было выявлено, что относительная жесткость имплантата является ключевым фактором этого эффекта [13–15]. Также основанный на методе конечных элементов расчет показал корреляцию эффекта экранируемых напряжений с потерей костной массы [16,17].

Испытания на животных показали, что более низкая жесткость имплантатов приводит к уменьшению потерь кортикальной костной массы [18–20]. Было выявлено, что потеря костной массы бедренной кости происходила в меньшей степени при использовании менее жёстких титановых имплантатов, в сравнении с имплантатами из сплава Co–Cr [21–23].

Таким образом, ожидается, что идеальный биомедицинский материал с точки зрения биомеханической совместимости будет обладать сочетанием свойств низкого модуля Юнга

(близкого к кости), высокой прочности и долговечности для обеспечения длительного срока службы и исключения ревизионной операции.

Коррозионная стойкость – это способность материала сохранять свою структуру и функциональные свойства при воздействии агрессивных сред. Устойчивость к коррозии является важным аспектом материалов для имплантатов. Имплантаты подвергаются электрохимическому воздействию агрессивной электролитической среды и со временем подвергаются коррозии в жидкостях человеческого организма [24]. Агрессивная среда включает кровь и жидкости организма, которые обычно содержат хлор, натрий, плазму, белки и муцин. Среди видов коррозии выделяют гальваническую, щелевую и точечную коррозию и др. Продукты коррозии имплантируемого материала переносятся на другие части тела, накапливаясь в клетках и тканях рядом с имплантатом [25].

Коррозия материала имплантата сокращает срок службы изделия, что приводит к повторным хирургическим вмешательствам [26]. Это требует повышения коррозионной стойкости материалов имплантатов при минимальном вымывании ионов металлов, которое влияет на несколько биологических параметров, что вызывает коррозию и эрозию материала, приводит к его хрупкости и в конечном счете приводит к разрушению имплантатов.

Перед установкой имплантата материалы для имплантатов тестируются как *in vitro*, так и *in vivo*. Исследования коррозии *in vitro* проводятся в искусственных жидкостях организма, таких как раствор Хэнкса, Рингера и искусственной слюны [27]. Решением для повышения коррозионной стойкости является выбор подходящих материалов более высокого качества и соответствующего покрытия. Скорость коррозии материала может быть определена как количество металла, удаляемого в результате коррозии. Поляризационные кривые для широко используемых биоматериалов представлены на рисунке 1.

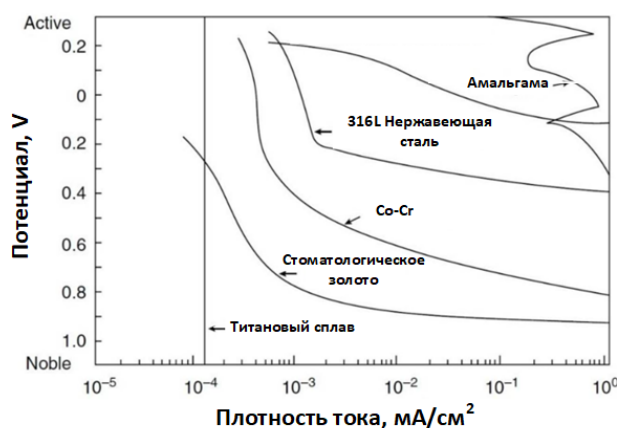


Рисунок 1 – Поляризационные кривые для некоторых биоматериалов [28]

Остеоинтеграция – это процесс прочного образования соединения между имплантатом и окружающей костной тканью [29]. Топография, химический состав и шероховатость поверхности рассматриваются как основные элементы остеинтеграции [30,31]. Поверхность имплантата важна для его взаимодействия с прилегающей костью, так как оказывает большое влияние на их соединение [32]. Остеоинтеграция биоматериалов является обязательным свойством в некоторых областях применения имплантатов, где имплантат должен прочно интегрироваться с тканями и костью [33], в то же время в других областях применения, где имплантат должен быть удалён через некоторое время, остеинтеграция становится нежелательным процессом [29,34].

Суммируя вышесказанное, на рисунке 2 приведены требования, которым должен удовлетворять биоматериал, использующийся в качестве имплантата.

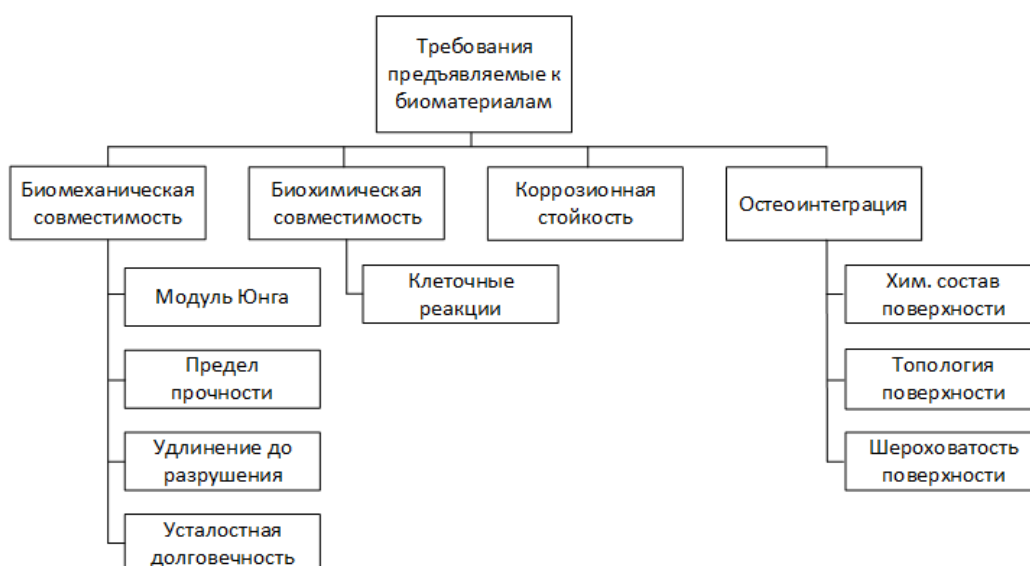


Рисунок 2 – Требования, предъявляемые к биоматериалам

Правильный выбор биоматериала для имплантации очень важен для его долговечности в отношении коррозионной стойкости, биосовместимости, износостойкости, механических свойств, экономичности и простоты изготовления.

1.1.2 Классификация биоматериалов

Биоматериалы используются в ортопедии, стоматологии, тканевой инженерии кожи, сердечно-сосудистых устройствах и доставке лекарств. Поскольку каждое из этих применений требует узкоспециализированных свойств материала, существует несколько типов биоматериалов, которые можно разделить на четыре класса: металлы, полимеры, керамика и композиты. На рисунке 3 представлена классификация биомедицинских

материалов. Выбор биоматериала является важным аспектом при изготовлении имплантатов и биомедицинских устройств. Физические, химические и механические свойства биоматериала служат ключевыми входными данными для имплантатов и взаимосвязаны с его биологической и биомеханической функцией.

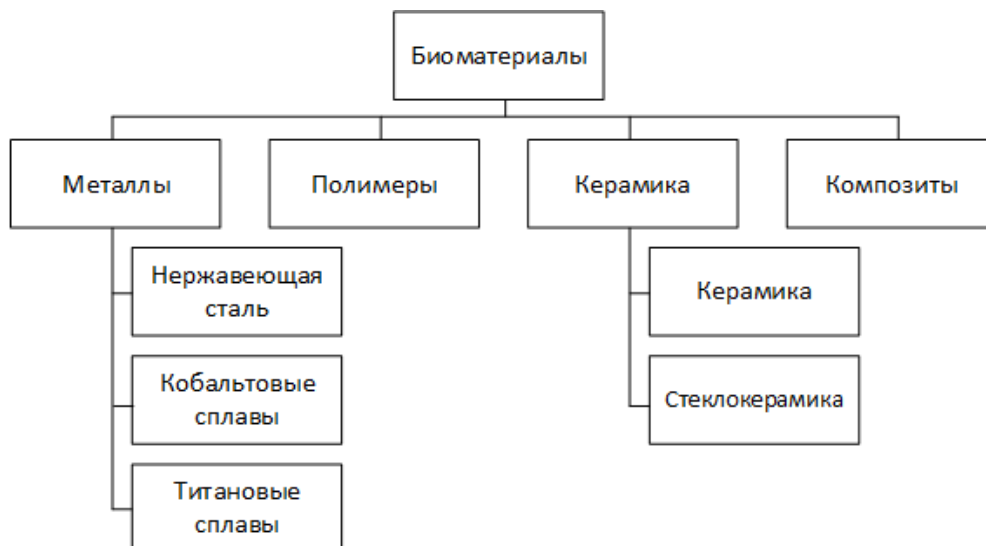


Рисунок 3 – Классификация биоматериалов

Наиболее распространенным классом биоматериалов для имплантации являются металлы, которые подробно описаны в разделе 1.2. Выбор металла и составляющих элементов сплава, как правило, осуществляется путем оценки жизнеспособности клеток, баланса между коррозионной стойкостью и биосовместимостью, а также уровнем токсичности материалов. Оценка биологической безопасности распространенных металлических материалов показана на рисунке 4 [35].

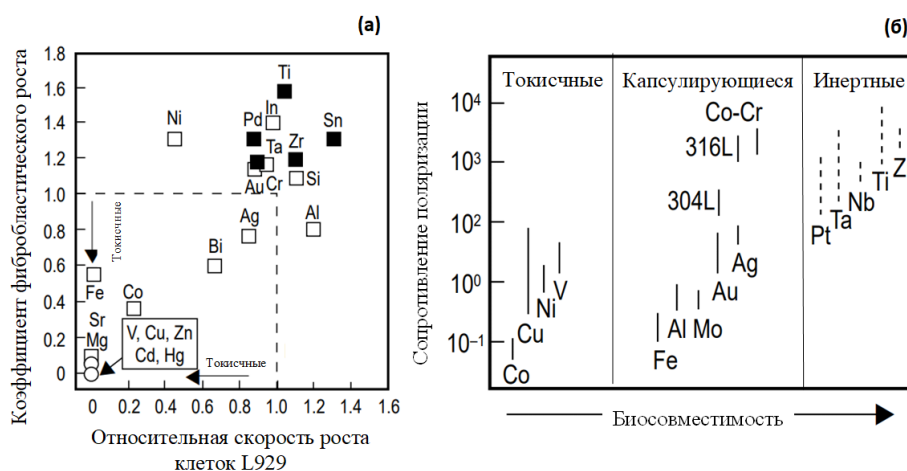


Рисунок 4 – Биологическая безопасность металлов: (а) цитотоксичность чистых металлов и (б) взаимосвязь между поляризационной стойкостью и биосовместимостью [35]

Биосовместимость также зависит от объема и поверхностных свойств биоматериала. Поэтому необходимо тщательно подходить к выбору материала для конкретного применения имплантата. Выбор биоматериала для определенного применения зависит от различных соображений, которые включают тип материала, его производство, конструктивный дизайн, нормативные факторы и факторы, связанные с пациентом. Среди типов материалов следует учитывать их свойства, такие как: устойчивость к износу, коррозии, разложению и биосовместимость. Производственные факторы включают простоту изготовления наряду с условиями обработки. Механические свойства биоматериала в основном включают его прочность, пластичность, усталостную долговечность, устойчивость к деформации, жесткость при изгибе и механическому разрушению.

Классификация медицинских устройств основана на сложности устройства, уровне контроля, необходимом для обеспечения его безопасности и эффективности. Более высокая классификация присваивается устройствам с возрастающей степенью инвазивности в зависимости от того, к какой ткани применяется устройство (например, класс 2а и 3 соответствует имплантируемым устройствам длительного действия). Неимплантируемые медицинские изделия (1 и 2а классы) (например, хирургические и стоматологические инструменты) изготавливают из материалов, которые адекватно отвечают клиническим требованиям, когда контакт с тканями человека является кратковременным. Биоматериалы, представляющие интерес для научного сообщества, обычно используются в медицинских устройствах, которые относятся к более высоким классам 2б и 3, указанным в таблице 2, которые должны быть пригодны для тесного и длительного контакта с тканями человека и, следовательно, требуют предварительного одобрения государственных органов. В таблице 2 приведена классификация биомедицинских материалов согласно Приказу Министерства здравоохранения РФ от 6 июня 2012 г. № 4н. Принципы классификации медицинских изделий отражены в ГОСТ Р ИСО 15225–2014.

Таблица 2 – Классификация медицинских изделий согласно ГОСТ Р ИСО 15225–2014

Класс	1	2а	2б	3
Описание	Неинвазивное и/или временное использование (например, кожное)	Минимально инвазивное, кратковременное (например, глаза, ушной канал)	Кратковременный или среднесрочный контакт с кровью, слизистой оболочкой полости рта/носа	Средне-длительный контакт, постоянные имплантаты, системы контроля
Риск	Низкий	Средний	Повышенный	Высокий
Пример использования	Хирургические инструменты, изделия мобилизации конечностей	Контактные линзы, стерильные шприцы	Дентальные имплантаты, имплантаты для остеосинтеза костей конечностей (титановые пластины, винты, спицы)	Электрокардиостимуляторы, коронарные стенты

1.1.3 Спинальные имплантаты

Транспедикулярная фиксация (transpedicular fixation, от лат. fixus trans pediculus – крепление через ножку дуги позвонка, ТФП), также известная как транспедикулярный остеосинтез, педикуло-корпоральный спондилодез или внутрителовая фиксация позвоночника является методом заднего спондилодеза и применяется при различных заболеваниях грудного и поясничного отделов позвоночника, вызванных травмой, опухолью, сколиозом и дегенеративными заболеваниями.

Развитие спондилодеза позвоночника началось с применения вертебральной трансартикулярной фиксации позвоночника. Был показан успешный остеосинтез пояснично-крестцового отдела при спондилоартрозе с использованием металлических винтов, которые проводили через фасетки суставов параллельно нижнему краю дуги позвонка [36]. Позднее данная схема была усовершенствована методом изменения крепления позвонков металлическими винтами, однако данные методики не получили широкого применения [37].

Следующим этапом развития спондилодеза стало успешное проведение операции после тяжелого перелома позвоночника методом внутренней педикулярной винтовой фиксации с использованием пластин [38]. Позднее была внедрена усовершенствованная пластинчатая спинальная фиксационная система «The Variable Screw Placement», которая имела другое крепление винтов, а также отличалась простотой установки [39].

Впервые использование транспедикулярных винтов в ортопедической патологии позвоночника было упомянуто в исследовании, в котором были представлены данные о двух операциях для пациентов с пояснично-крестцовым спондилолистезом с использованием педикулярных винтов, зафиксированных проволокой к дистракционным стержням [40]. Позднее была разработана концепция наружной ТФП, которая не получила дальнейшего развития из-за ограниченности показаний к применению, а также послеоперационной длительной курацией пациентов [41].

Результаты успешного применения стержневой внутренней ТФП при травме, а также при различных ортопедических патологиях позвоночника были опубликованы в 1985 году [42,43]. Успешное применение стержневых конструкций стало драйвером к дальнейшей разработке и промышленному выпуску современных внутренних стержневых фиксаторов (балок). Такие компании как, «Mathys» (Швейцария), «Paul Kluger» (Германия), «Endotec» (Германия) и «Tornier» (Франция) наладили выпуск стержневых имплантатов, преимущественно из медицинской стали.

Следующим этапом развития ТФП стало усовершенствование и унификация систем, например, был разработан имплантат для поясничного отдела позвоночника на основе моделируемых стержней с рифлением, который продемонстрировал функциональные преимущества, обусловленные возможностью интраоперационного моделирования [44]. Усовершенствуется узел фиксации транспедикулярного винта, который стал прообразом современных полиаксиальных винтовых систем [45].

Использование титановых сплавов фирмой «Stryker» в качестве материала для изготовления стержней начинается с 1988 года. Данная система помимо использования титана в качестве биоматериала для имплантата также отличалась соединением винта и балки за счёт использования кольца и увеличения степени свободы конструкции. В настоящее время применение ТФП с использованием титановых сплавов при лечении нестабильных переломов позвоночника в грудопоясничном отделе нашло широкое применение в вертебрологии. Однако стоит отметить, что жёсткая фиксация позвоночника имеет ряд недостатков, таких как: разрушение винтов и балок, лизис костной ткани в месте повреждения позвоночника, а также развитие дегенеративных изменений в смежных сегментах за счет компенсаторной перегрузки [46–49].

В последнее время активно развивается новое направление динамической фиксации позвоночника, концепция которой состоит в применении гибкой ленты из полиэстера для ограничения флекссионных нагрузок, которая направлена на преодоление рисков спондилодеза с использованием жёстких систем фиксации [50]. Также данный вид систем используется при лечении заболеваний позвоночника у пациентов с потенциалом роста, как

правило, это пациенты старше 10 лет. Было показано, что применение вентральной динамической коррекции сколиотических деформаций у молодых физически активных пациентов показало положительную первичную результативность [51]. В последнее время ведётся разработка динамических ТФП систем с использованием балок с низким модулем Юнга, которые способны деформироваться при незначительных нагрузках и восстанавливать свою исходную форму, тем самым имитируя механическое поведение костной ткани человека. Так своё применение нашли балки из сплавов Ti с ЭПФ. Эксперименты на животных показали, что использование имплантата из сплава Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (ат. %) сводит к минимуму атрофию кости и способствует более быстрой остеоинтеграции по сравнению с более жесткими широко распространёнными спинальными имплантами из сплавов Ti-6Al-4V (ат. %) и 316L SS [52]. В другом исследовании был изучен эффект экранируемых напряжений в зависимости от материала спинального имплантата Ti-24Nb-4Zr-8Sn (ат. %) и Ti-6Al-4V для ТФП в модели свиньи. Было выявлено, что спинальные имплантаты из сплава Ti-Nb-Zr обеспечивают лучшую биомеханическую совместимость с окружающими тканями, чем их более жесткие аналоги Ti-6Al-4V [53].

1.2 Металлические биоматериалы

1.2.1 Нержавеющая сталь

Нержавеющая сталь является первым металлическим материалом, примененным в медицинских целях для имплантации [54,55]. Нержавеющей сталью называют сплавы железа, содержащих хром и никель в различном процентном соотношении [56]. Нержавеющие стали обычно подразделяют на четыре группы в соответствии с их кристаллической структурой [56,57]. Эти категории, а также области их применения приведены на рисунке 5 [57].



Рисунок 5 – Применение нержавеющей стали в медицине [57]

Наиболее широкое применение в имплантологии нашли аустенитные нержавеющие стали [58]. Среди имеющихся нержавеющих сталей благодаря повышенной коррозионной стойкости наиболее распространенным материалом для изготовления имплантатов является нержавеющая сталь 316L или её аналог сталь 03X17H14M3 [59–62]. Нержавеющие стали содержат хром в количестве не менее 11 масс. %, что позволяет материалу не ржаветь в агрессивной среде [57]. Химический состав нержавеющей стали 316L был разработан таким образом, чтобы достичь стабильной аустенитной структуры с ГЦК решёткой за счёт добавления стабилизатора, никеля. В данном состоянии сплав демонстрирует повышенную коррозионную стойкость, а также выступает в роли маломagnetного материала [63]. Добавление никеля способствует образованию пассивного оксидного слоя на поверхности материала [56]. Добавление молибдена - дальнейшему повышению коррозионной стойкости [64]. Имплантаты и медицинские приспособления, выполненные из нержавеющей стали, обладают высокой прочностью, а также отличаются относительно невысокой стоимостью готового продукта. [65]. Имплантаты из нержавеющей стали марки 316L, стоят в десять-пятнадцать раз меньше, чем аналогичные изделия из сплавов титана и кобальта. [66–68].

Несмотря на то, что нержавеющие стали являются широко распространенными биоматериалами для изготовления имплантатов, они не сохраняют устойчивость к коррозии в физиологических условиях человека, а также при длительной имплантации, что ограничивает их использование только временными устройствами [57]. Время выхода из строя имплантатов из нержавеющей стали варьируется от нескольких месяцев до нескольких лет, и, по имеющимся данным, основной причиной отказа имплантатов является усталостное разрушение. Это связано с плохой обработкой поверхности, которая приводит

к щелевой коррозии и усталостному растрескиванию. Сообщается, что ряд химических элементов, входящих в состав нержавеющей стали, таких как железо, хром, никель, являются токсичными для организма человека, поэтому использование сталей в качестве постоянных имплантатов ограничено [69–74].

Прочностные свойства, пластичность нержавеющей сталей варьируются в зависимости от типа сплава, а также метода ТМО. Исключением является модуль Юнга, который в большей степени определяется типом сплава, чем его структурным состоянием, сформированным в ходе ТМО. Материал для имплантатов из нержавеющей сталей изготавливается методомковки и механической обработки. Механические свойства нержавеющей сталей, согласно требованиям стандартов ASTM к пруткам и проволоке, используемых в имплантологии, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Требования к механическим свойствам нержавеющей сталей, применяемых в качестве имплантатов

Хим. состав (масс. %)	Состояние сплава после обработки	Предел прочности σ_b , МПа	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Удлинение до разрушения δ , %
Fe–18Cr–14Ni–2,5Mo	Отожжённый	490	190	40
	Холодно деформированный	860	690	12
Fe–22Cr–13Ni–5 Mn–2,5Mo	Отожжённый	690	380	35
	Холодно деформированный	1035	862	12
Fe–21Cr–10Ni–3Mn–2,5Mo	Отожжённый	740	430	35
	Холодно деформированный	1000	700	20
Fe–23Mn–21Cr–1Mo	Отожжённый	931	586	52
	Холодно деформированный, 10%	1062	7896	37
	Холодно деформированный, 20%	1262	952	25
	Холодно деформированный, 30%	1496	1227	19
	Холодно деформированный, 40%	1731	1551	12

Количество сообщений об усталостных свойствах имплантатов из нержавеющей стали невелико, так как использование аустенитных нержавеющей сталей ограничено по времени из-за их низкой коррозионной стойкости в среде организма человека. Нержавеющая сталь 316L обладает более низкой усталостной прочностью и более коротким сроком службы в солевых растворах, чем в атмосфере воздуха. Было выявлено, что усталостная прочность при испытаниях на растяжение с контролируемым напряжением нержавеющей стали 316L обычно составляет 200–350 МПа в биологическом водном растворе (выход из строя после 1 млн циклов) [75–77].

1.2.2 Кобальтовые сплавы

Применение сплава Co–Cr–Mo в медицине началось в 1940-х годах, когда он впервые был использован в качестве сплава для имплантата [56]. С тех пор кобальтовые сплавы, представленные в таблице 4, широко используются в стоматологии и ортопедии, за счёт улучшенной коррозионной стойкости и механических свойств в сравнении с нержавеющей сталью. Сплавы Cr–Co немагнитны и в основном используются в стоматологии, а также при замене суставов. Сплавы Cr–Co обладают низкой обрабатываемостью из-за их высокой твердости и стойкости с последующим сокращением срока службы режущего инструмента, низкой производительностью и высокими производственными затратами [78].

Таблица 4 – Кобальтовые сплавы, используемые в качестве имплантатов [79]

Хим. состав (в масс. %)	Состояние сплава после обработки	Применение
Co–20Cr–15W–10Ni	Деформированный	Временные имплантаты
Co–Ni–Cr–Mo–W–Fe	Деформированный	Временные имплантаты
Co–28Cr–6Mo	Кованный	Постоянные имплантаты
Co–28Cr–6Mo	Литой	Постоянные имплантаты
Co–35Ni–20Cr–10Mo	Деформированный	Постоянные имплантаты
Co–28Cr–6Mo	Деформированный	Постоянные имплантаты
Co–Cr–Ni–Mo–Fe	Деформированный	Постоянные имплантаты
Co–35Ni–20Cr–10Mo	Кованный	Постоянные имплантаты

Кобальтовые сплавы демонстрируют отличную коррозионную стойкость в хлоридсодержащих средах [80]. В физиологических условиях человека хром может образовывать пассивный оксидный слой Cr_2O_3 , который способствует повышенной коррозионной стойкости и увеличению долговечности медицинских изделий [81]. Добавление вольфрама в эту систему сплавов способствует повышению упрочнения твердого раствора, но, с другой стороны, снижает коррозионную стойкость. Вольфрамсодержащие системы сплавов находят применение при кратковременной имплантации. Кроме того, в этих сплавах замечено выщелачивание токсичных ионов никеля из материала имплантата, что ограничивает их применение для постоянной имплантации [57]. Молибден и никель также улучшают упрочнение в твердом растворе. Никель, как и углерод, способствует улучшению литейных свойств.

Оценка цитотоксичности сплава Co–Cr–Mo *in vitro* показала, что он менее токсичен, чем чистый кобальт или никель. В последнее время серьезную обеспокоенность вызывают уровень ионов металлов в сыворотке крови при использовании этой системы сплавов, негативные реакции тканей, потенциальный тератогенный эффект [82,83]. У пациентов после эндопротезирования тазобедренного сустава была исследована реакция тканей,

возникающая в результате коррозии в месте соединения шейки и тела бедренной кости из Co–Cr сплава. Сообщалось, что высокое содержание кобальта может оказывать негативное воздействие на организм человека [84–87]. Между тем, другие сплавы, стандартизированные для медицинских устройств, не проявили побочных эффектов с точки зрения цитотоксичности, системной токсичности, внутрикожного или внутримышечного раздражения, чувствительности кожи, гемолиза крови или пирогенности.

Физические свойства кобальта очень похожи на свойства железа и никеля. Модуль Юнга чистого кобальта составляет около 210 ГПа при растяжении и около 180 ГПа при сжатии, что аналогично модулю упругости железа и никеля.

Высокая износостойкость кобальтовых сплавов по сравнению со сплавами железа в первую очередь обусловлена их двумя плотноупакованными ГПУ и ГЦК решётками. Механизмом упрочнения является фазовое превращение материала в ходе деформационной обработки материала. Кроме того, упрочняющее действие хрома, вольфрама и молибдена в твердом растворе и образование карбидов металлов способствует высокой усталостной стойкости этой системы сплавов. Механические свойства сплавов значительно зависят от ТМО. Как правило, кованные сплавы Co–Cr обладают более высокими показателями прочности, чем литые аналоги. Данные, обобщенные в таблице 5, показывают, что большинство кобальтовых сплавов имеют условный предел текучести более 500 МПа, что значительно выше условного предела текучести для костной ткани рук или ног, и, таким образом, считаются безопасными для имплантации. Сплавы Co–Cr трудно поддаются механической обработке, поэтому метод изготовления имплантатов зачастую зависит от соотношения цены и конечных свойств материала [56].

Таблица 5 – Механические свойства Co–Cr сплавов медицинского назначения [56]

Хим. состав (масс. %)	Состояние сплава после обработки	Модуль Юнга E , ГПа	Предел прочности σ_b , МПа	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Удлинение до разрушения δ , %
Co–28Cr–6Mo	Литой, отожжённый	210	650–890	450–520	15
	Кованный	210	1400–1590	900–1030	28
Co–20Cr–15W–10Ni	Отожжённый	210	950–1220	450–650	
	Холодно деформированный, 44%	210	1900	1610	
35Co–35Ni–20Cr– 10Mo	Кованный	230	1210	960–1000	
	Холодно деформированный, состаренный	230	1800	1500	8
Co–20Ni–20Cr– 3,5Mo–3,5W–5Fe	Отожжённый	230	600	280	50
	Холодно деформированный	230	1000–1310	830–1170	12–18
	Холодно деформированный, состаренный	230	1590	1310	
40Co–20Cr–16Fe– 15Ni–7Mo	Деформированный	230	1860–2280	1240–1450	

Сплав Co–28Cr–6Mo (в масс. %) имеет долгую историю применения в качестве имплантатов, а современные суставные протезы систем "металл–металл" почти всегда изготавливаются из этого сплава. Послековки сплав демонстрирует высокую прочность (в два раза выше, чем у литого материала) и пластичность за счёт формирования мелкозернистой структуры и фазового превращения ГПУ в ГЦК решётку в ходе деформационной обработки.

Сплав Co–20Cr–15W–10Ni (в масс. %) в отожженном состоянии демонстрирует механические свойства аналогичные литому сплаву Co–28Cr–6Mo (в масс. %), однако после холодной деформации предел прочности может быть увеличен до 1900 МПа. Вольфрам и никель добавляют для улучшения обрабатываемости и производственных характеристик [59].

Структура сплава 35Co–35Ni–20Cr–10Mo (в масс. %) после деформационной обработки также имеет ГЦК решётку. Последующее старение при 425–650 °C способствует дальнейшему упрочнению за счёт выделения карбидов, в первую очередь Cr₂₃C₆ [88]. После холодной деформации и старения сплав может достигать предела прочности при растяжении более чем 1795 МПа, что является самым высоким показателем прочности любого из сплавов для хирургических имплантатов. Следует отметить, что даже при высоком уровне прочности условный предел текучести составляет 1600 МПа сплав все еще способен демонстрировать относительное удлинение, превышающее 8 % [56].

Значения усталостной прочности кобальтовых сплавов выше, чем у нержавеющей сталей при аналогичных режимах обработки (литье иликовка). Важно также отметить, что кованные сплавы обладают значительно более высокой усталостной прочностью, чем литые аналоги (свыше 500 МПа и 1 млн циклов при испытаниях на воздухе). Однако абсолютная безопасность этих сплавов должна быть проверена в физиологических условиях. Учитывая типичный срок службы имплантата, составляющий 10 млн циклов, значение коррозионной усталостной прочности литых и деформированных сплавов Co–Cr–Mo в жидкости организма составляет менее 200 МПа, согласно [89]. Учитывая, что максимальное растягивающее напряжение на протез в теле составляет около 200 МПа, долговременное использование этих сплавов для протезирования не безопасно. Этим можно объяснить относительно высокий процент разрушения имплантатов в ходе 20-летнего использования эндопротеза тазобедренного сустава.

1.2.3 Титановые сплавы

Титан и его сплавы активно используются в промышленности и медицине благодаря их выдающимся характеристикам, таким как высокая удельная прочность, пластичность,

отличная способность к деформационному упрочнению, превосходная коррозионная стойкость и биосовместимость [90–92]. Эти материалы изначально использовались в аэрокосмической отрасли в качестве конструкционного материала. Впоследствии, в 1950-х годах, титановые сплавы стали использоваться в ортодонтических имплантатах, а в последствии и в ортопедических имплантатах [93]. Титановые сплавы, в отличие от сплавов нержавеющей стали и сплавов Co–Cr, обладают значительно более низким модулем Юнга, составляющим приблизительно $E \approx 50\text{--}110$ ГПа [93]. Повышенная коррозионная стойкость титановых сплавов обусловлена формированием стабильного и плотного пассивного оксидного слоя TiO_2 , который самопроизвольно восстанавливается по мере его истирания. Это обуславливает более высокую коррозионную стойкость среди других материалов данного класса.

Чистый Ti при комнатной температуре имеет ГЦК структуру (α -фаза). При температуре 883 °C чистый Ti претерпевает фазовое превращение из ГЦК в ОЦК структуру (β -фаза). Легирующие элементы оказывают значительное воздействие на температуру фазового превращения чистого титана. Они подразделяются на два типа: α -стабилизаторы (например, N, Al, C, O) и β -стабилизаторы (например, Ta, Nb, Mo, W, V, Cr, Ni, Fe, Mn, Cu). Первые увеличивают температуру β/α -перехода, тогда как вторые ее уменьшают. Это позволяет классифицировать титановые сплавы на четыре категории: α -, близкие к α -, ($\alpha+\beta$)- и β -типа. Ещё одна группа титановых сплавов, которую выделяют отдельно это СПФ, которые обладают эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхупругостью. На рисунке 6 представлена диаграмма влияния содержания β -стабилизаторов в зависимости от температуры на фазовое состояние титановых сплавов.

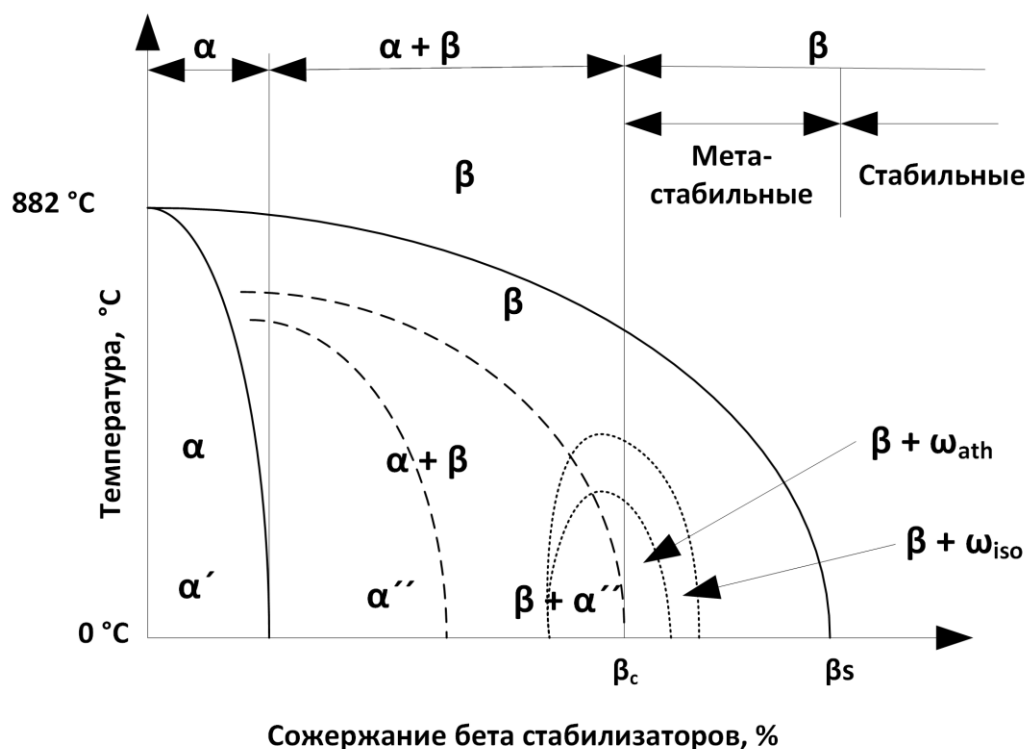


Рисунок 6 – Влияние содержания β -стабилизатора в зависимости от температуры на фазовое состояние титановых сплавов

К сплавам α -типа относят чистый титан с небольшим содержанием 0,20–0,50 железа и кислорода 0,18–0,40 (масс. %) [94].

Сплавы, близкие к α -типу, содержат преимущественно α -фазу с небольшим включением β -фазы (менее 5 об. %), что достигается путем добавления незначительного количества β -стабилизаторов (1–2 масс. %). Сплавы α -типа титановых сплавов, обладают высокой коррозионной стойкостью, хорошей свариваемостью и демонстрируют высокое сопротивление ползучести, однако показывают низкие прочностные свойства при комнатной температуре.

Четыре марки сплава CP–Ti (коммерчески чистый титан) имеют предел текучести и предел прочности при растяжении в диапазоне 170–480 МПа и 240–550 МПа соответственно, что ограничивает их использование в качестве ортопедических имплантатов [56]. Аналогичным образом, сплавы, близкие к α -типу, до сих пор не использовались для биомедицинских несущих имплантатов.

Сплавы $(\alpha+\beta)$ -типа имеют более высокое содержание β -стабилизаторов, чем сплавы, близкие к α -типу. Соответственно, сплавы $(\alpha+\beta)$ -типа обладают более высокой долей β -фазы (около 5–30 об. %) [91] и демонстрируют более высокие прочностные характеристики при комнатной температуре. Механические свойства титановых сплавов $(\alpha+\beta)$ -типа могут быть улучшены путем ТМО. Объемные доли и тип α - и β -фаз могут варьироваться в

зависимости от химического состава сплава, температуры ТМО и скорости охлаждения после горячей деформации или отжига. Прочность сплавов $(\alpha+\beta)$ -типа может быть улучшена на 30–50 % отжигом и старения, при этом их модуль Юнга сохраняется на прежнем уровне [95,96]. Среди сплавов $(\alpha+\beta)$ -типа Ti–6Al–4V (в масс. %) (российский аналог ВТ-6) является наиболее широко используемым биомедицинским сплавом, на долю которого приходится 50 % от общего объема производства Ti, помимо CP–Ti [97]. Этот сплав обычно используется в отожженном состоянии для ортопедических имплантатов. Сплав Ti–6Al–4V был дополнительно улучшен за счет уменьшения содержания примесей (таких как O, N, C и H), и широко используется для пластин костной фиксации и имплантатов искусственных тазобедренных суставов [98]. Поскольку сплав Ti–6Al–4V содержит токсичный ванадий, были разработаны его аналоги сплав Ti–6Al–7Nb (в масс. %), и Ti–5Al–2,5Fe (в масс. %), которые применяются для фиксации переломов, имплантатов тазобедренных костей, а также крепёжных деталей. Однако, данные сплавы также содержат токсичный элемент Al, ионы которого при высвобождении могут вызывать аллергическую реакцию или старческое слабоумие типа Альцгеймера [72,99]. Другой проблемой, которую следует учитывать, недостаточно низкий модуль Юнга, что может вызвать экранируемые напряжения и резорбцию костной ткани и смежных сегментов [100,101].

По сравнению со сплавами $(\alpha+\beta)$ -типа, сплавы β -типа имеют большее количество β -стабилизирующих элементов [102,103]. Увеличение количества β -фазы, а также применение различных комбинаций ТМО может привести к улучшению ударной вязкости, пластичности, твёрдости материала без увеличения модуля Юнга [104]. Сплавы β -типа имеют более низкий модуль Юнга по сравнению с другими типами титановых сплавов, что может способствовать снижению эффекта экранируемых напряжений в теле человека. Между тем, сплавы β -типа обладают сопоставимой прочностью и лучшей биосовместимостью и, как ожидается, будут обладать более высокой коррозионной стойкостью в организме человека по сравнению со сплавами $(\alpha+\beta)$ -типа из-за отсутствия микрогальванического эффекта между различными фазами [104,105]. Таким образом, титановые сплавы β -типа стали более перспективными при использовании в качестве биомедицинских материалов. В последнее время было создано множество новых сплавов β -типа и сплавов с ЭПФ медицинского назначения, обладающих улучшенными функциональными свойствами [106–109]. Из-за более высокого содержания легирующих элементов Mo, Ta, Nb и Zr большинство сплавов β -типа имеют более высокую плотность, чем другие титановые сплавы. Одним из недостатков новых сплавов β -типа является высокая стоимость легирующие элементов. Также, высокие температуры плавления этих элементов вызывают расслоение расплава и трудности при выплавке слитков [110]. В

последнее время ведутся разработки недорогих сплавов β -типа, которые состоят из легирующих элементов, таких как Fe, Mn, Sn и Cr, и обладают улучшенными функциональными и механическими свойствами для медицинских- применений [111,112]. В таблице 6 представлены механические свойства биомедицинских титановых сплавов.

Таблица 6 – Механические свойства титановых сплавов [9]

Хим. состав (масс. %) / Обработка	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_b , МПа	Модуль Юнга E , ГПа	Удлинение до разрушения δ , %
Сплавы α -типа				
CP-Ti grade 1	170	240	105	24
CP-Ti grade 2	275	345	105	20
CP-Ti grade 3	380	445	105	18
CP-Ti grade 4	480	550	105	15
Сплавы $(\alpha+\beta)$ -типа				
Ti-6Al-4V / Отожжённый	825–869	895–930	110–114	6–10
Ti-6Al-4V ELI / Отожжённый	795–875	960–965	101–110	10–15
Ti-6Al-7Nb	795	860	105	10
Ti-5Al-2,5Fe	820	900	110	6
Ti-3Al-2,5V	585	690	100	15
Сплавы β -типа				
Ti-13Nb-13Zr / Состаренный	836–908	973–1037	79–84	42–44
Ti-12Mo-6Zr-2Fe / Отожжённый	1000–1060	1060–1100	74–85	18–22
Ti-15Mo / Отожжённый	544	874	78	21
Ti-15Mo-5Zr-3Al	838	852	80	25
Ti-15Mo-5Zr-3Al / Состаренный	1000–1060	1060–1100	-	18–22
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si-0,260 / Отожжённый	945–987	979–999	83	16–18
Ti-16Nb-10Hf	736	851	81	10
Ti-35,5Nb-7,3Zr-5,7Ta	793	827	55–56	20
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr / Состаренный	864	911	80	13,2
Ti-24Nb-4Zr-8Sn / После горячей прокатки	700	830	46	15
Ti-24Nb-4Zr-8Sn / После горячейковки	570	755	55	13
Ti-9Mn	1023	1048	94	19
Ti-6Mn-4Mo	1090	1105	89	15
Ti-10Fe-10Ta-4Zr	960	1092	-	6
Ti-12Cr	-	760	65	18,5
Ti-36Nb-2Ta-3Zr-0,3O	670–1150	835–1180	32	6,5–12,9
Ti-24Nb-0,5O	665	810	54	22
Ti-24Nb-0,5N	665	665	43	13
Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr	280	400	55	33
Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O	830	880	60	14

1.3 Сплавы с памятью формы

СПФ представляют собой новое поколение материалов, характеризующихся уникальной способностью восстанавливать свою первоначальную форму при внешнем воздействии [113]. Первое упоминание о СПФ содержится в работе шведского физика А. Оландера, который наблюдал возвращение к первоначальной форме сплава Au–Cd после нагрева выше определенной температуры, несмотря на предшествующую пластическую деформацию в холодном состоянии [114]. В 1938 году А. Б. Гренингер и В. Г. Мурадян выявили ЭПФ в сплавах Cu–Zn и Cu–Sn, в то время как Г.В. Курдюмов и Л.Г. Хандрос обнаружили термоупругое мартенситное превращение в 1949 году [115,116]. Впоследствии ЭПФ был обнаружен в ряде сплавов, таких как: Cu–Al–Ni, Cu–Zn–Si, Cu–Zn–Sn, Cu–Zn–Al, Cu–Mn–Al, Fe–Mn–Si, In–Ti, Cu–Zn, Cu–Al, Ni–Al, Fe–Pt. В 1959 году У. Бюлер открыл сплав Ni–Ti (никелид титана или нитинол), а в 1962 году продемонстрировали ЭПФ в этом сплаве [117]. Нитинол будучи более дешёвым в производстве, простым и безопасным в обращении и обладая превосходными механическими свойствами по сравнению с другими сплавами занял лидирующее место среди практически применяемых СПФ.

1.3.1 Эффект памяти формы и сверхупругости

ЭПФ характеризуется способностью материала возвращаться к своей первоначальной форме после деформации. Этот эффект основан на термоупругом мартенситном превращении, которое представляет собой фазовое превращение в твердом состоянии металла без диффузии. Во время этого процесса кристаллическая решетка высокотемпературной β -фазы (аустенита) изменяется на новую низкотемпературную α -фазу (мартенсит) под воздействием сдвиговой деформации [118–121]. При этом происходит смещение атомов относительно друг друга на расстояния, не превышающие межатомные, при сохранении узлов кристаллической решетки.

ЭПФ делится на две группы в зависимости от влияния параметров на процесс фазового превращения. Первая группа включает необратимый или односторонний ЭПФ, когда восстановление формы происходит за счет обратного мартенситного превращения при нагреве, как показано на рисунке 7 а. Для создания ЭПФ этой группы металл подвергают деформации в области температур M_S – M_S^σ или деформируют уже существующий мартенсит.

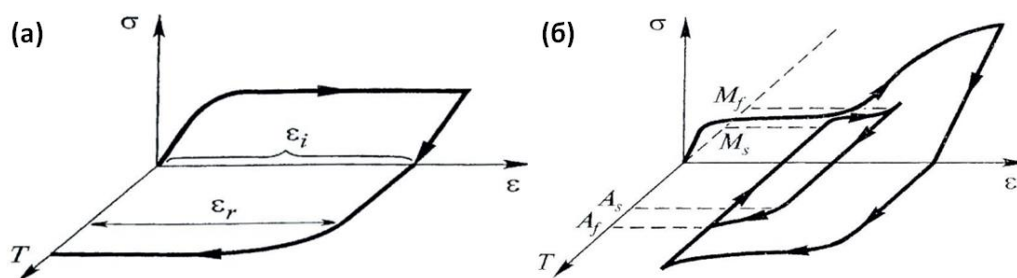


Рисунок 7 – Механизм реализации эфетка памяти формы: односторонний ЭПФ (а), обратимый ЭПФ (б) [120]

Обратимый ЭПФ также относится к этой группе. Восстановление формы происходит естественным образом и обратимо при изменении температуры в пределах мартенситного превращения. Для достижения этого эффекта необходимо создать внутренние напряжения в структуре, связанные с элементами, наследуемыми при мартенситном превращении. Реализация обратимого ЭПФ показана на рисунке 7 б.

Вторая группа ЭПФ связана с процессом восстановления формы материала сразу после снятия нагрузки при температуре деформации. Для этого используются термины сверхупругость, сверхэластичность или псевдоупругость. В случае, когда температура деформации была выше точки конца обратного мартенситного превращения A_f , мартенсит в данной области температур становится нестабильным и происходит восстановление формы материала. Более подробно реализация эффекта сверхупругости показана на рисунке 8.

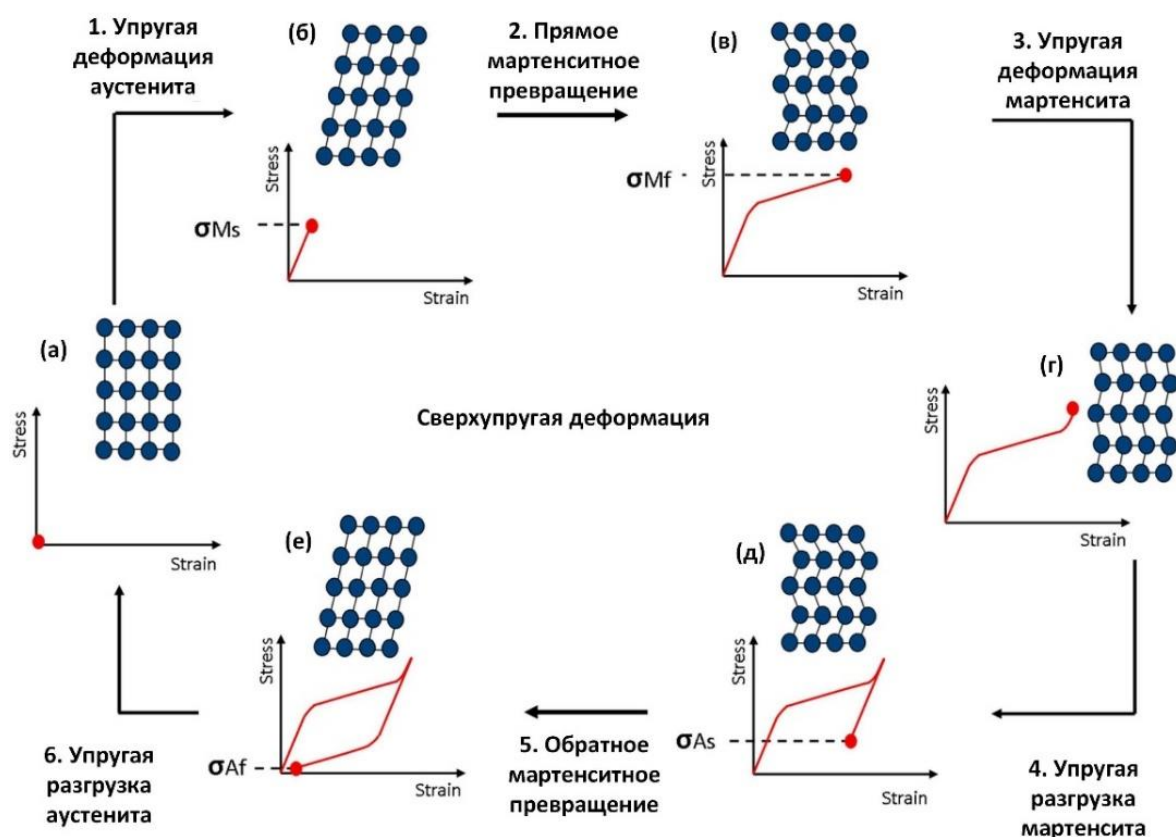


Рисунок 8 – Механизм реализации эффекта сверхупругости [122]

Сверхупругость обычно возникает в результате обратимых напряженно-индуцированных мартенситных превращений, которые происходят в материале, находящемся в исходном «аустенитном» состоянии (ОЦК β -фаза). При достижении фазового предела текучести σ_{lr} (σ_{Ms}) (рисунок 8 б) на кривой «напряжение-деформация» наблюдается отклонение от упругой области β -фазы, что соответствует началу фазового превращению в α'' -фазу, которая имеет орторомбическую решётку («мартенситная фаза»). Мартенсит α'' -фазы разрастается в нескольких направлениях, что приводит к максимальной деформации вдоль направления нагружения, что соответствует плато фазового превращения на кривой «напряжение-деформация», как показано на рисунке 8 в. После перестроения решётки начинается упругая деформация образовавшейся мартенситной α'' -фазы, а после снятия напряжения α'' -фаза обратно превращается в β -фазу, что приводит к полному восстановлению деформации в идеальном случае, как показано на рисунке 8 е.

1.3.2 Биомедицинские сплавы с памятью формы

С начала 1970-х годов сплав Ti-Ni нашел широкое применение в медицине в качестве разнообразных имплантатов, включая ортодонтические дуги, сосудистые стенты и различные ортопедические фиксаторы [123–126]. Особым успехом пользуются

саморасширяющиеся стенты, которые активно используются в гастроэнтерологии и кардиохирургии. Концепция использования стентов из сплава Ti-Ni была представлена в 1983 году исследовательскими группами А. Крэгга, К. Доттера и др. [127,128].

Применение сплава Ti-Ni в ортопедии, включает в себя коррекционные стержни (балки), используемые при лечении сколиоза, а также фиксирующие скобы, зажимы, фиксаторы. Ранние испытания выявили биомеханические проблемы, но последующие отчеты продемонстрировали высокую эффективность в коррекции сколиоза. Компрессионные скобы из сплава Ti-Ni, представленные в 1981 году, нашли применение при различных переломах [129].

Модуль Юнга сплава Ti-Ni колеблется от 30 до 50 ГПа, что превосходит значения β -титановых сплавов и приближается к значениям кортикальной кости человека. Относительно низкий модуль Юнга в сплавах Ti-Ni не влияет на условный предел текучести и предел прочности при растяжении, которые сопоставимы со свойствами нержавеющей сталей. Наиболее привлекательным механическим свойством сплава Ti-Ni является его значительная обратимая деформация в 10 %, на порядок превосходящая таковую у любых традиционных сплавов. Усталостные свойства сплава Ti-Ni очень чувствительны к температурам деформации как в аустенитной, так и в мартенситной фазах. Усталостная прочность Ti-Ni в аустенитном состоянии как при комнатной температуре, так и при температуре тела обычно колеблется в пределах 400 МПа. Несмотря на то, что большинство исследований усталости, которые проводятся в условиях контролируемой деформации, достигается усталостный ресурс в 1000 циклов при амплитуде циклической деформации 10 %, сплавы Ti-Ni не демонстрируют явного преимущества перед другими сплавами с точки зрения усталостных свойств, что объясняет их ограниченное применение при замене суставов. Однако среди прочего, сверхупругие сплавы Ti-Ni перспективны для изготовления стержневых конструкций, используемых для хирургического лечения сколиоза и дегенеративных заболеваний позвоночника с использованием систем ТФП, что более подробно описано в разделе 1.1.3. Использование сплава Ti-Ni в таких устройствах делает возможной динамическую стабилизацию за счет сохранения функциональной подвижности оперированного позвоночника [130,131]

Несмотря на успешное применение сплавов Ti-Ni в качестве стентов для лечения окклюзии сосудов и протоков, а также использование в устройствах для хирургического лечения, присутствие токсичного никеля, а также повреждения, вызываемые фреттинг-коррозией, ограничивают использование нитинола для таких применений [132]. Высвобождение ионов никеля может вызвать воспаление и аллергическую реакцию [72,73].

1.3.3 Безникелевые сплавы с памятью формы

В последнее десятилетие повышенное внимание привлекли новые безникелевые метастабильные титановые сплавы β -типа, содержащие нетоксичные и высокобиосовместимые легирующие элементы, которые могут рассматриваться как альтернатива широко распространённым сплавам Ti-6Al-4V и сверхупругим сплавам Ti-Ni [90,107,133–135].

Биохимическая совместимость основных компонентов сплавов, низкий модуль Юнга ($E \approx 50$ ГПа), который приближен к модулю Юнга плотной костной ткани человека, а также сверхупругое поведение при комнатной температуре делают эти сплавы подходящими материалами для медицинского использования. Большинство этих сплавов были разработаны на основе сплава Ti-Nb. В сплавах Ti-(22-25)Nb (ат. %) и в Ti-(25,5–27)Nb (ат. %) был обнаружен ЭПФ и эффект сверхупругости соответственно. Сообщалось, что максимальная обратимая сверхупругая деформация составляет 2,5 % для Ti-27Nb (ат. %), что значительно ниже, чем у Ti-Ni [136]. В последующих работах было показано, что обратимая сверхупругая деформация заметно увеличивается при замене Nb путем добавления Zr [137–139], Ta [138,140], Mo [133,141], Sn [142–144] и Hf [145] или их комбинаций в качестве легирующих элементов. Добавление Zr оказалось наиболее эффективным с точки зрения повышения кристаллографического ресурса обратимой деформации. Сверхупругие сплавы Ti-Zr-Nb, разработанные в последние десятилетия, можно разделить на две основные группы: сплавы с низким содержанием Zr (≤ 20 ат. % Zr) и сплавы с высоким содержанием Zr (≥ 40 ат. % Zr) [146].

Среди группы сплавов с низким содержанием Zr, сплав Ti-18Zr-(8–10) Nb (ат. %) обладает самым высоким кристаллографическим ресурсом обратимой деформации ~ 6 % и наиболее перспективен с точки зрения исследования влияния ТМО на структурно-фазовое состояние, механические и функциональные свойства [137,147–150]. Данный сплав является легкообрабатываемым и наиболее изученным среди тройных сплавов системы Ti-Zr-Nb. Так, в работе [151] было выявлено, что сплав после ТМО демонстрирует сочетание высокой прочности на растяжение 636 МПа и высокой обратимой сверхупругой деформации 2,8 % [146].

Более высоким кристаллографическим ресурсом ~ 8 % обладают сплавы с высоким содержанием циркония Ti-41Zr-(8–10)Nb (ат. %) [137,152,153]. Главной проблемой этих сплавов является стабилизация α'' -мартенсита при комнатной температуре, что ухудшает сверхупругое поведение, из-за высокой остаточной деформации [139]. В работе [154] было показано, что при увеличении содержания Zr или Nb количество α'' -мартенсита при

комнатной температуре становится незначительным и обратимая сверхупругая деформация увеличивается до 3,7 % в сплаве Ti-41Zr-12Nb [146].

В последнее время широкое распространение получили четверные сплавы Ti-Zr-Nb с добавлением Sn до 5 ат. %, которые демонстрируют самые высокие показатели обратимой сверхупругой деформации. Добавление Sn значительно увеличивает пластичность материала, а также его сверхупругие свойства, несмотря на количество Zn в составе сплава. Также сплавы с добавлением Sn хорошо подвергаются старению, что позволяет получить уникальную комбинацию высокой прочности на растяжение 850 МПа и обратимой сверхупругой деформацией 4,9 % при циклических испытаниях в сплаве Ti-40Zr-8Nb-2Sn (ат. %). Однако следует отметить, что четверные сплавы с добавлением Sn трудно производить в промышленных масштабах из-за больших различий в температурах плавления компонентов сплава. В таблице 7 представлены механические и функциональные свойства сплавов Ti-Zr-Nb [146].

Таблица 7 – Механические и функциональные свойства биноклевых титановых сплавов

Сплав (в ат. %)	ТМО	Фазовый предел текучести σ_{tr} , МПа	Предел прочности σ_e , МПа	Относительное удлинение до разрушения δ , %	Максимальная обратимая сверхупругая деформация $\varepsilon_r^{se\ max}$, %	Полная обратимая деформация ε_r^{tot} , %
Ti-18Zr-15Nb [137,155]	ХП ($\varepsilon = 4,2$; 3.0*) + ПДО 900 °C (30; 5* мин)	253*	527*	39*	3,0	4,1
Ti-18Zr-15Nb [139]	ХП ($\varepsilon = 0,3$) + ПДО 550 °C (30 мин)	275	534	10,3	2,8	4,8
Ti-18Zr-14Nb [151]	ХПК ($\varepsilon = 0,3$) + ПДО 525 °C (30 мин)	305	636	10,0	2,7	4
Ti-18Zr-11Nb-3Sn [143]	ХП ($\varepsilon = 4,2$) + ПДО 800 °C (10 мин)	295	670	12	1,8	2,7
Ti-18Zr-11Nb-3Sn [156]	ХП ($\varepsilon = 4,2$) + ПДО 900 °C (30 мин)	320	~450	12	4,9	6,0
Ti-19Zr-10Nb-1Fe [157]	ХП ($\varepsilon = 1,4$) + ПДО 600 °C (30 мин)	414	703	24,8	2,7	3,7
Ti-43Zr-10Nb [154]	ХП ($\varepsilon = 0,3$) + ПДО 550 °C (30 мин)	171	458	14,4	3,2	5
Ti-40Zr-8Nb-2Sn [158]	ХП ($\varepsilon = 3,9$) + ПДО 900 °C (30 мин)	374	835	28,0	4,2	5,5
Ti-40Zr-8Nb-2Sn [159]	ХП ($\varepsilon = 3,9$) + ПДО 900 °C (30 min) + Стар. 300 °C (60 мин)	578	850	11,6	4,9	7,0

1.4 Термомеханическая обработка сплавов Ti-Zr-Nb

Для использования всего потенциала функциональных характеристик сплава необходимо оптимизировать его структурное, фазовое и текстурное состояние. В этом контексте известно, что формирование β -фазового состояния с благоприятной $[011]_{\beta}$ кристаллографической текстурой позволяет достичь самой высокой обратимой деформации в этих сплавах [133,137,160,161]. Кроме того, управление кристаллографической текстурой позволяет снизить значение модуля Юнга с ≈ 80 ГПа в ориентации $[111]_{\beta}$ до ≈ 30 ГПа в ориентации $[001]_{\beta}$ [144]. Также известно, что количество границ зерен и субзерен, их пропорции и морфология влияют на прочностные характеристики и сверхупругое поведение этих сплавов [162,163]. Уменьшение размера зерен β -фазы способствует увеличению прочностных характеристик и обратимой деформации [142,164]. Однако, если это измельчение структуры достигает определенного критического значения (средний размер зерен 36 ± 13 нм), это предотвращает мартенситное превращение, вызванное напряжением, и, следовательно, препятствует сверхупругому поведению [165]. Более того, малоугловые границы (субзеренные границы), в отличие от высокоугловых границ зерен, проницаемы для растущих кристаллов мартенсита, что в меньшей степени сказывается на сверхупругих свойствах этих сплавов [166]. Все упомянутые выше факторы необходимо учитывать при разработке ТМО для получения полуфабрикатов, пригодных для изготовления ортопедических имплантатов из безникелевых СПФ.

1.4.1 Методы обработки металлов давлением для получения прутковых полуфабрикатов

Для получения заготовок круглого сечения используют различные методы обработки металлов давлением, такие как прокатка (поперечно винтовая прокатка, продольная прокатка, радиально-сдвиговая прокатка), волочение, экструзия (прямое, обратное прессование), ковка (свободная ковка на молоте, мультиосевая ковка, ротационная ковка) и другие.

Для производства высококачественных длинномерных прутковых полуфабрикатов круглого сечения из сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb одним из перспективных подходов является последовательная комбинация радиально-сдвиговой прокатки (РСП) и ротационнойковки (РК) [148,150,151,167,168]. РСП эффективна для производства круглого сортового проката широкого сортамента размеров и отличается универсальностью и простотой настройки для многопроходной прокатки [147,169]. Применение РСП позволяет получать прутки диаметром более 10 мм. Применение РК показало эффективность при

получении прутка диаметром 3–8 мм с дополнительным выравниванием структуры металла по поперечному сечению, а также с повышенным качеством поверхности заготовки. В предыдущих работах было показано, что комбинированная ТМО, включающая РСП+РК является эффективной и доступной технологией для промышленного применения, поскольку другие процессы, такие как продольная прокатка и экструзионное формование, менее универсальны, более энергозатратны и неэффективны при низких объемах производства [170,171]. Рассмотрим более подробно указанные методы обработки металлов давлением.

РСП является относительно разновидностью поперечной и винтовой прокатки и представляет собой особый случай деформирования твердых заготовок с интенсивным уплотнением и высоким уровнем сдвиговых деформаций. При РСП заготовка, проходя очаг деформации, совершает вращательное и поступательное движение. Очаг деформации образуют три рабочих валка, расположенных вокруг оси прокатки через 120° и вращаются в одном направлении. РСП реализуется только при углах подачи валков $18\text{--}30^\circ$ и углом схождения δ до 10° [172,173]. Схема процесса РСП показана на рисунке 9.

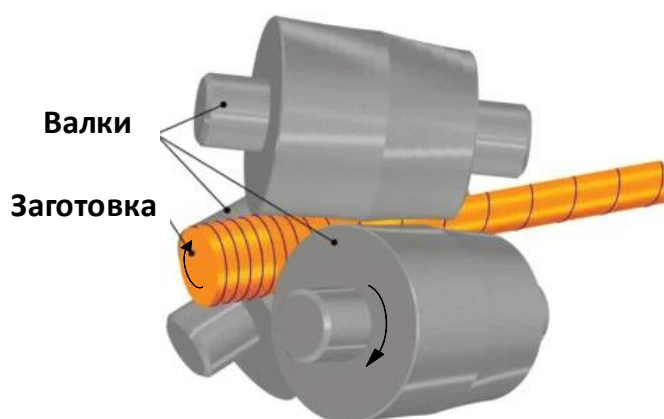


Рисунок 9 – Принципиальная схема РСП [168]

При малых углах подачи зона интенсивной сдвиговой деформации локализуется у поверхности раската. Когда угол подачи достигает величины $18\text{--}30^\circ$, все сечение прутка охватывается интенсивными сдвиговыми деформациями. Валки радиально-сдвиговой прокатки имеют три участка: входной, обжимной и калибрующий. На пологом входном участке создается необходимый запас сил трения, а на крутом обжимном участке происходит основная деформация. При максимальных единичных обжатиях на калибрующем участке формируется профиль проката. Простота и скорость перестройки стана позволяют на одном комплекте получать сортовой прокат любого размера, широкого марочного сортамента. Стан РСП может использоваться на различных этапах прокатного

передела, для производства готового проката, в производстве заготовок, для получения полых изделий и труб, а также в сочетании с клетями продольной прокатки при получении сортового металла любого профиля.

РСП активно внедряется в промышленность. Способность агрегата к быстрой переналадке, высокая производительность и полная автоматизация технологического процесса обеспечивает максимальную эффективность производства по сравнению с аналогичным по сортаменту станом продольной прокатки. На сегодняшний день это один из наиболее перспективных и доступных методов интенсивной пластической деформации для широкого промышленного производства прутков из титановых [174], магниевых [175] и алюминиевых [176,177] сплавов. Имеется положительный опыт прокатки сплавов Ti–Zr–Nb для медицинского применения [147,150].

Основным недостатком рассматриваемой технологии является неравномерность интенсивности деформации по поперечному сечению заготовки, которая имеет параболический характер [178]. В результате моделирования процесса РСП сплава Ti-Zr-Nb при помощи программы QForm была показана тенденция к локализации деформирующих усилий в приконтактной зоне заготовки [178]. Данная особенность оказывает влияние на формирование более мелкозернистой структуры в периферийной части заготовки в сравнении с центральной частью. Так после радиально сдвиговой прокатки сплава Ti-Zr-Nb градиент среднего размера зерна 25–208 мкм от периферийной части заготовки к центру [167].

РК является одним из видов обработки металлов давлением, который используется для уменьшения поперечного сечения осесимметричных заготовок [179]. РК выполняется с помощью трех основных механизмов: во-первых, радиального удара бойков, который обеспечивает уменьшение диаметра заготовки; во-вторых, вращения бойков относительно оси заготовки; в-третьих, осевой подачи заготовки. Ротационно-ковочные машины являются быстроходными прессами с контурным управлением. Принцип РК показан на рисунке 10. Заготовка подается в матрицу бойков из зоны обжатия (I) через переходную зону (II) и зону калибровки (III) [180].

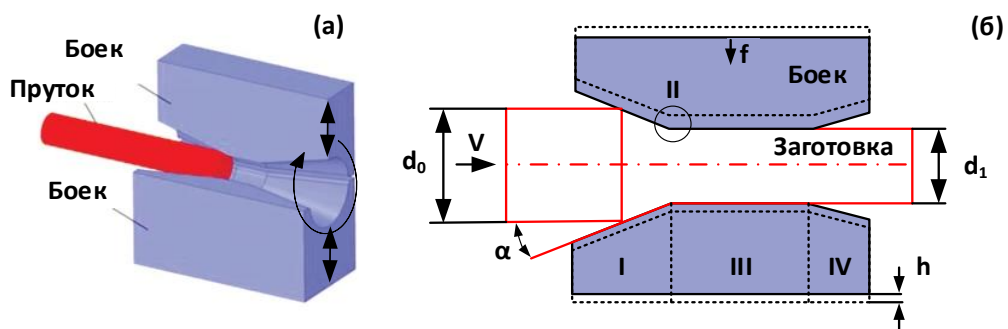


Рисунок 10 – Принципиальная схема РК: трёхмерный вид (а), вид спереди (б)

Основная пластическая деформация возникает в зоне обжатия (I). Заготовка подается со скоростью v , в то время как бойки наносят удары с частотой f и величиной хода h . Обжимное усилие определяется установленной величиной хода. Предполагается, что в процессековки, когда калибровочная зона (II) полностью заполнена, достигается квазистабильная фаза. Затем при каждом ударе деформируется равное количество материала и условия контакта остаются постоянными. Рабочие поверхности калибров охватывают практически весь внешний контур области деформации. Деформирующие силы радиального направления равномерно сжимают заготовку по периметру.

Течение металла во время процесса является важным фактором, влияющим на усилиековки, выделение тепла, преобразование структуры. Следовательно, это напрямую влияет на конечные свойства продукта. На течение металла в процессе РК влияют различные параметры обработки, такие как угол наклона матрицы, скорость подачи и условия трения. Одним из главных преимуществ данного процесса является легкая наладка инструмента, а также высокий процент выхода годного металла, что может быть использовано при производстве мелкосерийной партии полуфабрикатов при высокой себестоимости заготовок из дорогостоящих сплавов.

В результате исследования распределения деформаций в ходе РК вдоль радиального направления прутка при различных скоростях подачи было выявлено, что скорость подачи не оказывает заметного влияния на распределение радиальной деформации чистого магния [181]. Также было выявлено, что течение металла на поверхности заготовки отличается от течения в центре, и 1/4 радиальной области от поверхности чувствительна к различным условиям трения [182]. В результате исследования шероховатости труб после РК было выявлено, что она в три раза выше, чем в исходном состоянии [183]. Твердость поверхности также увеличилась, а скорость подачи практически не повлияла на это.

В результате компьютерного моделирования комбинированной ТМО сплава Ti–6Al–4V, включающей РСП ($\epsilon = 0,4$) и РК ($\epsilon = 0,8$) было показано, что распределение

пластической деформации после РСП имеет ярко выраженный градиентный характер с максимальным значением на периферии заготовки и минимальным значением в центре [168]. РК, даже при небольших обжатиях, приводило к существенному повышению равномерности деформационного режима по сравнению с заготовкой того же диаметра после РСП. Во время РК за счет сжимающих напряжений снижались остаточные растягивающие напряжения. Комбинированный режим ТМО был применён к сплаву Ti-Zr-Nb для изготовления прутков диаметром 7–8 мм. Результаты моделирования качественно подтверждены металлографическим анализом. Показаны перспективы сочетания РСП и РК для развития промышленных технологий изготовления прутков малого диаметра с высокой однородностью мелкодисперсной структуры [168].

1.4.2 Низко- и высокотемпературная термомеханическая обработка сплавов Ti-Zr-Nb

В зависимости от температуры, при которой проводят деформацию, различают ВТМО и НТМО.

Деформационная обработка при ВТМО проводится при повышенных температурах, обычно выше температуры рекристаллизации. Для метастабильных сплавов Ti-Zr-Nb ВТМО проводится при температурах однофазной β -области. ВТМО способствует динамическим процессам полигонизации и рекристаллизации, в ходе которой формируется субструктурное состояние с образованием разветвленных субграниц/границ полигонов. Основными параметрами ВТМО, которые влияют на финальное структурное состояние и механические свойства являются: температура обработки, степень деформации, а также скорость обработки.

Деформационная обработка при НТМО проводится при комнатной температуре. Для метастабильных сплавов Ti-Zr-Nb после холодной обработки проводится последеформационный отжиг (ПДО) при температурах однофазной β -области с последующей закалкой в воду. Холодная деформация способствует измельчению структурных элементов, формированию развитой дислокационной структуры и наличием высокой плотности дислокаций, а также повышению прочностных свойств и снижению пластичности материала. В ходе ПДО после холодной обработки развиваются процессы статической полигонизации и рекристаллизации, которые способствуют релаксации напряжений, снижению плотности дислокаций и повышению пластичности материала.

НТМО и ВТМО способствуют формированию разных структурно-фазовых состояний и, как следствие, различного набора статических и усталостно-механических свойств. В последних работах, посвященных исследованию сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb

установлено, что в ходе НТМО, включающей деформацию при комнатной температуре и последующий отжиг, формируется смешанная статически рекристаллизованная и полигонизованная субструктура β -фазы, которая обеспечивает улучшение целого комплекса функциональных свойств. Было показано, что модуль Юнга сплавов Ti-Zr-Nb, обработанных методом НТМО, снижается до 37 ГПа, разность между дислокационным и фазовым пределами текучести увеличивается до 320 МПа, а обратимая сверхупругая деформация увеличивается до $\approx 2,7\%$. Также сплав в данном состоянии имеет более высокие прочностные характеристики [151].

С другой стороны, в ходе ВТМО сплава Ti-Zr-Nb формируется смешанная динамически полигонизованная и рекристаллизованная субструктура β -фазы с максимальной интенсивностью текстуры в направлении $[121]_{\beta}$ [150]. Сплав в этом состоянии демонстрирует стабильное функциональное циклическое поведение при растяжении и высокую усталостную долговечность [150].

Еще одним фактором, влияющим на структурно-фазовое состояние, является среда охлаждения после ВТМО. Скорости охлаждения в зависимости от среды для металлических сплавов существенно различаются. Например, для сплава Ti-Nb, где экспериментально измеренные скорости охлаждения составляют от 700 до 200 °C, диапазон температур варьировался от 4–1 °C/с для охлаждения на воздухе (ОВ) до 350–100 °C/с для закалки в воду (ЗВ) [184]. В работах [185,186] исследовано влияние скорости охлаждения на структуру, текстуру и функциональные свойства сплава Ti–24Nb–4Zr–8Sn (масс. %). Установлено, что с увеличением скорости охлаждения от ОВ до ЗВ средний размер зерна увеличивается с 68 до 81 мкм, при этом кристаллографическая текстура не изменялась. Сплав после ЗВ не демонстрировал сверхупругость, поскольку температуры мартенситного превращения сплава после такой обработки были слишком высокими. Сплав после ОВ, наоборот, проявлял сверхупругое поведение, но сверхупругость была ограничена: при напряжениях выше 400 МПа обратимая сверхупругая деформация уменьшалась, а остаточные деформации значительно возрастали.

Горячедеформированный сплав Ti-20,6Nb-13,6Zr-0,5V (масс. %) подвергался отжигу при 850 °C (выше температуры β -перехода), а затем подвергался либо ЗВ или ОВ. Показано, что с увеличением скорости охлаждения количество α'' -мартенсита внутри β -зерен увеличивается [187]. После ЗВ сплав имел меньший модуль Юнга и демонстрировали большее удлинение до разрушения (59 ГПа и 21 % соответственно) по сравнению с их аналогами после ОВ (75 ГПа и 13 % соответственно). Также было выявлено, что сплав после ОВ показали большую твердость (240 HV), предел прочности при растяжении (696 МПа) и предел текучести (570 МПа) по сравнению со сплавом после ЗВ (220 HV, 670 МПа

и 516 МПа, соответственно). Результаты структурных исследований и механических испытаний хорошо коррелируют с данными работы [188], где модуль Юнга сплава Ti-20Nb (масс. %) уменьшался с увеличением скорости охлаждения.

Тщательный анализ совокупности работ по сплавам Ti-Zr-Nb показал, что влияние скорости охлаждения на структуру и механическое поведение этих сплавов еще предстоит изучить. Предполагается, что замена ОВ на ЗВ на последней стадии ВТМО позволит зафиксировать структурно-фазовое состояние сплава, образованного в результате ВТМО, и предотвратить развитие процессов разупрочнения.

Систематическое сравнительное исследование низко- и высокотемпературных методов ТМО, предназначенных для промышленного производства пруткового полуфабриката из сплава Ti-Zr-Nb не проводилось. Предыдущие исследования реализованы в лабораторных условиях, поэтому важно реализовать комбинированную ТМО сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb для получения длинномерных полуфабрикатов в промышленных условиях и провести сравнительное исследование структурообразования, механических и функциональных свойств в зависимости от режимов ТМО.

1.4.3 Старение сплавов Ti-Zr-Nb

Структурное и фазовое состояние сплава можно адаптировать к конкретному медицинскому применению посредством старения на заключительном этапе ТМО. Старение обычно применяется для повышения прочности β -Ti сплавов [189]. Однако выделение ω_{iso} -фазы при старении может вызвать охрупчивание метастабильных β -Ti сплавов [190–194]. Морфология, размер, объем и когерентность выделений ω_{iso} влияют на механические и функциональные свойства сверхупругих титановых сплавов после старения [189]. Этими параметрами можно управлять, подбирая соответствующие время и температурный режим старения исходя из химического состава и исходного структурно-фазового состояния сплава.

Превращение $\beta \rightarrow \omega_{iso}$ в метастабильных β -Ti сплавах имеет ярко выраженную S-образную кинетику [189,195]. Показано, что наиболее интенсивное образование ω_{iso} -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr (далее в ат. %) происходит при температуре 300 °C [196], что является общепринятой температурой старения для других метастабильных β -Ti сплавов [159,193,197–199]. Размер частиц ω_{iso} значительно увеличивается с повышением температуры старения: 3×10 нм при 250 °C, 7×35 нм при 300 °C и 20×100 нм при 375 °C [196]. Наличие «исходных» (закалочных) напряжений до старения способствует выделению ω_{iso} -фазы, а также ускоряет процесс её выделения [196].

Большинство исследований [134,136,159,200–202] показали, что старение сверхупругих сплавов Ti–Nb и Ti–Zr приводит к улучшению их механических и функциональных свойств. Дисперсионное упрочнение, вызванное ω_{iso} -фазой в бинарных сплавах Ti–Nb, усиливает сверхупругое поведение за счет увеличения разницы температур начала превращения и ослабления тенденции к стабилизации α'' -мартенсита при сверхупругом циклировании [134,136,200,201]. Например, сплав Ti–26Nb с мелкими субзернами и высокой плотностью термически перестроенных дислокаций после дополнительного старения при 300 °C в течение 60 мин демонстрирует превосходную сверхупругость с максимальной обратимой деформацией 3,3 % [136,200]. Высокая плотность мелких (<15 нм) выделений ω_{iso} -фазы в состаренном сплаве увеличивает напряжение, необходимое для наведения мартенситного превращения, и критическое напряжение для пластической деформации, что приводит к хорошей сверхупругости [136]. Другое исследование показало, что сплав Ti–40Zr–24Nb–2Sn после рекристаллизации и старения при 300 °C в течение 60 мин демонстрирует исключительные сверхупругие обратимые деформации, составляющие 4,9 % по сравнению с его исходным рекристаллизованным состоянием (4,1 %) [159]. Это улучшение объясняется упрочнением при старении, вызванным присутствием мелкодисперсных наноразмерных частиц ω_{iso} -фазы с приблизительным размером 2–4 нм. Стоит также отметить образование наноразмерных модулированных доменов (O' -фаза), влияющих на процессы деформации в условиях нагрузки. Присутствие таких мелких наноразмерных частиц ω_{iso} -фазы привело к оптимальному сочетанию высокого предела текучести 578 МПа и значительного относительного удлинения 11,6 % в состаренном β -сплаве Ti–Zr–Nb–Sn с высоким содержанием Zr.

Однако в ряде исследований [140,166,203,204] сообщается об отрицательном влиянии старения на сверхупругость сплавов Ti–Nb–Zr. Старение сплава Ti–22Nb–6Zr с полигонизованной дислокационной субструктурой β -фазы приводит к чрезмерному дисперсионному упрочнению («перестариванию»), что приводит к хрупкости материала, снижению температуры начала мартенситного превращения и снижению функциональной усталостной долговечности материала [204]. Даже кратковременное старение весьма отрицательно влияет на функциональные свойства сплава из-за быстрого роста выделений и потери когерентности существующих наноразмерных частиц ω_{iso} -фазы. С другой стороны, низкотемпературное старение повышает механические прочностные свойства, такие как фазовый предел текучести с 320 до 600 МПа и предел прочности при растяжении с 410 до 790 МПа после старения при 300 °C в течение 180 мин [204]. Аналогичный эффект старения наблюдался для сплава Ti–18Zr–15Nb [203]. Старение при 300 °C в течение 30–

180 мин приводит к образованию ω -фазы, упрочнению сплава, охрупчиванию и значительному снижению сверхупругой обратимой деформации. Старение также увеличивает модуль Юнга в метастабильных сплавах на основе Ti [197–199]. Например, модуль Юнга сплава Ti–29Nb–13Ta–4,6Zr (масс. %), состаренного при 325 °C в течение 72 часов, примерно на 40 ГПа выше, чем у исходного и холоднокатаного сплава [205]. Однако позже было обнаружено, что модуль Юнга сплава Ti–29Nb–13Ta–4,6Zr (масс. %) несколько снижается после холодной прокатки и еще больше снижается в результате старения при 300 °C в течение до 10 мин, из-за предпереходного явления из β -фазы в ω_{iso} -фазу [198]. При времени старения более 10 мин модуль Юнга начинает увеличиваться. Кроме того, модуль Юнга состаренного сплава Ti–25Nb–25Zr увеличивается примерно на 15 ГПа для сплава, состаренного при 300 °C в течение 3 ч [197].

Таким образом, образование ω_{iso} -фазы существенно меняет комплекс функциональных и механических свойств сверхупругих метастабильных β -Ti сплавов. Влияние старения на механические и функциональные свойства сплавов Ti–Zr–Nb с различной исходной структурой изучено недостаточно.

Глава 2 Материалы и методы исследования

2.1 Выплавка слитков. Термомеханическая обработка

Для получения слитков сплава Ti-Zr-Nb был применен метод вакуумно-дугового переплава. В качестве шихтовых материалов были использованы: титан губчатый марки ТГ90, йодидный цирконий и лигатура ниобия и титана марки НТ47. Для высокой однородности распределения компонентов сплава по слитку проводили три последовательных переплава при температуре 1900 °С и остаточном давлении не больше 10^{-3} Па. Для проведения трехкратного переплава каждого из слитков были выбраны три медных водоохлаждаемых кристаллизатора с различным диаметром: 100, 130 и 160 мм при первом, втором и третьем переплавах, соответственно. С целью удаления дефектов литья и других поверхностных дефектов слитки направляли на резку и механическую обработку. Выплавку слитков проводили в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Химический состав слитков был изучен методом точечного энерго-дисперсионного анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа «JSM-7610F» (JEOL Ltd., Токио, Япония). Для анализа каждого слитка были отобраны и подготовлены образцы из нижней, средней и верхней частей слитка. Определение содержания кислорода, углерода, азота и водорода в полученных слитках осуществляли посредством восстановительного плавления в соответствии с ГОСТ 28052–97, ГОСТ 9853.1-96, ГОСТ 9853.21-96. При этом использовали газоанализаторы «ТС 600», «CS 600», «RHEN-602» (Leco, Geleen, Нидерланды). Результаты анализа химического состава двух слитков представлены в таблице 8. Таким образом, были получены два слитка сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы диаметром 160 мм сплава Ti-Zr-Nb.

Таблица 8 – Результаты анализа химического анализа слитков сплава Ti-Zr-Nb по основным компонентам

№ слитка	Масса, кг	Содержание элементов в ат. %			Содержание элементов в масс. %			
		Ti	Zr	Nb	O	C	H	N
1	30	осн	19±0,5	14±0,5	≤0,05	≤0,001	≤0,001	≤0,001
2	20		17,8±0,5	15,1±0,5				

Слиток №1

Для исследования влияния ВТМО и НТМО на структуру и свойства сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы, описанного в разделе 4, из слитка №1 были вырезаны две заготовки диаметром 55 мм и длиной 200 мм. Полученные заготовки были подвергнуты комбинированной ТМО по двум режимам:

1) Режим НТМО (рисунок 11 а). Первую заготовку подвергли РСП при температуре 900 °С на прокатных станах МИСИС "14-40" и МИСИС "10-30" для получения заготовки диаметром 14 мм ($\epsilon = 2,85$). Полученную заготовку разрезали на части и подвергли сначала РК при 600 °С ($\epsilon = 1,35$), а затем РК при 20 °С ($\epsilon = 0,3$) (холодная ротационная ковка, ХРК). Далее при комнатной температуре была проведена правка на косовалковой правильной машине с последующей механической обработкой на станке бесцентровой шлифовки до диаметра 5,5 мм. ПДО после ХРК проводили в интервале температур 500–750 °С, 30 мин в атмосфере аргона с закалкой в воду. Таким образом, были получены прутки диаметром 5,5 мм и длиной 1500 мм: ХРК+ПДО500, 550, 600, 750.

2) Режим ВТМО (рисунок 11 б). Вторую заготовку подвергли РСП при температуре 900 °С на прокатных станах МИСИС "14-40" и МИСИС "10-30" для получения заготовки прутка диаметром 17 мм ($\epsilon = 2,4$). Затем прутки разрезали на части и подвергли РК ($\epsilon = 2$) в диапазоне температур от 500 до 800 °С с охлаждением на воздухе. Полученные прутковые полуфабрикаты были подвергнуты правке при комнатной температуре с применением косовалковой правильной машины и механически обработаны до диаметра 5,5 мм. Таким образом, были получены прутки диаметром 5,5 мм и длиной 1500 мм: ГРК500, 600, 700, 800.

РСП проводили в научно-производственном центре «Обработка металлов давлением», РК проводили в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ». Схема ТМО представлена на рисунке 11. Технологические параметры получения прутка в ходе РСП и РК представлены в таблице 9.

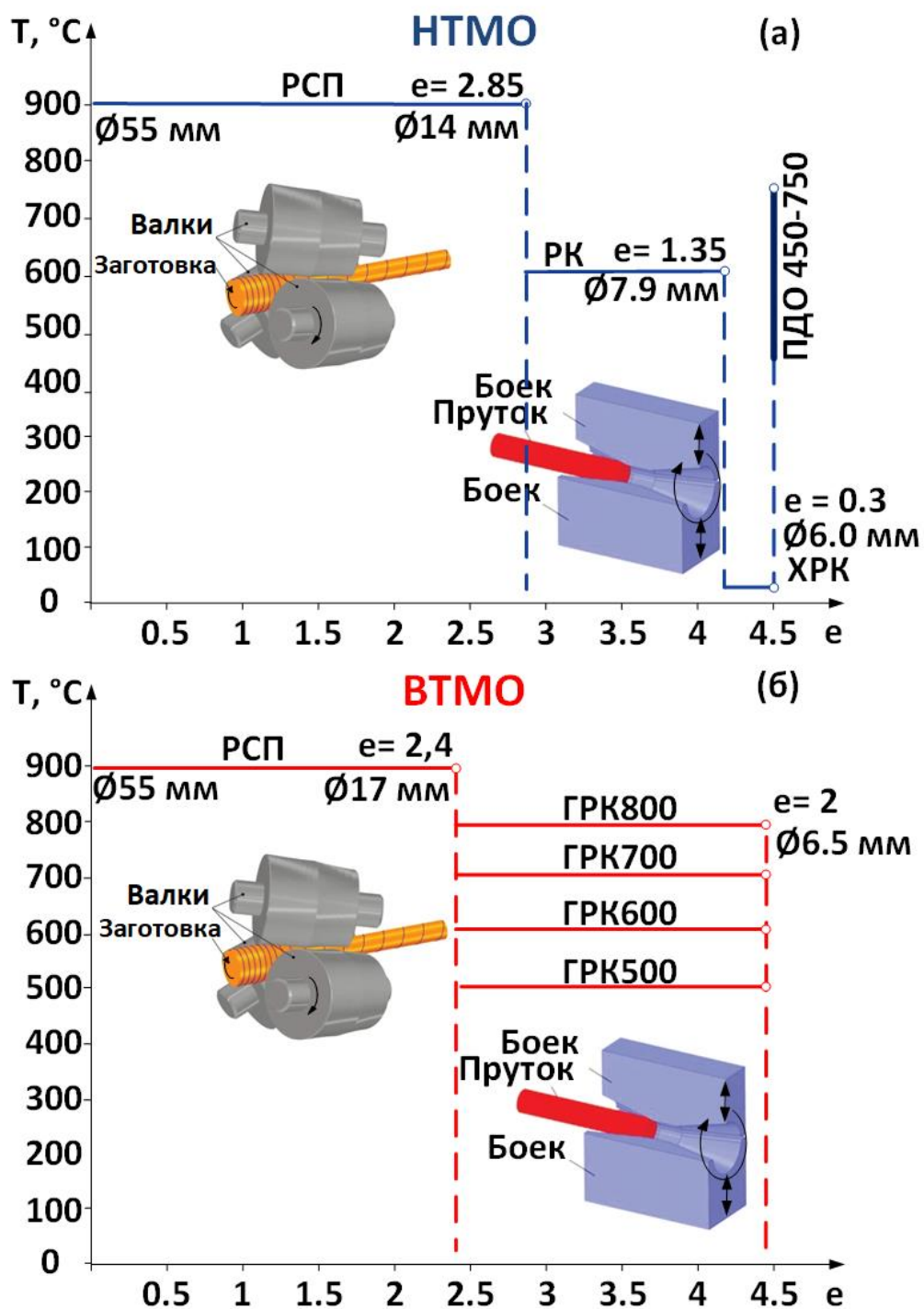


Рисунок 11 – Схема ТМО для получения прутков с целью изучения влияния VTMO и HTMO на структуру и свойства сплава Ti–Zr–Nb с памятью формы: HTMO (а), VTMO (б)

Таблица 9 – Режим получения прутков с целью изучения влияния ВТМО и НТМО на структуру и свойства сплава Ti–Zr–Nb

ТМО	Метод ТМО	Проход №	Диаметр прутка, мм		Относительная деформация ε , %		Истинная деформация e	
			d_0	d_1	За проход	Общая	За проход	Общая
НТМО	РК при 600 °С	1	13,5	13,0	7,3	7,3	0,08	0,08
		2	13,0	12,6	6,1	12,9	0,06	0,14
		3	12,6	12,0	9,3	21,0	0,10	0,24
		4	12,0	11,6	6,6	26,2	0,07	0,30
		5	11,6	10,8	13,3	36,0	0,14	0,45
		6	10,8	10,3	9,0	41,8	0,09	0,54
		7	10,3	9,8	9,5	47,3	0,10	0,64
		8*	9,8	9,5	6,0	50,5	0,06	0,70
		9	9,5	9,0	10,2	55,6	0,11	0,81
		10	9,0	8,2	17,0	63,1	0,19	1,00
		11	8,2	7,2	22,9	71,6	0,26	1,26
		12	7,2	6,9	8,2	73,9	0,09	1,34
	ХРК при 20 °С	1	6,9	6,6	8,5	8,5	0,09	0,09
		2	6,6	6,3	8,9	16,6	0,09	0,18
		3	6,3	6,2	3,1	19,3	0,03	0,21
		4	6,2	6,0	6,3	24,4	0,07	0,28
ВТМО	ГРК при 500–800 °С	1	17,6	17,0	6,7	6,7	0,07	0,07
		2	17,0	16,0	11,4	17,4	0,12	0,19
		3	16,0	15,4	7,4	23,4	0,08	0,27
		4	15,4	14,0	17,4	36,7	0,19	0,46
		5	14,0	13,0	13,8	45,4	0,15	0,61
		6	13,0	12,0	14,8	53,5	0,16	0,77
		7	12,0	11,0	16,0	60,9	0,17	0,94
		8	11,0	10,3	12,3	65,8	0,13	1,07
		9	10,3	9,8	9,5	69,0	0,10	1,17
		10	9,8	8,9	17,5	74,4	0,19	1,36
		11	8,9	8,0	19,2	79,3	0,21	1,58
		12	8,0	7,2	19,0	83,3	0,21	1,79
		13	7,2	6,5	18,5	86,4	0,20	1,99

Слиток №2

Для исследования влияния условий охлаждения, ПДО и старения после ВТМО на структуру и свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb с памятью формы (Главы 5, 6) комбинированная ТМО была реализована в следующей последовательности. Слиток №2 для устранения литой структуры был подвергнут мультиосевой ковке в диапазоне температур 950–1050 °С и механически обработан до диаметра 85 мм. Затем полученную заготовку ковали при температуре 800–900 °С до 28 мм ($e = 3,5$) и механически обработали до диаметра 21,5 мм с целью удаления оксидного слоя и зачистки дефектов поверхности. Далее прутковые заготовки подвергли ГРК ($e = 3,1$) при 600 °С и 700 °С с последующим охлаждением в воде (ГРК600, 700+ЗВ) или на воздухе (ГРК600, 700+ВО) для получения прутковых полуфабрикатов диаметром 4,5 мм. Два прутка, полученные в ходе ГРК600 и ГРК700 были подвергнуты ХРК при 20 °С в последнем проходе (ГРК600,

700+ХРК, $e = 0,3$) с целью реализации схемы НТМО и получения сравнительных прутковых полуфабрикатов с характерной деформированной структурой. Затем полученные прутки подвергли ПДО при 525 °С (ГРК600, 700 + ЗВ, ВО, ХРК + ПДО525) и 750 °С (ГРК600, 700 + ЗВ, ВО, ХРК + ПДО750) в течение 30 мин в атмосфере аргона, с последующей водной закалкой. Таким образом, было получено 18 различных типов прутковых полуфабрикатов. Ротационную и мультиосевую ковку, а также ковку на молоте проводили в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ». Схема ТМО представлена на рисунке 12. Технологические параметры получения прутка в ходе РК представлены в таблице 10.

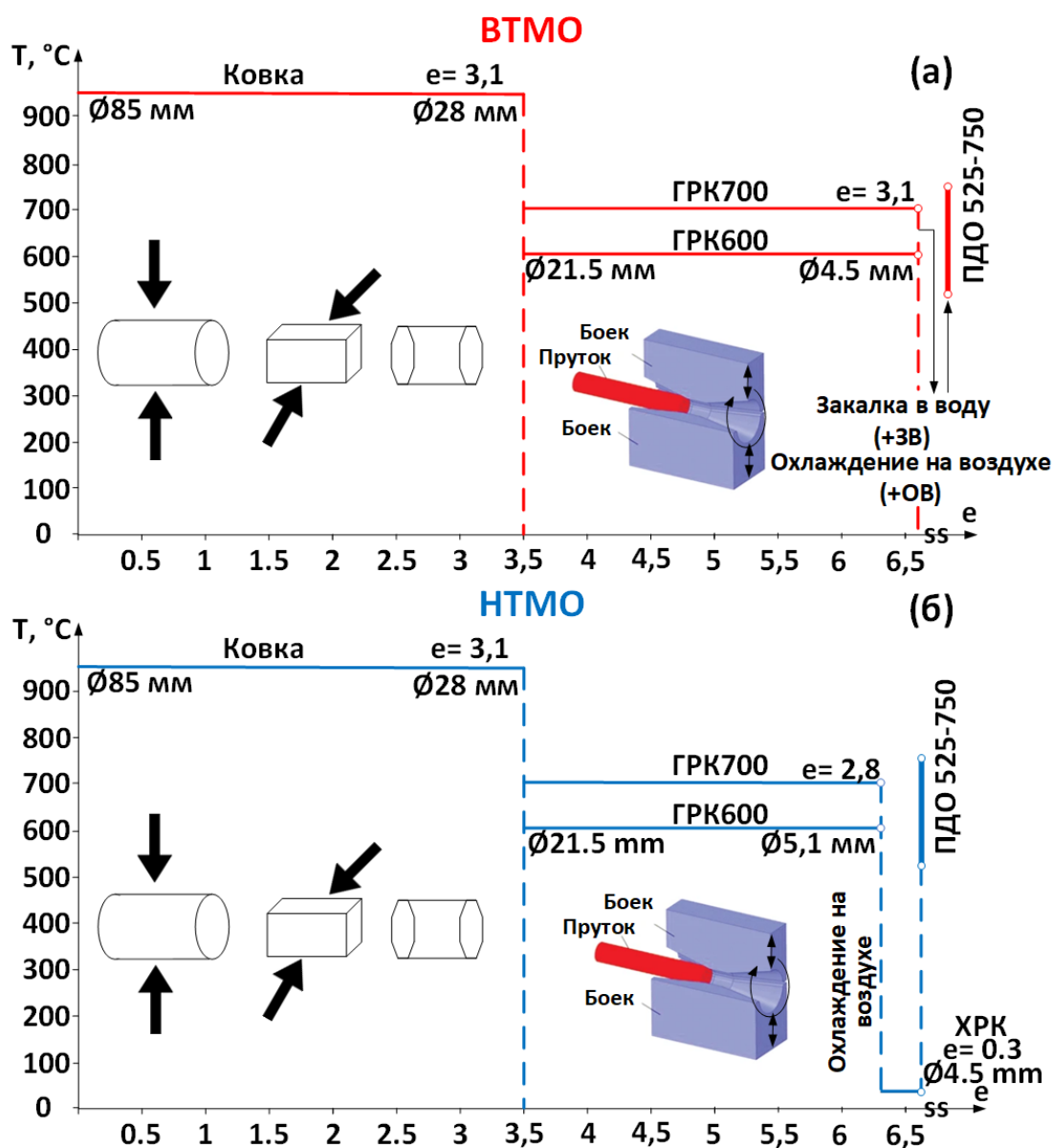


Рисунок 12 – Схема ТМО для получения прутков для изучения влияния скорости охлаждения, ПДО и старения после VTMO, на структуру и свойства сплава Ti–Zr–Nb: VTMO (a), NTMO (б)

Таблица 10 – Режим получения прутков с целью изучения влияния скорости охлаждения, ПДО и старения после ВТМО, на структуру и свойства сплава Ti–Zr–Nb

ТМО	Т, °С	Проход №	Диаметр прутка		Относительная деформация, ϵ		Истинная деформация, ϵ	
			d ₀	d ₁	За проход	Общая	За проход	Суммарная
ВТМО	ГРК при 600 °С, 700 °С	1	21,5	20,9	5,5	5,5	0,06	0,06
		2	20,9	19,8	10,2	15,2	0,11	0,16
		3	19,8	19,2	6,0	20,3	0,06	0,23
		4	19,2	18,2	10,1	28,3	0,11	0,33
		5	18,2	17,0	12,8	37,5	0,14	0,47
		6	17,0	16,5	5,8	41,1	0,06	0,53
		7	16,5	16,2	3,6	43,2	0,04	0,57
		8	16,2	15,4	9,6	48,7	0,10	0,67
		9	15,4	13,8	19,7	58,8	0,22	0,89
		10	13,8	13,0	11,3	63,4	0,12	1,01
		11	13,0	12,2	11,9	67,8	0,13	1,13
		12	12,2	10,8	21,6	74,8	0,24	1,38
		13	10,8	8,5	38,1	84,4	0,48	1,86
		14	8,5	8,2	6,9	85,5	0,07	1,93
		15	8,2	7,8	9,5	86,8	0,10	2,03
		16	7,8	7,0	19,5	89,4	0,22	2,24
		17	7,0	6,5	13,8	90,9	0,15	2,39
		18	6,5	5,8	20,4	92,7	0,23	2,62
		19	5,8	5,2	19,6	94,2	0,22	2,84
		20	5,2	4,5	25,1	95,6	0,29	3,13
НТМО	ХРК при 20 °С	1	5,2	4,5	25,1	25,1	0,29	0,29

Старение проводили в диапазоне температур 200–350 °С в течение 10–1200 мин для трёх типов структурных состояний сплава выбранных режимов ТМО: ГРК700 + ХРК + ПДО525, 750 и ГРК700 + ВЗ.

2.2 Пластометрические испытания

С целью изучения термомеханического поведения и структурообразование сплава Ti–Zr–Nb в условиях сжатия, полученный по режиму ГРК600 пруток (слиток №1), был дополнительно механически обточен до диаметра 5 мм. Из полученного прутка были вырезаны образцы для испытаний высотой 10 мм.

Осадку полученных образцов проводили со скоростями деформации 0,1–10 с⁻¹ в диапазоне температур от 600 °С до 1000 °С. Образцы, обработанные смазкой на основе графита и нитрида бора с целью уменьшения поверхностных сил трения, помещали в специальный стакан, нагревали до необходимой температуры с последующей выдержкой в течение 10 мин, затем деформировали осадкой с истинной деформацией $\epsilon = 0,7$ на гидравлическом прессе с использованием комплекса физического моделирования пластической деформации «WUMSI» (TU Freiberg, Германия и WPM Leipzig, Markkleeberg,

Германия). В ходе испытаний применялось специальное программное обеспечение «AUK 3.0» (TU Freiberg, Германия). Данное программное обеспечение учитывает такие параметры, как трение, температура и степень деформации, и осуществляет необходимую корректировку выходных данных [206]. На графиках «напряжение–деформация» оставляли часть, соответствующую процессу пластической деформации, для дальнейшего анализа. Затем определяли основные параметры, такие как максимальное сопротивление деформации σ_{max} , а также соответствующую этому напряжению степень деформации ϵ_{max} [206].

Для проведения сравнительного анализа вклада статических процессов структурообразования образцы в исходном состоянии (ГРК600) были подвергнуты ПДО, имитирующему условия нагрева сплава непосредственно перед осадкой, в диапазоне температур от 600 до 1000 °С в течение 10 мин с последующей водной закалкой [206].

2.3 Методики анализа структуры и фазового состава

2.3.1 Световая микроскопия

Из прутков при помощи отрезного станка с охлаждаемым алмазным диском были получены образцы цилиндрические с толщиной 2 мм и полуцилиндрические образцы длиной 5 мм для исследования структуры поперечных и продольных сечений прутковых заготовок. Затем образцы подвергли шлифовке на бумаге с зернистостью P320–P4000. Полировку проводили в течение 15 мин при нагрузке 30 Н с использованием суспензии «Erosil F» на основе SiO₂ с размером частиц 0,5 мкм. Во время полировки в суспензию добавляли растворы аммиака, H₂O₂ (3 %) и жидкого мыла. После полировки образцы очищали в течение 10 мин в ультразвуковой ванне с изопропиловым спиртом. Для выявления границ зерен проводили поверхностное травление в течение 5–60 с в растворе 1HF:3HNO₃:6H₂O. Структуру зерен анализировали с помощью оптического микроскопа «Versamet-2» (Union, Токио, Япония), оснащенного камерой «Nikon D90» (Nikon Corp., Токио, Япония). Средний размер зерен β -фазы измеряли с использованием метода направленных секущих. Для продольных сечений образцов был рассчитан средний размер зерна в направлениях параллельно и перпендикулярно вытяжке. Полученные результаты были усреднены и рассчитаны доверительные интервалы.

2.3.2 Анализ дифракции обратного рассеяния электронов

Анализ структуры, субструктуры и текстуры методом дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD) был проведён с использованием сканирующего электронного

микроскопа «TESCAN VEGA LMN» (Tescan s.r.o., Брно, Чешская Республика). Образцы для данного исследования были подготовлены по методике, описанной в разделе 2.3.1. Эволюция текстуры была охарактеризована с использованием программного обеспечения «Aztec v3.1» (Oxford instruments, Абингдон, Великобритания).

2.3.3 Рентгеноструктурный анализ

Образцы для рентгеноструктурного анализа имели цилиндрическую форму с толщиной 2 мм. Они были подвергнуты шлифовальной обработке с использованием абразивной бумаги различной зернистости от P320 до P1200. Для снятия наклепанного слоя образцы подвергли травлению в течение минуты в растворе $1\text{HF}:3\text{HNO}_3:6\text{H}_2\text{O}$. Фазовый состав образцов анализировали при комнатной температуре с использованием дифрактометра «X'pert Pro» (Malvern Panalytical, Алмело, Нидерланды) в диапазоне $30\text{--}90^\circ 2\theta$ с излучением $\text{CuK}\alpha$. Полуширину пиков β -фазы измеряли на половине их высоты (B_{hkl}). Параметры решетки β -фазы рассчитывали по угловым координатам центров тяжести соответствующих пиков. Кристаллографический ресурс обратимой деформации ($\varepsilon_{\beta \leftrightarrow \alpha}^{\text{max}}$), соответствующий максимальной деформации решетки при фазовом превращении, был рассчитан согласно формуле 1 с использованием параметров решёток исходной β (a_β) и мартенситной α'' ($b_{\alpha''}$) фаз, определенных по угловым координатам $(110)_\beta$ и $(020)_{\alpha''}$ рентгеновских пиков [207]:

$$\varepsilon_{\beta \leftrightarrow \alpha}^{\text{max}} = \frac{b_{\alpha''} - \sqrt{2}a_\beta}{\sqrt{2}a_\beta} \quad (1)$$

2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Структурное состояние после старения изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа «JEM-2100» (JEOL Ltd., Токио, Япония) при напряжении 200 кВ. Фольги для ПЭМ были изготовлены из пластин толщиной 0,1 мм методом электрополировки при температуре -38°C с использованием 15%-ного раствора HNO_3 и системы «TENUPOL-5» (Struers LLC, Кливленд, Огайо, США).

Размер частиц ω -фазы определяли по темнопольным изображениям путем измерения длин отрезков, лежащих на большой и малой осях эллипса, а также их соотношений. На каждом изображении было измерено не менее 100 частиц. Полученные результаты были усреднены и рассчитаны доверительные интервалы для каждой экспериментальной точки.

2.4 Методики анализа механических и функциональных свойств

2.4.1 Измерение твёрдости

Твёрдость по Виккерсу измеряли с помощью твердомера «Metkon Metallography hardness teste» (Metkon, Бурса, Турция). Испытания проводили с приложенной нагрузкой 1 кг в течение 10 с. Для каждого образца было выполнено не менее десяти измерений. Полученные результаты были усреднены и рассчитаны доверительные интервалы.

2.4.2 Статические испытания на растяжение

Механические свойства прутков из сплава системы Ti-Zr-Nb были исследованы методом одноосного статического растяжения со скоростью деформирования 2 мм/мин, с использованием испытательных машин «MiniBionix 858» (MTS, Иден-Прери, США) в Главе 4, «Instron 5966» (Инстрон, Норвуд, Массачусетс, США) в Главе 5, «Instron 5569», оснащенного видеоэкстензометром (Инстрон, Норвуд, Массачусетс, США) в Главе 6. Рабочая часть образцов для испытаний составляла 3 мм в диаметре и 30 мм в длину, как показано на рисунке 13. По полученным в ходе испытаний диаграммам деформации растяжением графическим методом были определены следующие механические характеристики: фазовый предел текучести σ_{tr} , дислокационный предел текучести σ_{dis} , предел прочности σ_e , инженерный модуль Юнга E , относительное удлинение до разрушения δ . При отсутствии плато, на диаграмме деформации растяжением, соответствующему мартенситному превращению, определяли условный предел текучести $\sigma_{0.2}$. Схема определения механических свойств показана на рисунке 13. Для каждой экспериментальной точки было выполнено не менее трёх испытаний. Полученные результаты были усреднены, и рассчитаны доверительные интервалы.

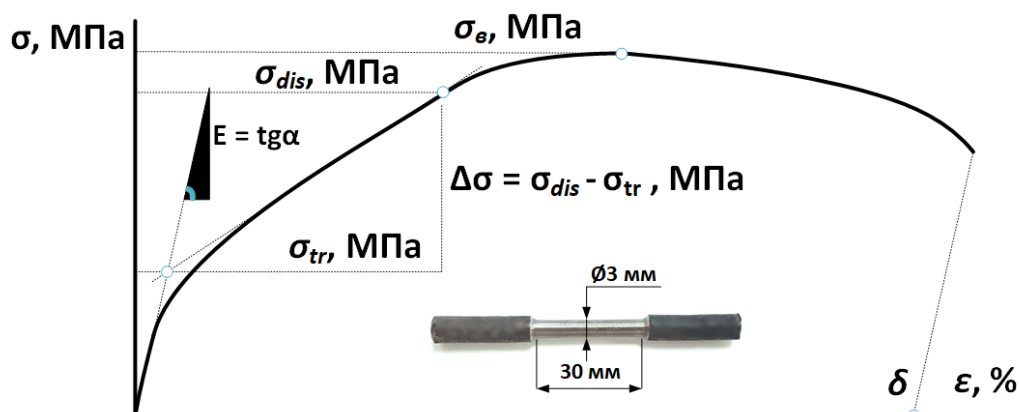


Рисунок 13 – Схема определения механических свойств по диаграмме деформации растяжением, полученной в ходе статических испытаний на растяжение

2.4.3 Циклические испытания на растяжение

Функциональные циклические испытания сплава Ti-Zr-Nb были проведены с использованием испытательных машин «MiniBionix 858» в Главе 4, «Instron 5966» в Главах 5 и 6. Испытания проводили со скоростью деформирования 2 мм/мин, с использованием тех же типов образцов что и при статических испытаниях. Испытания проводили по схеме: растяжение на 0,5 % (Глава 4) или 1 % (Главы 5, 6) – разгрузка, с последующим увеличением наводимой деформации на 0,5 % (Глава 4) или 1 % (Главы 5, 6). По полученным в ходе испытаний диаграммам деформации разгрузки, графическим методом были определены следующие функциональные характеристики: упругая обратимая деформация ε_r^{el} , сверхупругая обратимая деформация ε_r^{se} , полная обратимая деформация ε_r^{tot} , накопленная остаточная деформация ε_{acc} , остаточная деформация в цикле ε_f , максимальное напряжение в цикле σ_{max} , фазовый предел текучести в цикле σ_{tr} . Схема определения функциональных свойств показана на рисунке 14.

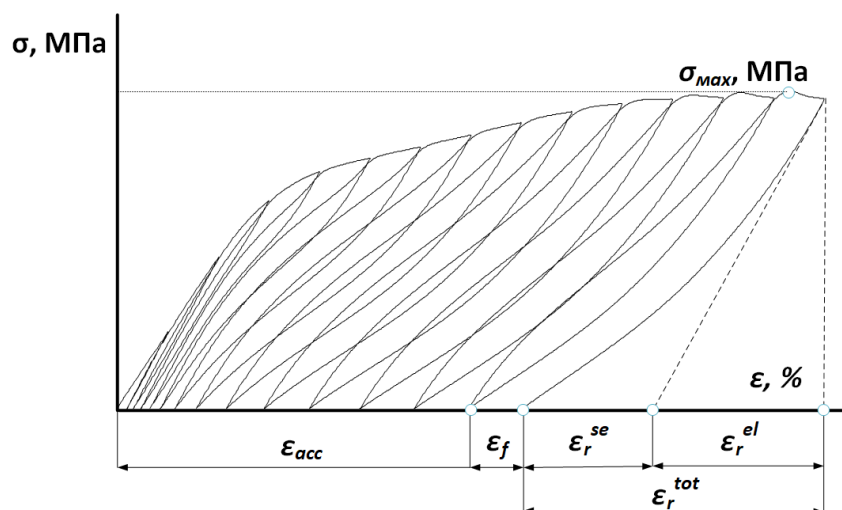


Рисунок 14 – Схема определения функциональных свойств по диаграмме деформация-разгрузка, полученной в ходе циклических испытаний на растяжение

2.4.4 Усталостные испытания на изгиб

Функциональные испытания на трёхточечный изгиб были проведены с использованием испытательной машины «MiniBionix 858» на образцах диаметром 5,5 мм и длиной 65 мм. Статические испытания на изгиб проводили со скоростью 0,5 мм/мин до максимальной нагрузки, достигнутой во время испытаний (P_{max}). Расстояние между опорами равнялось 50 мм, как показано на рисунке 15. Максимальное напряжение при изгибе σ_{max} определяли с использованием формулы:

$$\sigma_m = \frac{8 \times P_m \times l}{\pi \times d^3}, \quad (2)$$

где P_m – максимальная нагрузка, Н;

l - длина опорами, мм,

d - диаметр образца, мм.



Рисунок 15 – Фотография системы в процессе испытаний на трёхточечный изгиб

Затем были проведены три серии усталостных испытаний на трёхточечный изгиб с отношением минимального напряжения к максимальному в цикле $R < 0,01$ при напряжениях 25 %, 50 % и 75 % от максимального напряжения σ_{max} при статических испытаниях на изгиб. Все испытания на усталостную долговечность проводили с использованием, по меньшей мере, трех образцов. Было рассчитано среднее число циклов до разрушения образца (N) для каждой экспериментальной точки и определены доверительные интервалы. Основные результаты усталостных испытаний представлены в виде кривой Веллера.

2.4.5 Усталостные испытания в соответствии с ГОСТ Р 57390—2017

Усталостные испытания имплантатов позвоночника в модели вертебректомии проводили согласно стандарту ГОСТ Р 57390—2017 (ASTM F1717). В экспериментальной сборке, которая показана на рисунке 16 б, были использованы транспедикулярные моноаксиальные винты с микрорезьбой КОНМЕТ, диаметр 6,5 мм, длина 45 мм, выполненные из титанового сплава Ti-6Al-7Nb, винты блокирующие КОНМЕТ для моно- и мультиаксиальных винтов, выполненные из титанового сплава Ti-6Al-4V и экспериментальные балки диаметром 5,5 мм, выполненные из сплава Ti-Zr-Nb. В качестве сравнительных балок были использованы балки, выполненные из сплава Ti-6Al-7Nb. Геометрические параметры сборки представлены на рисунке 16 а. Испытания проводили с

использованием универсальной испытательной машины сервогидравлического типа «AG LFV» (Walter Bay, Ленинген, Швейцария).

Для определения максимальной нагрузки при статическом нагружении сборки P_{max} и определения силовых условий проведения циклических (усталостных) испытаний проводили статические испытания. Затем были проведены три серии усталостных испытаний с частотой при циклическом нагружении 5 Гц при нагрузке 25% от P_{max} и 2 Гц при нагрузке 75% и 50% от P_{max} . По полученным данным был определен предел усталости сборки при 5×10^6 циклах нагружения, а также построены графики зависимости числа циклов до отказа (разрушения) сборки от прилагаемого усилия.

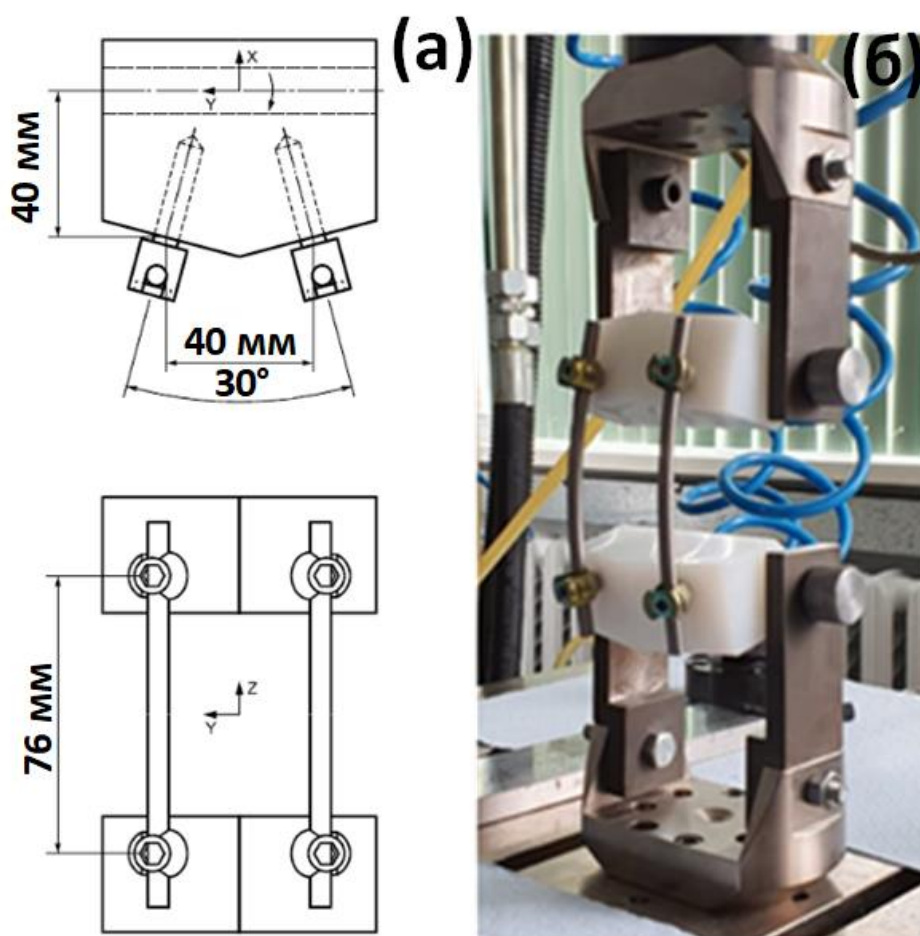


Рисунок 16 – Испытания имплантатов позвоночника в модели вертебрэктомии в соответствии с ГОСТ Р 57390—2017: двухсторонняя конструкция, состоящая из моноаксиальных винтов, блокирующих винтов и балок (а); фотография системы в процессе испытаний (б)

Глава 3 Термомеханическое поведение и структурообразование сплава Ti-Zr-Nb

В Главе 3 рассмотрены результаты экспериментальных исследований высокотемпературного термомеханического поведения СПФ Ti-Zr-Nb в различных температурно-скоростных условиях деформации сжатием. Проведён анализ диаграмм деформации, а также анализ структурно-фазового состояния сплава после испытаний. На основании полученных результатов разработаны рекомендации для проведения ВТМО сплавов Ti-Zr-Nb.

3.1 Анализ диаграмм деформации, полученных в ходе сжатия сплава Ti-Zr-Nb при различных температурно-скоростных параметрах

Диаграммы «напряжение-деформация», полученные в ходе сжатия сплава Ti-Zr-Nb со скоростями деформации $0,1\text{--}10\text{ с}^{-1}$ в диапазоне температур от 600 °C до 1000 °C , представлены на рисунке 17.

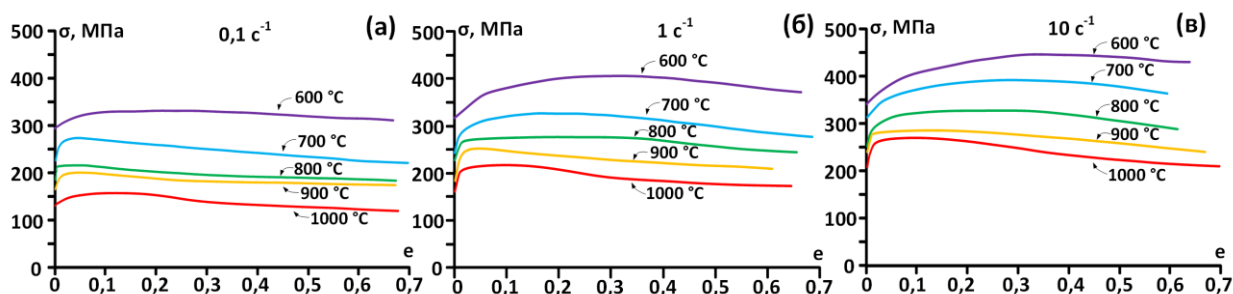


Рисунок 17 – Диаграммы деформации, полученные в ходе сжатия в диапазоне температур от 600 до 1000 °C со скоростью деформации: $0,1\text{ с}^{-1}$ (а); 1 с^{-1} (б); 10 с^{-1} (в) [209]

Показано, что сплав проявляет хорошую деформируемость во всём температурном интервале испытаний, а увеличение скорости деформации не приводит к изменению характера кривых течения. При температуре 600 °C и скорости деформации $0,1\text{ с}^{-1}$, а также при температурах $600\text{--}800\text{ °C}$ и скоростях деформации $1\text{--}10\text{ с}^{-1}$ на кривых не наблюдается отчетливый максимум на ранних стадиях деформации, что говорит о вероятном протекании процессов динамического возврата и/или полигонизации [208,209]. Повышение температуры деформации приводит к появлению явного максимума на ранних стадиях деформации при температурах $800\text{--}1000\text{ °C}$, что связано с развитием разупрочнения по механизму динамической рекристаллизации [209,210]. Отсутствие установившейся стадии деформации на кривых «напряжение-деформация» может свидетельствовать о склонности

сплава к локализации деформации. После осадки при температуре 1000 °С наблюдается рюмкообразный дефект, свидетельствующий о неравномерности распределения деформации, что может быть следствием формирования глубокого поверхностного оксидного слоя при высоких температурах [209].

По кривым «напряжение-деформация», определяли основные параметры, такие как максимальное сопротивление деформации σ_{max} , а также соответствующую этому напряжению степень деформации e_{max} . Выявленные закономерности изменения этих параметров являются стандартными: максимальное сопротивление деформации σ_{max} снижается с уменьшением температуры деформации, а также с увеличением скорости деформации, что показано на рисунке 18 [209,211].

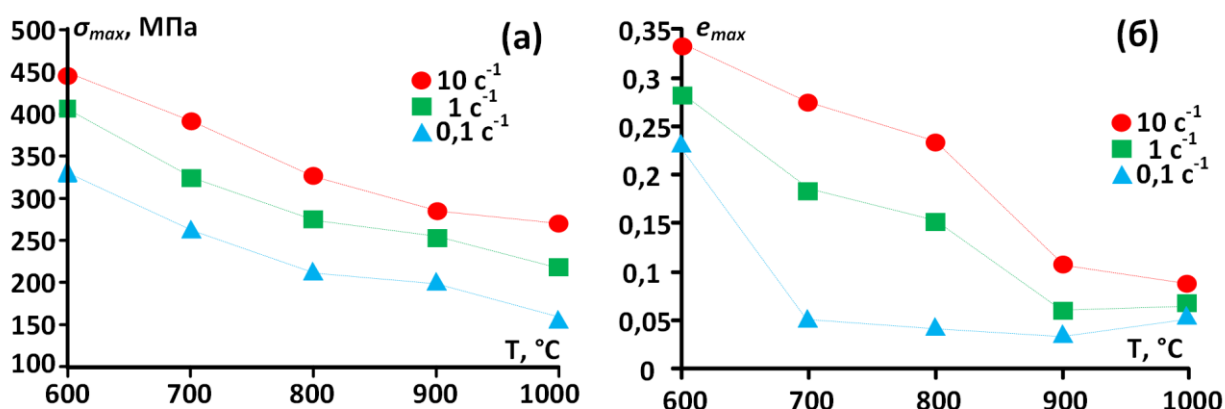


Рисунок 18 – Зависимость σ_{max} (а) и e_{max} (б) от температуры и скорости деформации [209]

Выявленные параметры деформации были использованы при моделировании режимов ТМО, включающих РСП и РК, сплава Ti-Zr-Nb методом конечных элементов в программе QForm [168,178]

3.2 Исследование фазового состава сплава Ti-Zr-Nb

Результаты рентгеноструктурного анализа для сплава Ti-Zr-Nb после испытаний при температурах в диапазоне от 600 до 1000 °С и скорости деформации 0,1 c⁻¹ представлены на рисунке 19 а. Показано, что сплав имеет однофазную структуру ОЦК β -фазы независимо от температуры осадки. По полученным рентгенограммам был рассчитан период решетки β -фазы, который составил $a = 3,342 \pm 0,2$, что близко к значениям, полученным в сторонних исследованиях сплава данной композиции [137,138].

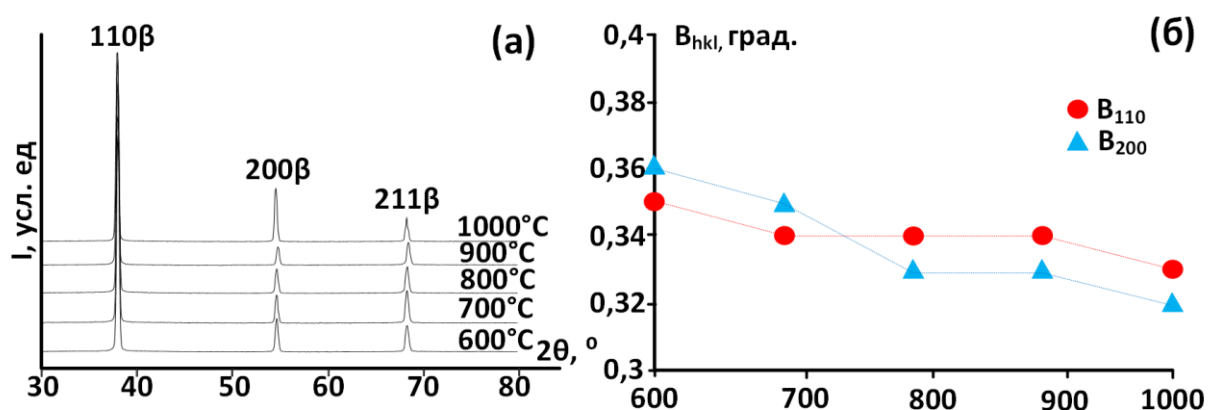


Рисунок 19 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-Zr-Nb после осадки при температурах в диапазоне от 600 °С до 1000 °С и скорости деформации 0,1 с⁻¹: рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-Zr-Nb после осадки (а); изменение полуширины линий β -фазы (б) [209]

Полуширина линии β -фазы B_{110} , имеет тенденцию к незначительному снижению после увеличения температуры осадки, что показано на рисунке 19 б. Стоит отметить, что значение $B_{110} \approx 0,35$ град. после испытаний в данном исследовании значительно выше, чем в крупнозернистом статически рекристаллизованном сплаве Ti-Zr-Nb ($B_{110} \approx 0,17$ град.), что говорит об увеличенной концентрации дефектов кристаллической решётки после осадки независимо от температуры [209].

3.3 Исследование структуры сплава Ti-Zr-Nb

Для проведения сравнительного анализа вклада статических процессов структурообразования сплав в исходном состоянии до осадки (ГРК600) был подвергнут ПДО, имитирующему условия нагрева сплава непосредственно перед осадкой, в диапазоне температур от 600 °С до 1000 °С в течение 10 мин с последующей водной закалкой. Структура сплава в исходном состоянии и после ПДО представлена на рисунке 20.

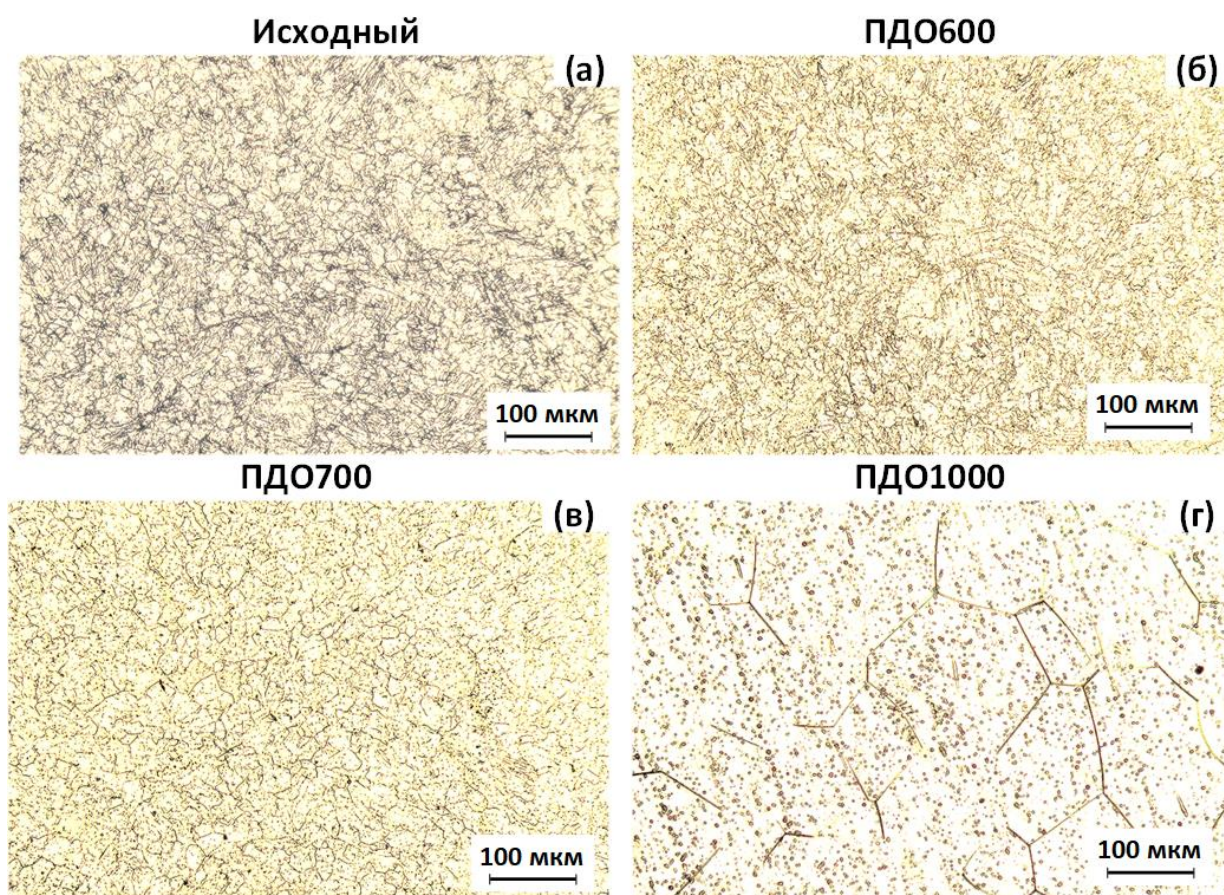


Рисунок 20 – Структура сплава до осадки в исходном состоянии (а) и после ПДО при: 600 °C (б); 700 °C (в); 1000 °C (г) [209]

Результаты измерений среднего размера зерна для статически отожжённого сплава представлены на рисунке 21. В исходном состоянии, а также при последующем ПДО при 600 °C средний размер зерна составляет 12 мкм. Увеличение температуры ПДО приводит к полной рекристаллизации и формированию равноосной структуры со средним размером зерна 17–120 мкм после ПДО при 700 °C и 1000 °C [209].

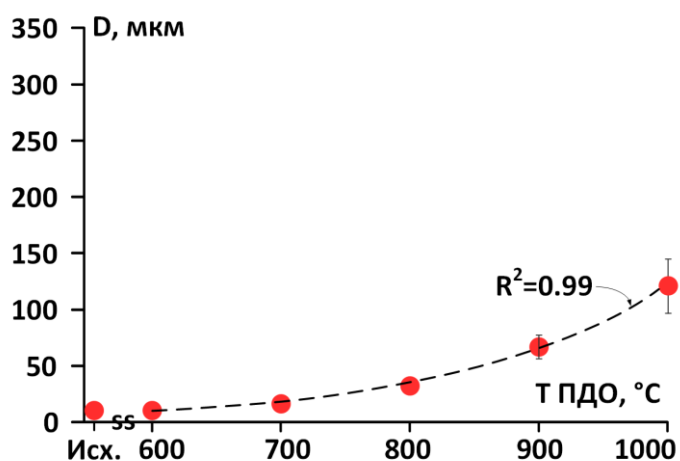


Рисунок 21 – Средний размер зерна β -фазы сплава в исходном состоянии до осадки и после ПДО при температурах 600–1000 °C [209]

На рисунке 22 и 23 показаны оптические микрофотографии продольного сечения сплава после осадки при температурах 700, 800, 1000 °C и скоростях деформации $0,1\text{--}1\text{ с}^{-1}$ в зоне действия кольцевых тангенциальных растягивающих напряжений, а также в центральной части зоны локализованной деформации [209].

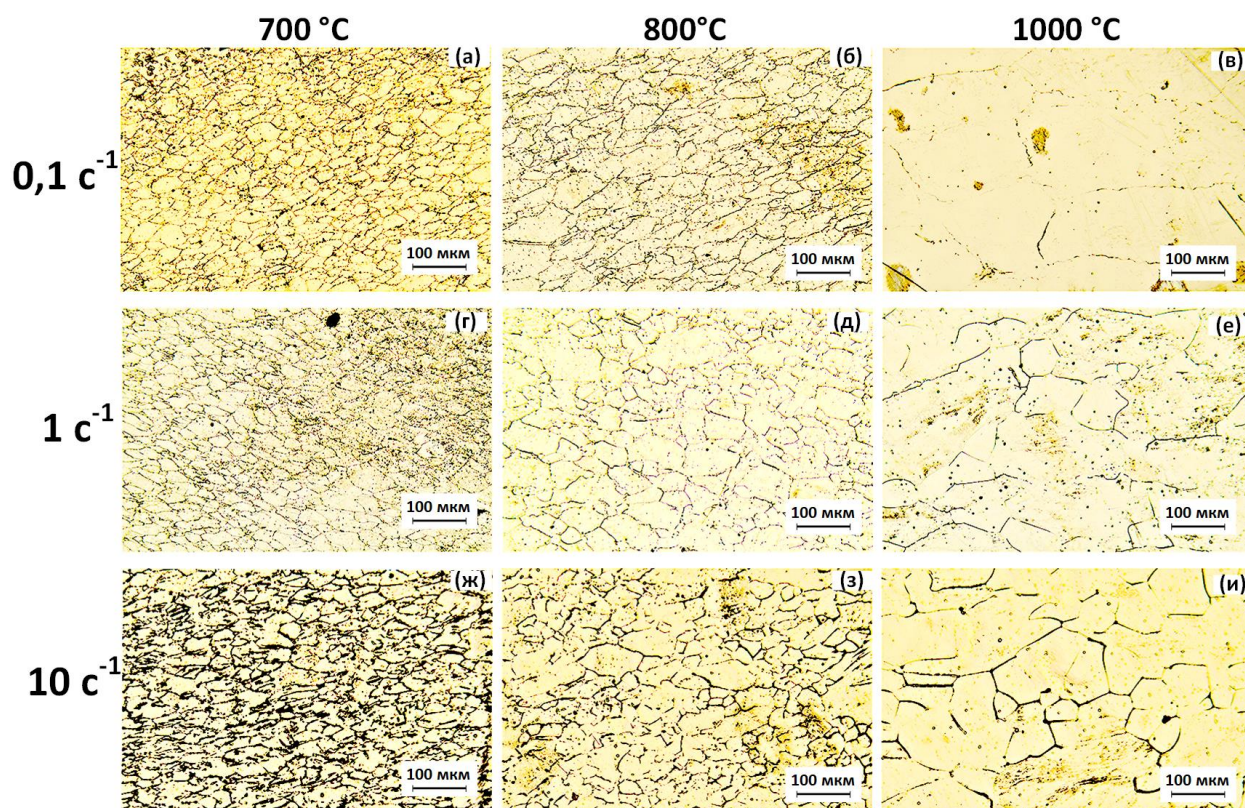


Рисунок 22 – Структура сплава после осадки при температурах 700 °C (а, г, ж), 800 °C (б, д, з), 1000 °C (в, е, и), и скоростью деформации $0,1\text{ с}^{-1}$ (а–в), 1 с^{-1} (г–е), 10 с^{-1} (ж–и) в зоне кольцевых тангенциальных растягивающих напряжений [209]

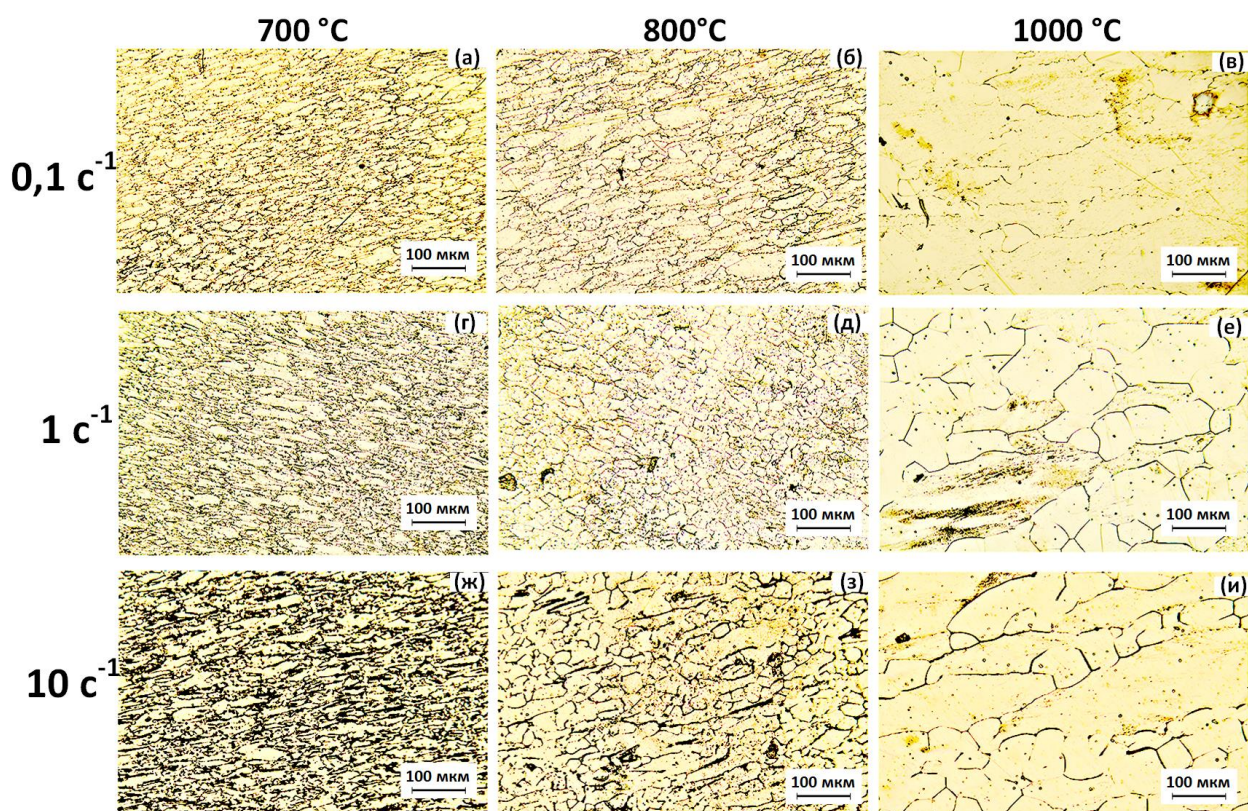


Рисунок 23 – Структура сплава после осадки при температурах 700 °C (а, г, ж), 800 °C (б, д, з), 1000 °C (в, е, и), и скоростью деформации 0,1 с⁻¹ (а-в), 1 с⁻¹ (г-е), 10 с⁻¹ (ж-и) в зоне локализованной деформации [209]

Осадка при температурах в диапазоне от 600 °C до 700 °C независимо от скорости деформации приводит к формированию вытянутой деформированной структуры перпендикулярно направлению сжатия, как показано на рисунках 22, 23 а, г, ж. Данный эффект сохраняется и при более высоких температурах, однако при 800 °C независимо от скорости деформации в зоне локализованной деформации заметно незначительное количество равноосных зерен меньшего размера, что означает начало процесса динамической рекристаллизации (рисунок 23 б, д, з). В этом случае стоит отметить возможный вклад статической рекристаллизации в формирование конечной структуры после завершения испытаний при высоких температурах. В зоне кольцевых тангенциальных растягивающих напряжений после осадки при 800 °C со скоростью деформации более 1 с⁻¹ также заметны динамически рекристаллизованные зерна. Однако, скорость деформации 0,1 с⁻¹ в зоне кольцевых тангенциальных растягивающих напряжений не вызывает появление очагов первичной рекристаллизации, вследствие недостаточно высокой накопленной энергии деформации. Повышению температуры осадки до 1000 °C приводит к увеличению структурных элементов, включая деформированные и рекристаллизованные зерна, во всех направлениях, как показано на рисунке 24. Также, на

графике изменения среднего размера зерна в направлениях параллельному и перпендикулярному осадке для двух исследуемых зон заметно, что изменение среднего размера зерна в первую очередь зависит от температуры обработки. Так, на рисунке 24 пунктирной линией дополнительно показана кривая изменения среднего размера зерна для статически отожжённого сплава, которая повторяет тенденцию изменения среднего размера зерна в зависимости от температуры деформации для образцов после высокотемпературной осадки [209].

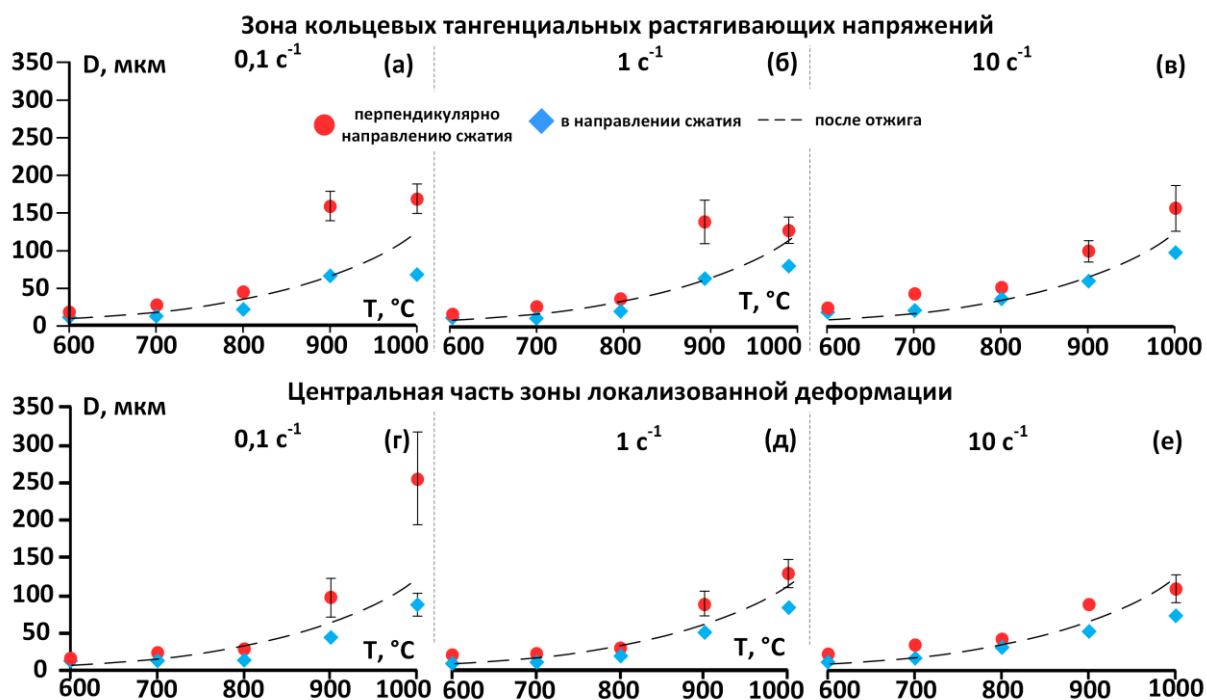


Рисунок 24 – Средний размер зерна β -фазы после осадки в зоне кольцевых тангенциальных растягивающих напряжений (а–в), а также в зоне локализованной деформации (г–е) [209]

На рисунке 25 представлены результаты анализа влияния температуры и скорости деформации на объемную долю рекристаллизованных зерен.

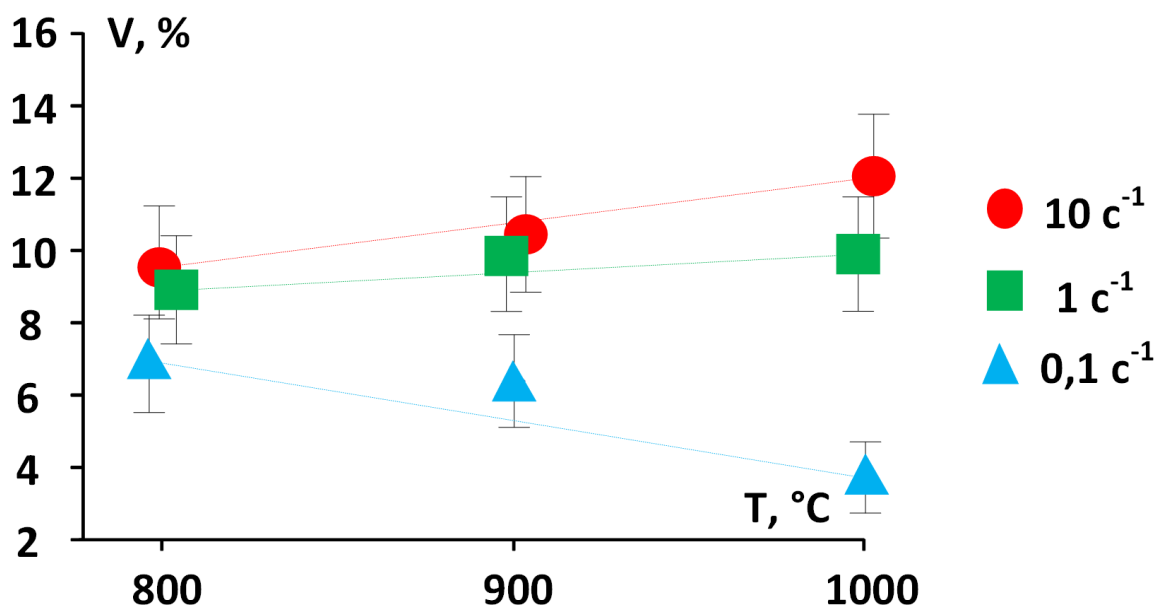


Рисунок 25 – Объемная доля рекристаллизованных зерен после осадки при температурах 800–1000 °C и разных скоростях деформации [209]

После осадки при 800 °C этот показатель составляет всего 7–10 %, что говорит о стойкости сплава к динамической рекристаллизации. Повышение температуры осадки со скоростью деформации 1, 10 с⁻¹ приводит к незначительному увеличению доли рекристаллизованных зерен до 10, 12 % соответственно, что можно объяснить ростом исходного размера зерна, что делает его менее склонным к рекристаллизации. Снижение доли рекристаллизованных зерен при увеличении температуры осадки с минимальной скоростью деформации 0,1 с⁻¹ может быть объяснено деформацией динамически рекристаллизованных зерен на начальных стадиях осадки [209].

3.4 Заключение по Главе 3

По результатам исследования термомеханического поведения и структурообразования сплава Ti-19Zr-14Nb в условиях сжатия при температурах 600–1000 °C и скоростях деформации 0,1–10 с⁻¹ можно сделать следующие выводы:

1. Сплав Ti-Zr-Nb легко деформируется и не проявляет высокую скоростную чувствительность в ходе ВТМО в исследуемом интервале температур и скоростей деформации. Следовательно, для выбора технологий обработки давлением можно использовать широкий спектр методов деформации, таких как ковка, радиально-сдвиговая прокатка, продольная прокатка, прессование и другие.

2. Сплав Ti-Zr-Nb склонен к локализации деформации. Одной из причин неравномерного распределения деформации может являться образование глубокого поверхностного оксидного слоя в ходе ВТМО.

3. При деформации в диапазоне температур от 800 °С до 1000 °С происходит частичная динамическая рекристаллизация. Объёмная доля рекристаллизованных зерен составляла не более 14 % в независимости от исследуемых зон образца и скоростей деформации, что говорит об устойчивости сплава Ti-Zr-Nb против динамической рекристаллизации.

4. Деформация сплава Ti-Zr-Nb при температурах 600–700 °С способствовала формированию динамически полигонизованной субструктуры β -фазы. Данная структура является наиболее перспективной для дальнейшего изучения с целью получения в материале медицинского назначения улучшенных механических и функциональных свойств.

Таким образом, на основании полученных результатов были разработаны рекомендации для проведения ВТМО сплавов Ti-Zr-Nb. Для уменьшения уровня поверхностного окисления и формирования преимущественно динамически полигонизованной субструктуры β -фазы, которая является наиболее перспективной для получения в материале высокого комплекса механических и функциональных свойств, ОМД в схеме ВТМО рекомендуется проводить при температурах 600–800 °С. При этом можно применять как прессование с низкой скоростью деформации, так и ковку с высокой скоростью деформации.

Глава 4 Исследование влияния ВТМО и НТМО на структуру и свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti–Zr–Nb

Глава 4 посвящена сравнительному исследованию влияния схем НТМО и ВТМО на структуру, фазовый состав, кристаллографическую текстуру, а также влияние сформированных структурно-фазовых состояний на механические и функциональные, в т. ч. усталостные свойства в условиях изгиба прутковых полуфабрикатов из сплава Ti–Zr–Nb. Результаты исследований взяты за основу для разработки режимов ТМО, реализуемых в полупромышленных условиях и описанных в Главе 5, 7.

4.1 Исследование влияния НТМО на структурно-фазовое состояние сплава Ti–Zr–Nb

Структурный анализ проводили для трёх зон поперечного сечения: (1) периферийная зона, (2) промежуточная зона, (3) центральная зона. Микрофотографии сплава и гистограмма изменения среднего размера зерна в поперечном сечении в трёх зонах прутковых полуфабрикатов после НТМО представлены на рисунке 26 и рисунке 27 соответственно [212].

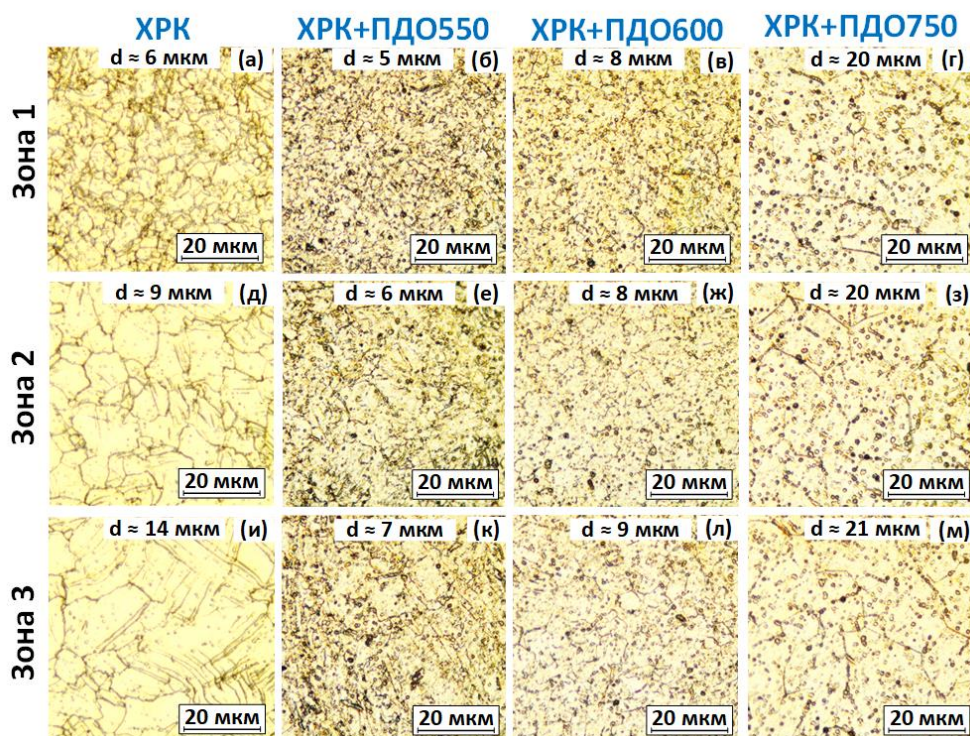


Рисунок 26 – Структура сплава после ХРК (а, д, и) и ПДО при температурах 550 °С (б, е, к), 600 °С (в, ж, л), 750 °С (г, з, м)

Результаты исследования зеренной структуры методом световой микроскопии показали, что ХРК не устраняет неоднородность структуры по поперечному сечению заготовки, сформированной в ходе РСП, что показано на рисунке 26 а, д, и. Данная неоднородность хорошо исследована и является следствием геликоидального течения металла и неравномерного распределения напряжений в очаге деформации при РСП [167]. Размер зерен после ХРК увеличивается от 6 мкм до 13 мкм от 1 к 3 исследуемой зоне поперечного сечения. Отжиг при 500 °С и 550 °С идентичен с точки зрения структурообразования и приводит к появлению рекристаллизованных зерен около 5 мкм, но неоднородность по всему сечению сохраняется. Увеличение температуры ПДО до 750 °С приводит к развитию статической рекристаллизации и росту среднего размера зерна более 20 мкм, что показано на рисунке 27 [212].

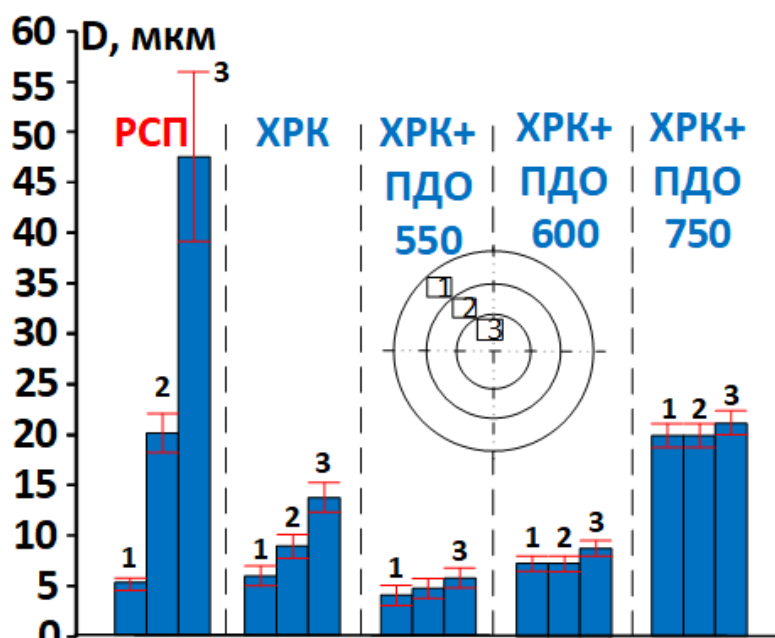


Рисунок 27 – Средний размер зерна β -фазы по поперечному сечению прутковой заготовки после различных режимов НТМО [212]

Результаты рентгеноструктурного сплава после НТМО анализа представлены на рисунке 28. Основной фазовой составляющей после НТМО является β -фаза. После всех видов НТМО, за исключением ХРК+ПДО750, наблюдается некоторое количество α'' -мартенсита напряжения (после ХРК) или охлаждения. Некоторое количество α -фазы также присутствует после ПДО при 500 °С [212].

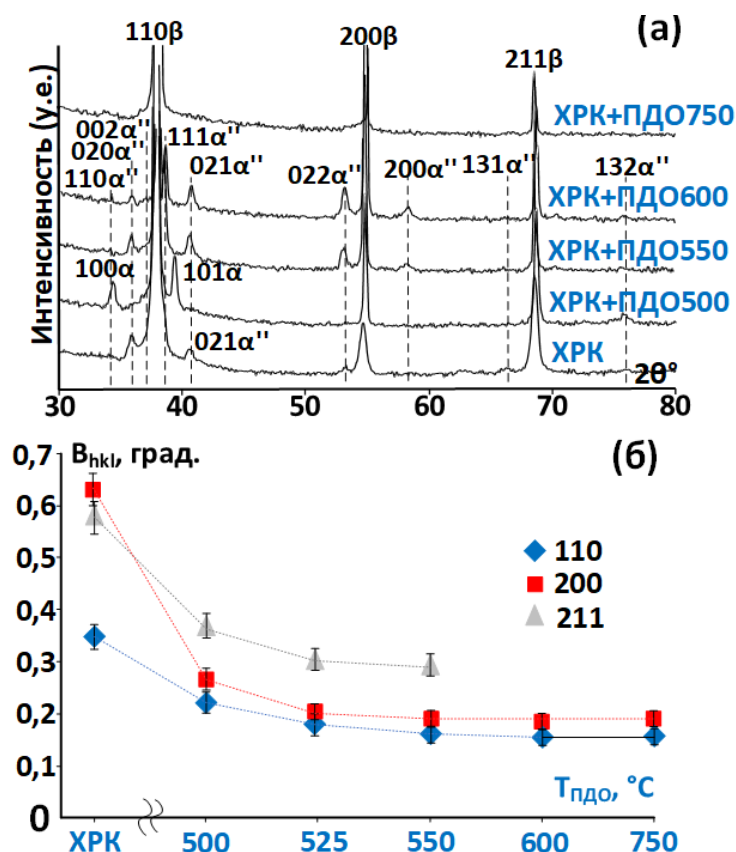


Рисунок 28 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-Zr-Nb после НТМО (а). Изменение полуширины линий β -фазы после НТМО (б) [212]

Кристаллографический ресурс обратимой деформации составил $\varepsilon_{\beta \leftrightarrow \alpha}^{\max} \approx 5,9 \%$ независимо от ТМО. Изменения полуширины рентгеновских линий β -фазы, представленная на рисунке 28 б отражают эволюцию дефектности решетки в результате применения различных режимов ТМО. Ожидаемо, наиболее широкие линии β -фазы характерны для сплава после ХРК. Последующее ПДО приводит к значительному уменьшению полуширины линий, что является следствием разупрочнения материала в связи с протеканием статической полигонизации и рекристаллизации [212].

4.2 Исследование влияния ВТМО на структурно-фазовое состояние сплава Ti-Zr-Nb

Микрофотографии сплава и гистограмма изменения среднего размера зерна в поперечном сечении в трёх зонах прутковых полуфабрикатов после ВТМО представлены на рисунке 29 и рисунке 30 соответственно.

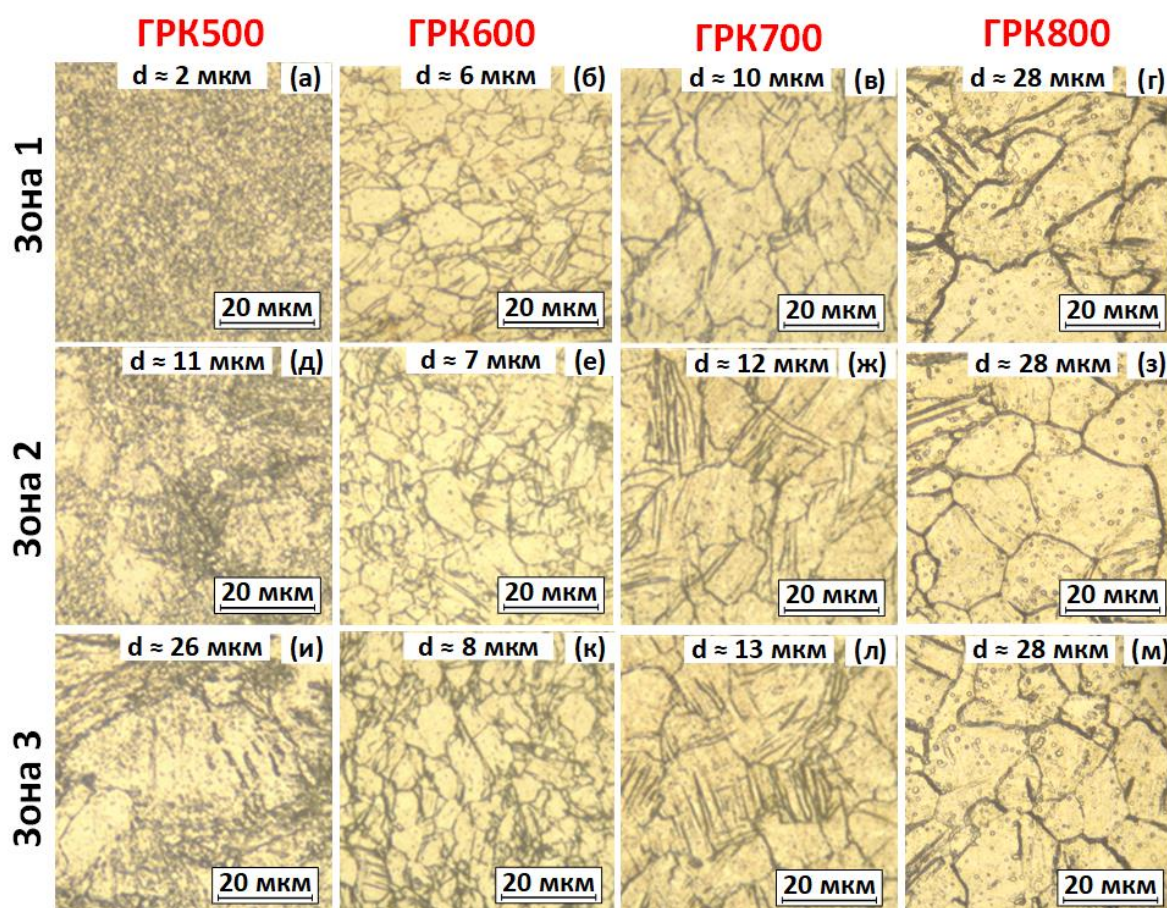


Рисунок 29 – Структура сплава после ХРК (а, д, и) и ПДО при температурах 550 °С (б, е, к), 600 °С (в, ж, л), 750 °С (г, з, м)

В случае ВТМО, после ГРК500 структурная неоднородность, сформированная в ходе РСП, сохраняется, а средний размер зерен уменьшается во всех трех зонах, что показано на рисунке 30. Следует отметить, что, после ГРК500 средний размер зерна уменьшается быстрее в периферийной зоне (от 5 до 2 мкм), чем в центральной (от 32 до 26 мкм) и промежуточной (от 14 до 11 мкм), что свидетельствует о значительном развитии процессов статической рекристаллизации при промежуточных нагревах в ходе ГРК. При температурах 600 °С и 700 °С ГРК приводит к формированию структуры с более однородным распределением размеров зерен в трёх исследуемых зонах. Сплав Ti-Zr-Nb обладает высокой устойчивостью к динамической рекристаллизации при деформации в диапазоне температур 600–1000 °С, что было показано в Главе 3. Таким образом, гомогенизация зеренной структуры во время ВТМО вызвана процессом статической рекристаллизации, происходящим во время пауз между проходами в ходе ГРК [212].

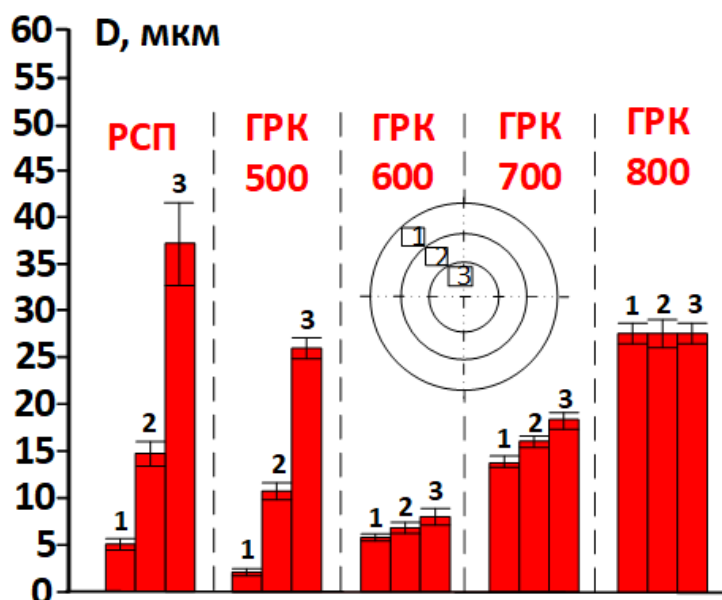


Рисунок 30 – Средний размер зерна β -фазы по поперечному сечению прутковой заготовки после различных режимов VTMO [212]

Результаты рентгеноструктурного для сплава после НТМО анализа представлены на рисунке 31.

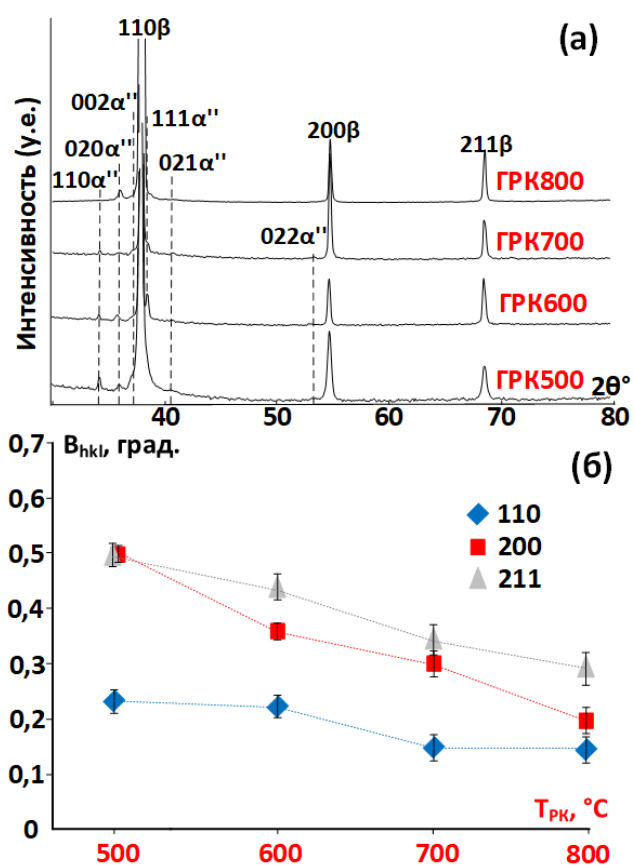


Рисунок 31 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-Zr-Nb после VTMO (а). Изменение полуширины линий β -фазы после VTMO (б) [212]

В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что так же, как и в случае НТМО, после ГРК основной фазовой составляющей является β -фаза. После ГРК при 500 и 600 °С образуется небольшое количество α'' -мартенсита. С повышением температуры ГРК полуширина всех линий β -фазы уменьшается, что указывает на снижение концентрации дефектов кристаллического строения при более высоких температурах деформации, что показано на рисунке 31 б [212].

4.3 Исследование влияния ТМО на структуру, субструктуру и кристаллографическую текстуру сплава Ti-Zr-Nb методом EBSD

Структуру, субструктуру и кристаллографическую текстуру сплава после НТМО и ВТМО изучали с помощью EBSD анализа в трёх зонах, от периферии к центру поперечного сечения пруткового полуфабриката. Полученные EBSD изображения представлены на рисунках 32, 33. После ХРК + ПДО550 в периферийной зоне поперечного сечения наблюдаются преимущественно рекристаллизованные зерна размером до 5 мкм (рисунок 32 а). При переходе к промежуточной и центральной зонам поперечного сечения в структуре проявляются области с большим количеством малоугловых границ (субзерна размером $\sim 1,3 \pm 0,3$ мкм) и небольшим количеством равноосных зерен, что указывает на протекание статической полигонизации, сопровождающейся образованием субзерен, одновременно с рекристаллизацией (образования зерен из субзерен) [212].

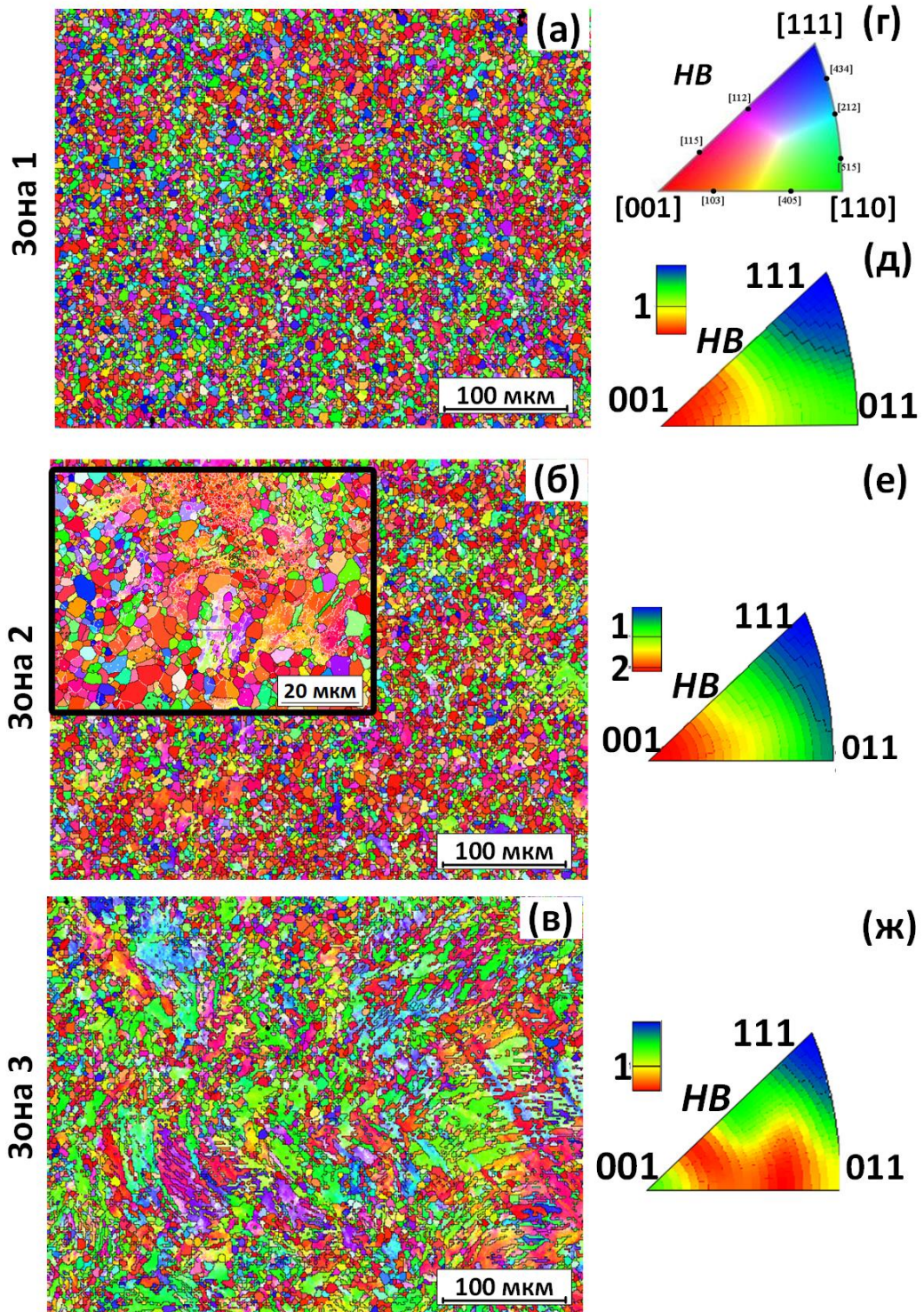


Рисунок 32 – Изображения EBSD, обратные полюсные фигуры после НТМО в трёх зонах поперечного сечения: периферийная зона 1 (а, д); промежуточная зона (б, е); центральная зона (в, ж). Карта распределения ориентировок (г). Черные линии соответствуют высокоугловым границам ($>15^\circ$), белые линии – малоугловым границам ($2-15^\circ$). HB – направление вытяжки [212]

Образцы прутков после ГРК500 и ГРК800 не были отобраны для детального анализа структуры и текстуры. ГРК при 500 °С не способствует эффективной проработке структуры и приводит к усилению неоднородности. Прутковый полуфабрикат после ГРК500 в ходе выполнения правки разрушился в средней части, поэтому последующей шлифовке не был подвергнут. ГРК при 800 °С приводит к формированию толстого дефектного оксидного слоя в процессе многократных промежуточных выдержек в печи в ходе РК. В результате шлифовки пруткового полуфабриката после ГРК800 до требуемого диаметра на его поверхности сохранялись цвета побежалости желтых оттенков. Указанные особенности ограничивают технологические возможности ВТМО для получения высококачественных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb с применением ротационнойковки при температурах 500 °С снизу и 800 °С сверху [212].

Как видно на рисунке 33 а–в, что после ГРК600 структура состоит в основном из неравноосных деформированных зерен как у края, так и в центре поперечного сечения. Внутри этих зерен существует множество малоугловых границ, что свидетельствует о протекании процессов динамического возврата и/или полигонизации. По различию в цвете структурных элементов видно, что кристаллографическая текстура по поперечному сечению прутка после РК при 600 °С сильно неоднородна. После повышения температуры ГРК до 700 °С размер зерна увеличивается, а морфология зеренной структуры сохраняется [212].

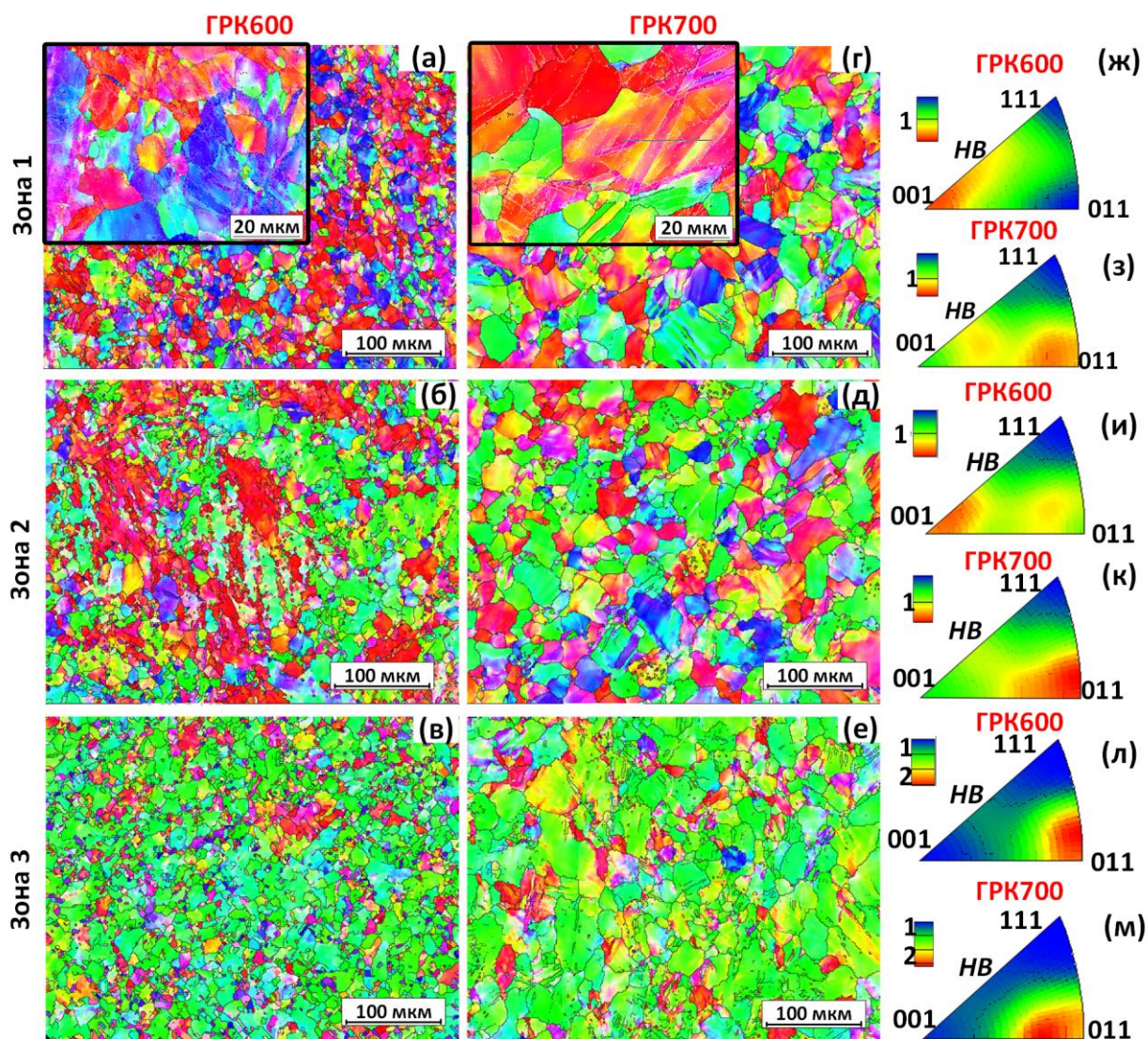


Рисунок 33 – Изображения EBSD, обратные полюсные фигуры после ГРК600 (а-в, ж, и, к) и ГРК700 (г-е, з, к, м) в трёх зонах поперечного сечения: периферийная зона 1 (а, г, ж, з); промежуточная зона (б, д, и, к); центральная зона (в, е, л, м). Черные линии соответствуют высокоугловым границам ($>15^\circ$), белые линии — малоугловым границам ($2-15^\circ$). НВ – направление вытяжки [212]

Стоит отметить, что морфология зеренной структуры, сформированной в результате ВТМО, значительно отличается от той, что получена в ходе НТМО. Специфика ВТМО обусловлена одновременным воздействием температуры и деформации, что определяет динамический характер процессов возврата, полигонизации и рекристаллизации. Поскольку степень реализации этих процессов зависит от температуры и условий деформации в отдельном объеме материала, трудно разделить их индивидуальный вклад в конечное структурное состояние. В перерывах между проходами ГРК заготовка находится в печи в течение 5–10 мин, что приводит к развитию процессов статической

рекристаллизации деформированной структуры материала и изменению размера зерна, как это было показано в Главе 3. Поэтому, окончательная структура прутковых полуфабрикатов, получаемых методом ВТМО, является комбинированным результатом статической рекристаллизации, происходящей во время пауз между проходами ГРК, и динамической полигонизации, происходящей во время последнего прохода [212].

Обратные полюсные фигуры, показанные на рисунках 32 д-ж и 33 ж-м, иллюстрируют кристаллографическую текстуру сплава после НТМО и ВТМО в тех же областях, что и на изображениях EBSD. После НТМО, включающей ХРК + ПДО550 в периферийных и промежуточных зонах поперечного сечения в результате статической рекристаллизации образуется кристаллографическая текстура с максимальной интенсивностью в направлении $[001]_{\beta}$, параллельном направлению вытяжки (НВ) (рисунок 32 д, е). В центральной части поперечного сечения (рисунок 32 в) текстура размыта и не имеет четкого максимума интенсивности [212].

После ВТМО кристаллографическая текстура отличается большей однородностью. При ГРК600 относительно слабая текстура с максимальной интенсивностью в направлении $[001]_{\beta}$ меняется на относительно сильную текстуру с максимальной интенсивностью в направлении $[011]_{\beta}$ при пересечении поперечного сечения пруткового полуфабриката от периферии к центру (рисунок 33 ж, и, л). Согласно предыдущим исследованиям, сформированная в ходе ГРК600 кристаллографическая текстура способствует низкому модулю Юнга и относительно высокой обратимой деформации [144,150]. После ГРК700 образуется наиболее однородная кристаллографическая текстура по поперечному сечению с максимальной интенсивностью, близкой к направлению $[011]_{\beta}$, параллельному направлению вытяжки прутка (рисунок 33 з, к, м). Причины различий в формировании кристаллографической текстуры после НТМО и ВТМО могут быть связаны с различными фазовым составом и температурными условиями ТМО. Так, в случае НТМО текстура образуется в ходе нагрева сплава после ХРК, содержащего α'' -мартенсит напряжения и новообразованные зерна β -фазы могут наследовать кристаллографическую текстуру α'' -мартенсита. В случае ВТМО процесс формирования текстуры в областях чистой β -фазы происходит во время проходов ГРК, чередующихся с перерывами между проходами [212].

Следует отметить, что до настоящего времени большинство исследований по формированию кристаллографической текстуры в метастабильных β -титановых сплавах проводились для различных комбинаций процессов продольной холодной прокатки и высокотемпературного отжига [133,137,144,160,161]. Существует гораздо меньше исследований по формированию текстуры при деформации горячим сжатием этих сплавов [213–215]. Поскольку в нашей работе процесс формирования текстуры во время операций

РК и РСП происходит в еще более сложных условиях напряженно-деформированного состояния и температуры, этот аспект, безусловно, требует отдельного изучения [212].

4.4 Исследование влияния ТМО на механические свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

На рисунке 34 показаны типичные диаграммы деформации растяжением и механические свойства, полученные в ходе статических испытаний сплава Ti-Zr-Nb после НТМО и ВТМО. В результате механических испытаний на растяжение установлено, что после НТМО, включая ПДО550, сплав демонстрирует относительно высокую прочность ($\sigma_{\epsilon} = 680 \pm 10$ МПа) так же, как и в случае ГРК500 ($\sigma_{\epsilon} = 720 \pm 18$ МПа), что связано с высокой плотностью дефектов кристаллической решетки. С повышением температуры ГРК максимальная прочность снижается и достигает 580 ± 22 МПа после ГРК при температуре 700 °С (рисунок 34 б). Также стоит отметить, что после ГРК700 сплав демонстрирует самый низкий фазовый предел текучести $\sigma_{tr} \approx 290$ МПа. Несмотря на значительные изменения значений прочности, пластичность сплава остается на том же уровне после всех видов ТМО ($\delta > 10\%$). Независимо от ТМО сплав имеет низкий инженерный модуль Юнга (менее 45 ГПа), а наименьшее значение модуля Юнга E составляет ~ 35 ГПа, который достигается после НТМО, включая ПДО при 550 °С, а также после ГРК при 700 °С [212].

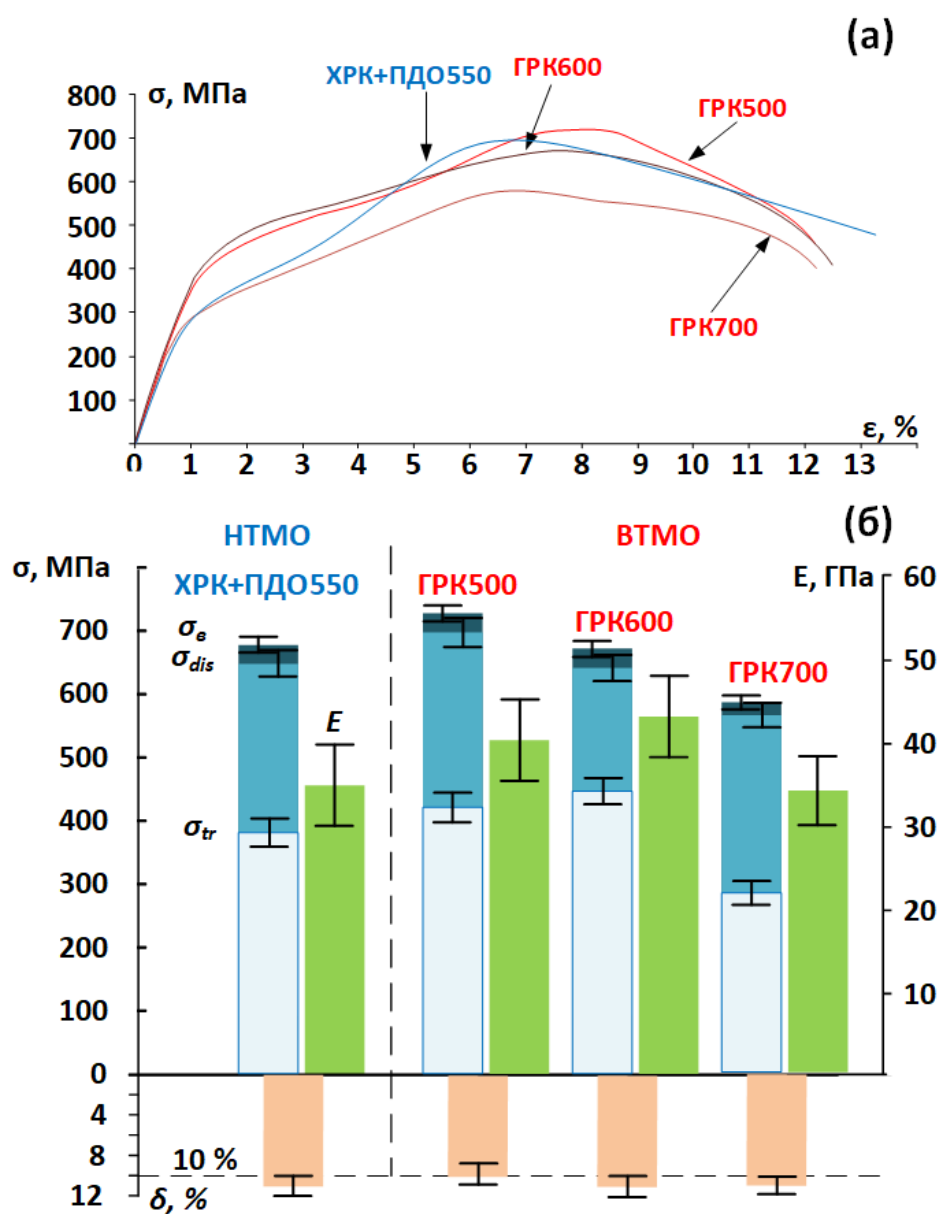


Рисунок 34 – Статические испытания на растяжения сплава Ti–Zr–Nb после НТМО и ВТМО: (а) типичные диаграммы деформации растяжением; (б) механические свойства сплава [212]

4.5 Исследование влияния ТМО на функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti–Zr–Nb

На рисунке 35 показаны диаграммы деформации-разгрузки, полученные в ходе циклических испытаний прутков после различных видов ТМО. Эволюция значений общей обратимой ϵ_r^{tot} и сверхупругой ϵ_r^{se} деформации, накопленной остаточной деформации ϵ_{acc} , фазового σ_{tr} предела текучести в зависимости от цикла представлены на рисунке 36.

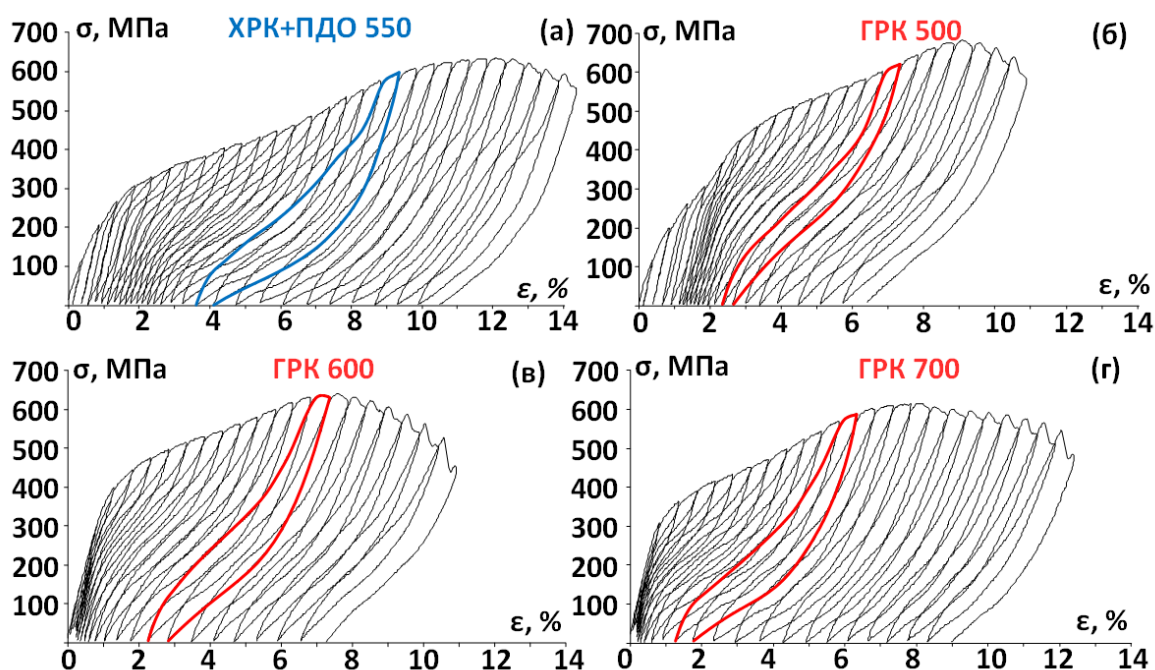


Рисунок 35 – Типичные циклические диаграммы деформации-разгрузки после НТМО и ВТМО: ХРК + ПДО550 (а), ГРК500 (б), ГРК600 (в), ГРК700 (г). Циклы с максимальными значениями обратимой сверхупругой деформации выделены синим цветом и красным цветом [212]

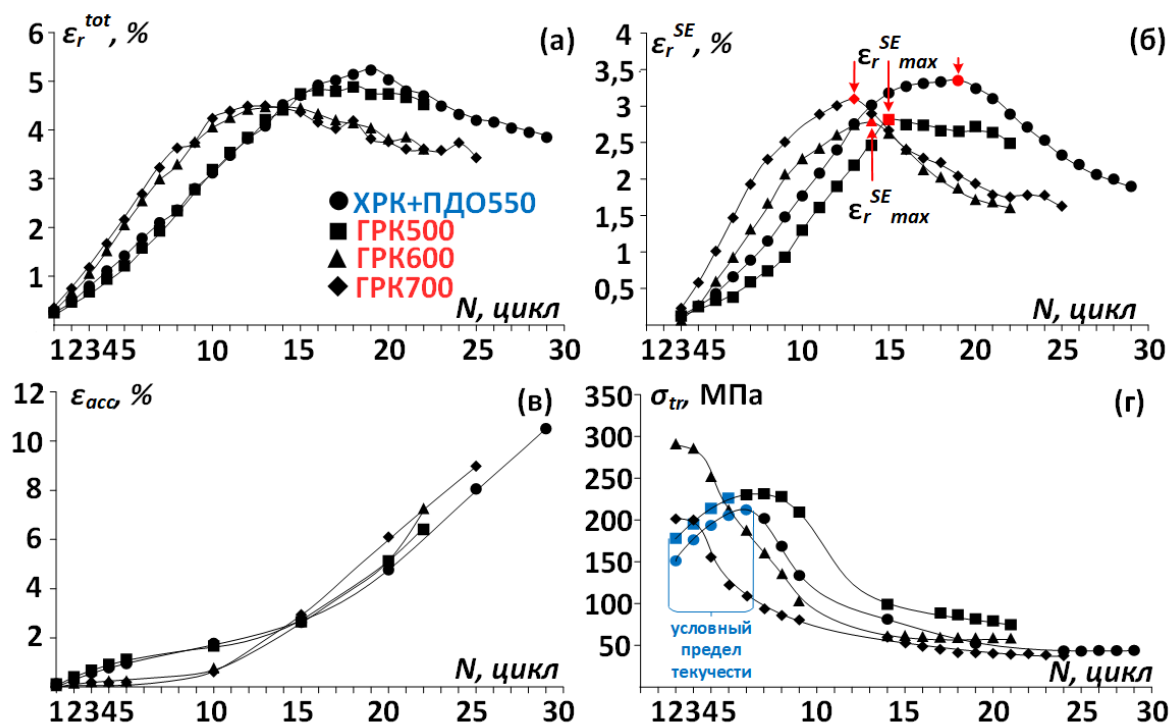


Рисунок 36 – Значения общей обратимой деформации ε_r^{tot} (а), сверхупругой обратимой деформации ε_r^{se} (б), накопленной остаточной деформации ε_{acc} (в), фазового предела текучести σ_{tr} (г) в зависимости от цикла [212]

Значения общей обратимой деформации ε_r^{tot} в купе со сверхупругой обратимой деформацией ε_r^{se} являются основными количественными характеристиками функционального поведения СПФ с точки зрения применения. Результаты функциональных циклических испытаний показали, что изменение сверхупругого поведения сплава после ГРК500 и НТМО, включая ПДО550 схожи: значительное увеличение остаточных деформаций в течение первых нескольких циклов, за которыми следует медленное увеличение сверхупругих обратимых деформаций в ходе циклирования вплоть до 10-го цикла (рисунок 36). После НТМО величина сверхупругой обратимой деформации достигает максимума в 19-м цикле и составляет $\varepsilon_r^{se} = 3,4 \%$ (рисунок 36 б). После ВТМО общая обратимая деформация ε_r^{tot} быстро увеличивается в течение первых 10 циклов, что сопровождается медленным накоплением остаточных деформаций (рисунок 36 а, в). Следует отметить, что после ГРК700 общая обратимая деформация увеличивается быстрее, чем сверхупругая обратимая деформация, которая в свою очередь достигает своего максимума в 13-м цикле и составляет $\varepsilon_r^{se} = 3,1 \%$ (рисунок 36 а, б). Различные изменения упруго-сверхупругого поведения во время циклирования коррелируют с изменением фазового предела текучести в результате различных видов ТМО (рисунок 36 г). Более совершенное сверхупругое поведение наблюдается после ГРК600 и ГРК700 и сопровождается снижением фазового предела текучести σ_{tr} в течение первых 10 циклов (рисунок 36 г). После ХРК + ПДО550 и ГРК500 критические напряжения, видимые как точки перегиба на циклических диаграммах деформации-разгрузки в течение первых 4–5 циклов (рисунок 36 г, выделено синим цветом), не могут быть разделены на фазовый и дислокационный пределы текучести. Когда циклирование продолжается и дислокационный предел текучести превышает фазовый предел текучести из-за дислокационного упрочнения, возникает сверхупругая петля, напряжение пластической деформации в цикле уменьшается и значение σ_{tr} уменьшается [212].

На основании результатов циклических испытаний на растяжение с точки зрения стабильности функциональных свойств прутковые полуфабрикаты после ТМО могут быть классифицированы от лучших до худших как: ГРК700, ГРК600, ХРК+ПДО550 и ГРК500 [212].

4.6 Исследование влияния ТМО на статические и усталостные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb при испытаниях на трёхточечный изгиб

На рисунке 37 показаны диаграммы «напряжение-перемещение» сплава после НТМО и ВТМО, полученные в ходе испытаний на изгиб. Результаты статических испытаний на трёхточечный изгиб показали, что сплав после НТМО проявляет наименьший предел текучести, что, очевидно, соответствует фазовому пределу текучести. После ВТМО на диаграммах «напряжение-перемещение» точки перегиба, соответствующие фазовому пределу текучести, надёжно не выявляются. Различия в механическом поведении для прутковых полуфабрикатов после различных видов ТМО учитываются при выборе уровня напряжений ($0,75$, $0,5$ и $0,25$ от σ_{max}), которые будут приложены во время усталостных испытаний при трехточечном изгибе. Сравнение результатов после РК700 и НТМО, включая ПДО550, показывает, что разница в приложенном напряжении $0,75 \sigma_{max}$ всего в 100 МПа приводит к существенной разнице в перемещении при изгибе $\sim 1,5$ мм. Максимальные значения прочности на изгиб для прутков после всех видов ТМО, находятся в диапазоне 1400–1700 МПа и что превосходят значения большинства β -титановых сплавов, например Ti-13Zr-13Nb (1600–1800 МПа) [216], Ti-10Zr (1000–1500 МПа) [217,218], Ti-25Nb-8Sn-(6-8)Zr (1000–1100 МПа) [219] и Ti-10Zr-(1-20)Mo (1700–2100 МПа) [217].

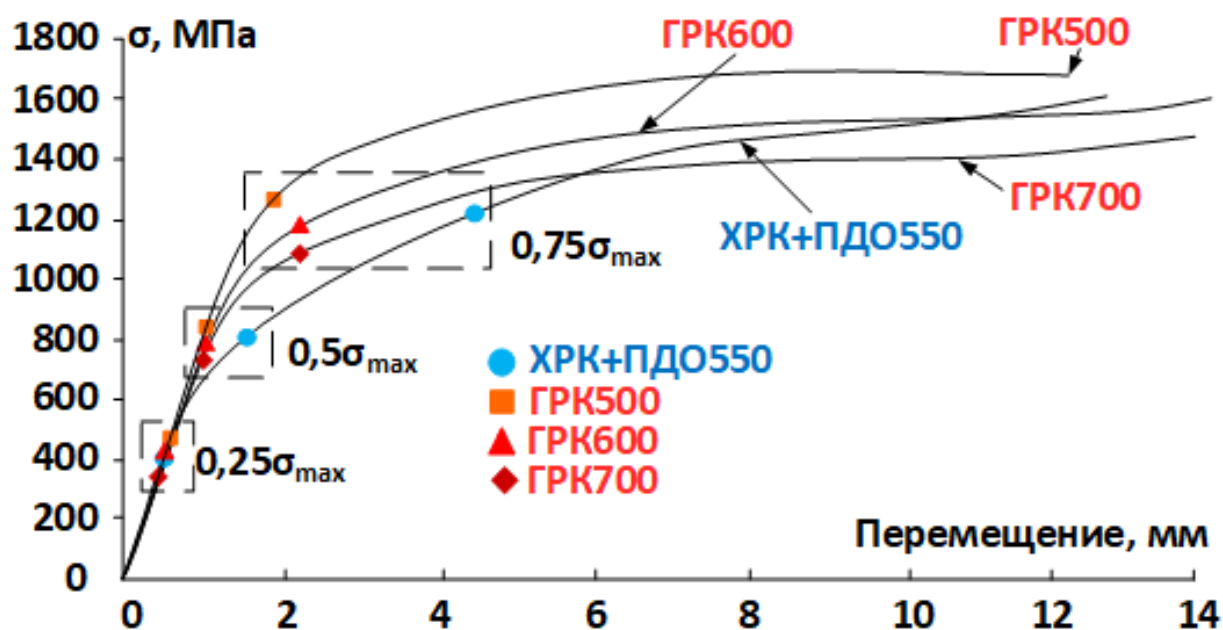


Рисунок 37 – Диаграммы «напряжение-перемещение», полученные в ходе статических испытаний на трёхточечный изгиб сплава Ti-Zr-Nb после НТМО и ВТМО [212]

Усталостные испытания на трёхточечный изгиб проведены с контролируемым напряжением, составляющим 25, 50 и 75 % от максимальной нагрузки при статическом испытании (рисунок 37). Полученные в ходе усталостных испытаний диаграммы «напряжение-перемещение» для прутковых полуфабрикатов после НТМО и ВТМО Ti-Zr-Nb представлены на рисунке 38.

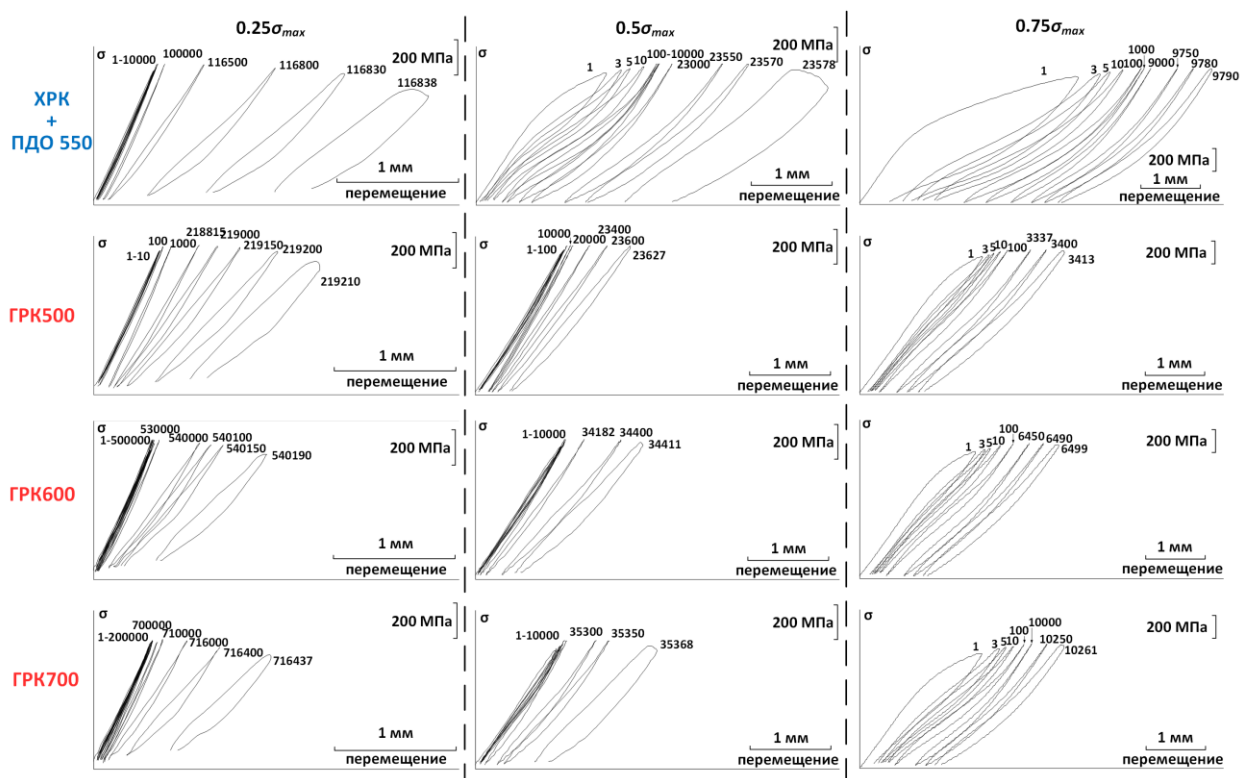


Рисунок 38 – Диаграммы «напряжение-перемещение», полученные в ходе циклических испытаний на трёхточечный изгиб сплава Ti-Zr-Nb после НТМО и ВТМО [212]

Основные результаты усталостных испытаний, определяемые в количестве циклов до разрушения (усталостная долговечность), представлены на рисунке 39 в виде кривой Веллера [212].

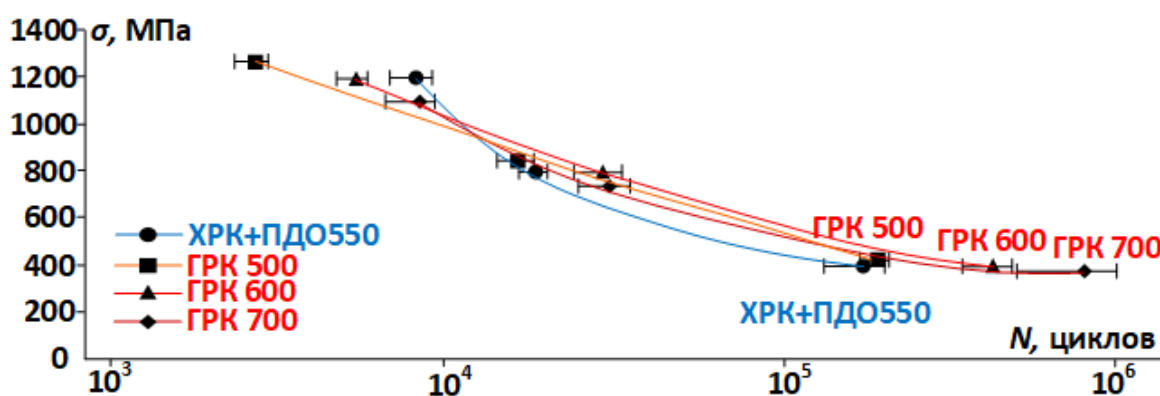


Рисунок 39 – Зависимость количества циклов до разрушения от величины напряжения при испытании сплава Ti-Zr-Nb на усталость при трехточечном изгибе после НТМО и ВТМО [212]

При самых высоких напряжениях 0,75 от σ_{max} усталостная долговечность сплава после ХРК + ПДО550 и ГРК700 одинаково высокая (около 10000 циклов). При этом напряжение, приложенное к пруткам после ХРК + ПДО550, выше, чем напряжение, приложенное к пруткам после ГРК700 (~1200 МПа против ~1100 МПа). Когда величина напряжения уменьшается (не более 0,5 от σ_{max}), количество циклов до разрушения после ВТМО становится выше, чем после НТМО (~35000 циклов против ~21000 циклов). Уменьшение величины напряжения до минимума (0,25 от σ_{max}) способствует увеличению разницы в усталостной долговечности сплава после НТМО и ВТМО. Наибольшая усталостная долговечность (~10⁶ циклов до разрушения) проявляется в сплаве после ГРК700 в условиях циклических испытаний с напряжением 400 МПа [212].

4.7 Заключение по Главе 4

Результаты исследования влияния НТМО и ВТМО на структурно-фазовый состав, текстуру, а также механические и функциональные свойства сплава Ti-19Zr-14Nb позволяют сделать следующие выводы

1. В результате НТМО, сочетающей ХРК и ПДО при 550 °С, в периферийных зонах прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb формируется статически рекристаллизованная мелкозернистая структура (размер зерна <5 мкм) с максимальной интенсивностью текстуры в направлении [001]_в, параллельном направлению вытяжки, в то время как в центральной части поперечного сечения прутка образуется смешанная статически рекристаллизованная структура (средний размер зерна ~5 мкм) и

полигонизованная субструктура (средний размер субзерна ~ 1 мкм). Повышение температуры ПДО до 750°C приводит к развитию рекристаллизации и росту зерен.

2. После НТМО, включающей ПДО при 550°C , прутковые полуфабрикаты из сплава Ti-Zr-Nb демонстрируют наилучшее сочетание механических и функциональных свойств: относительно высокую прочность ($\sigma_e \approx 680$ МПа), низкий инженерный модуль Юнга ($E < 40$ ГПа) и высокую максимальную обратимую сверхупругую деформацию ($\varepsilon_r^{se}{}_{max} = 3,4\%$), а также высокую прочность при испытаниях на трехточечный изгиб ($\sigma_{max} = 1600$ МПа).

3. ВТМО прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb, включающая ГРК при 600 – 700°C , приводит к формированию более однородной по сравнению с НТМО динамически полигонизованной субструктуры β -фазы с размером субзерен ~ 2 мкм внутри зерен среднего размера 5 – 10 мкм после ГРК при 600°C и 15 – 20 мкм после ГРК при 700°C . ГРК при температуре 700°C способствует формированию в сплаве наиболее однородной по поперечному сечению прутка благоприятной кристаллографической текстуры с максимальной интенсивностью, близкой к направлению $[011]_\beta$, параллельному направлению вытяжки.

4. Прочность сплава после ВТМО уменьшается с повышением температуры ГРК ($\sigma_e \approx 670$ МПа для ГРК600 и ≈ 590 МПа для ГРК700), что связано с уменьшением концентрации дефектов решетки (плотности дислокаций и концентрации субграниц). Снижение прочности после ГРК700 компенсируется более высокой обратимой сверхупругой деформацией ($\varepsilon_r^{se}{}_{max} = 3,1\%$) и более низким инженерным модулем Юнга ($E < 40$ ГПа) по сравнению с $\varepsilon_r^{se}{}_{max} = 2,7\%$ и $E \approx 45$ ГПа после ГРК600. Сплав, подвергнутый ВТМО, проявляет стабильность функциональных свойств при циклических испытаниях на растяжение и наибольшую функциональную усталостную долговечность в условиях трехточечного изгиба.

В результате исследований был выбран режим ВТМО, а именно ГРК при 700°C , как наиболее рациональный среди изученных схем ТМО, в результате которого прутки обладают высокими механическими и функциональными свойствами. Дополнительные способы повышения свойств, реализуемые в промышленных условиях, такие как условия охлаждения и дополнительный отжиг после ВТМО, а также старение, пока не изучено. Влияние указанных методов финальной ТМО на структурно-фазовое состояние, механические и функциональные свойства представлены в Главах 5 и 6.

Глава 5 Влияние условий охлаждения и ПДО после ВТМО, на структуру и свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

В Главе 5 рассмотрены результаты исследования влияния дополнительных способов повышения свойств, реализуемых в промышленных условиях, такие как условия охлаждения прутка после заключительного прохода ГРК и дополнительный отжиг после ВТМО на структурно-фазовое состояние, механические и функциональные свойства прутковых полуфабрикатов. Предполагается, что замена воздушного охлаждения на водную закалку на последнем этапе обработки после ГРК позволит зафиксировать структурно-фазовое состояние после ВТМО и предотвратить развитие процессов разупрочнения.

5.1 Исследование влияния условий охлаждения и ПДО на структурно-фазовое состояние сплава Ti-Zr-Nb

На рисунках 40, 41 представлена структура поперечных и продольных сечений прутковых полуфабрикатов после различных видов ТМО. Результаты измерений среднего размера зерна для двух сечений представлены на рисунке 42. ГРК при 600 °С и 700 °С приводит к образованию однородной структуры в поперечном сечении со средним размером зерна 3–5 мкм и 10–20 мкм, соответственно. Стоит отметить, что средний размер зерна в сплаве после ВТМО с ВО систематически выше, чем с ЗВ, из-за более низкой скорости охлаждения, которая способствует миграции границ зерен. Из рисунка 40 (г-е, к-м) видно, что РК независимо от температуры и скорости охлаждения, приводит к образованию вытянутой в направлении вытяжки структуры. Так, средний размер зерна, измеренный по секущим, параллельным направлению вытяжки ($\parallel$ НВ) заметно выше, чем средний размер, измеренный по секущим перпендикулярным направлению вытяжки ($\perp$ НВ). В результате ХРК образуются наиболее удлиненные зерна со средним размером зерна ($\parallel$ НВ $\times\perp$ НВ) = 8,7 $\times$ 3,2 мкм и 40 $\times$ 18 мкм после ГРК при 600 °С и 700 °С, соответственно [146].

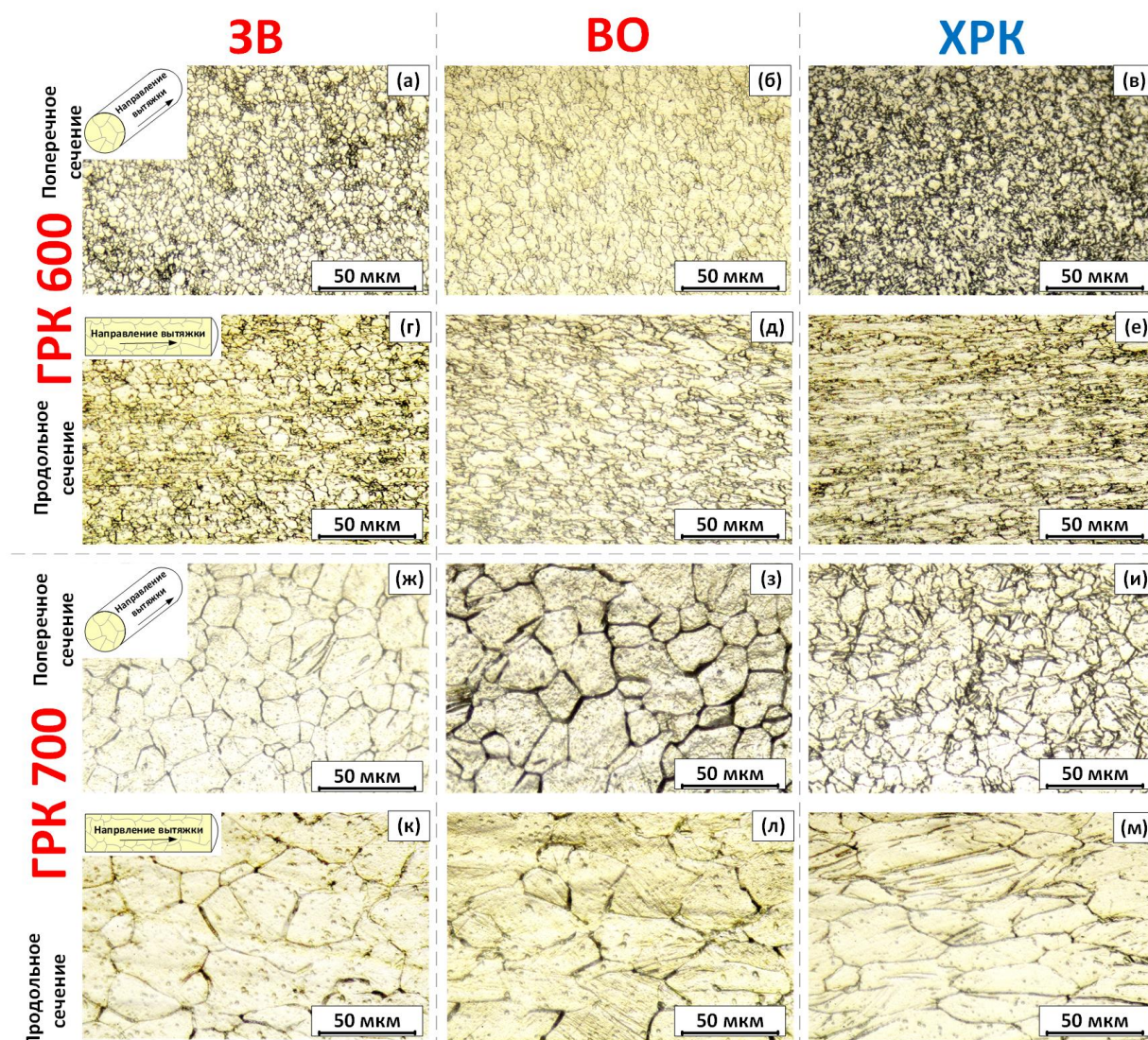


Рисунок 40 – Структура сплава Ti-Zr-Nb после: ГРК600 + 3В (а, г); ГРК600 + ВО (б, д); ГРК600 + ХРК (в, е); ГРК700 + 3В (ж, к); ГР700 + ВО (з, л); ГРК700 + ХРК (и, м) [146]

ПДО при температуре 525 °С по-разному влияет на структуру в зависимости от температуры РК (ГРК600 и ГРК700) и среды охлаждения (рисунок 41 а, в, д, ж). После ГРК700 + ХРК + ПДО525, из-за процесса статической рекристаллизации, структура становится более мелкозернистой, со средним размером зерна ≤ 10 мкм (рисунок 41 ж). После ГРК600 + ХРК + ПДО525 зерна становятся равноосными, но их средний размер остается на том же уровне ~ 5 мкм (рисунок 40 в). ПДО при температуре 525 °С после ВТМО и ВО/3В изменяет форму зерен на более равноосную по сравнению с состоянием, предшествующим ПДО, без изменения среднего размера зерна (рисунок 41 а, д и рисунок 42 а). После ПДО при 750 °С образуется статически рекристаллизованная структура с зернами, имеющими средний размер 29–35 мкм, независимо от температуры РК и условий охлаждения (рисунок 41 б, г, е, з и рисунок 42) [146].

ПДО 525

ПДО 750

Продольное сечение

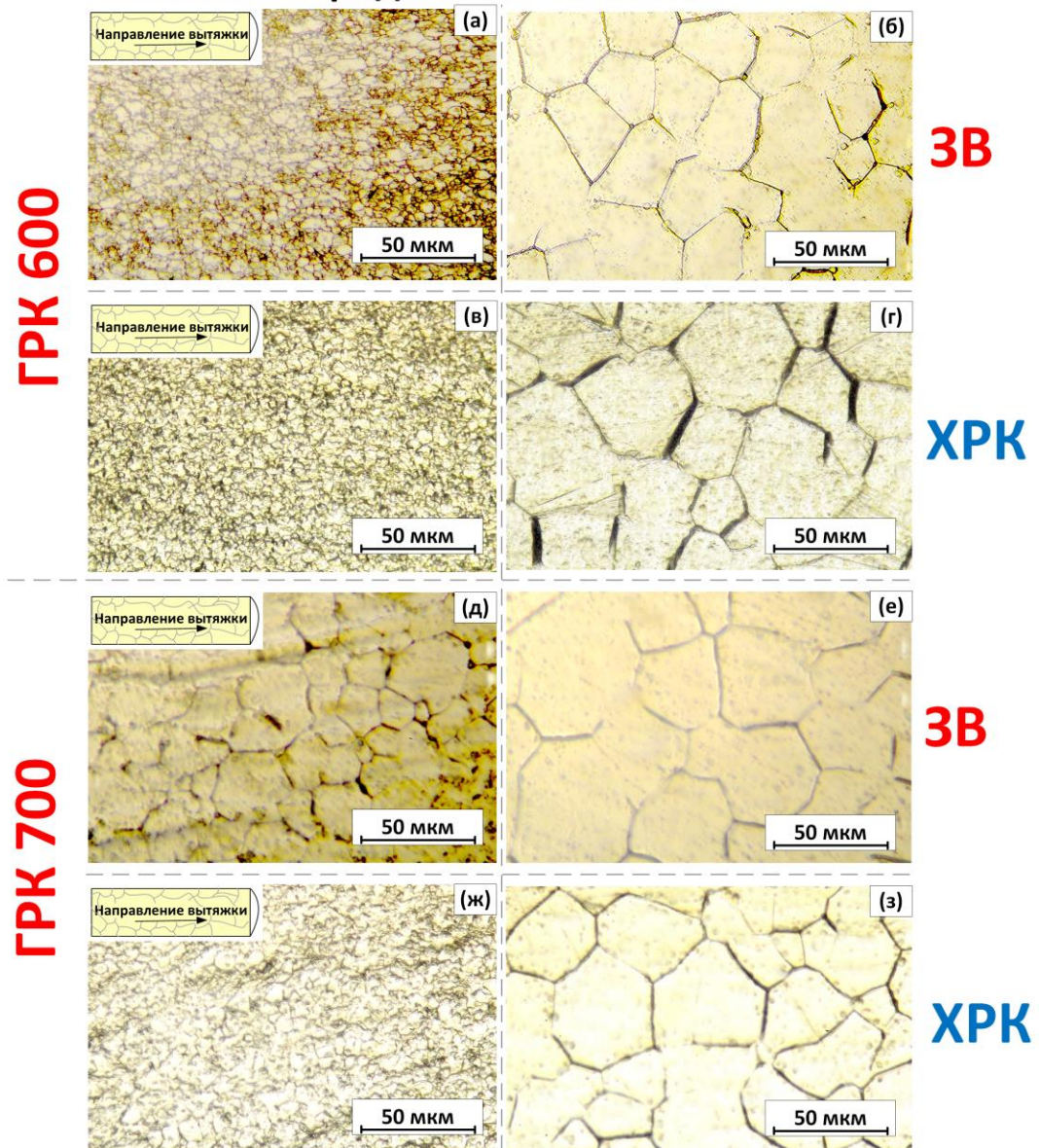


Рисунок 41 – Структура сплава Ti-Zr-Nb после ПДО при: (а, в, д, ж) 525 °С; (б, г, е, з) 750 °С [146]

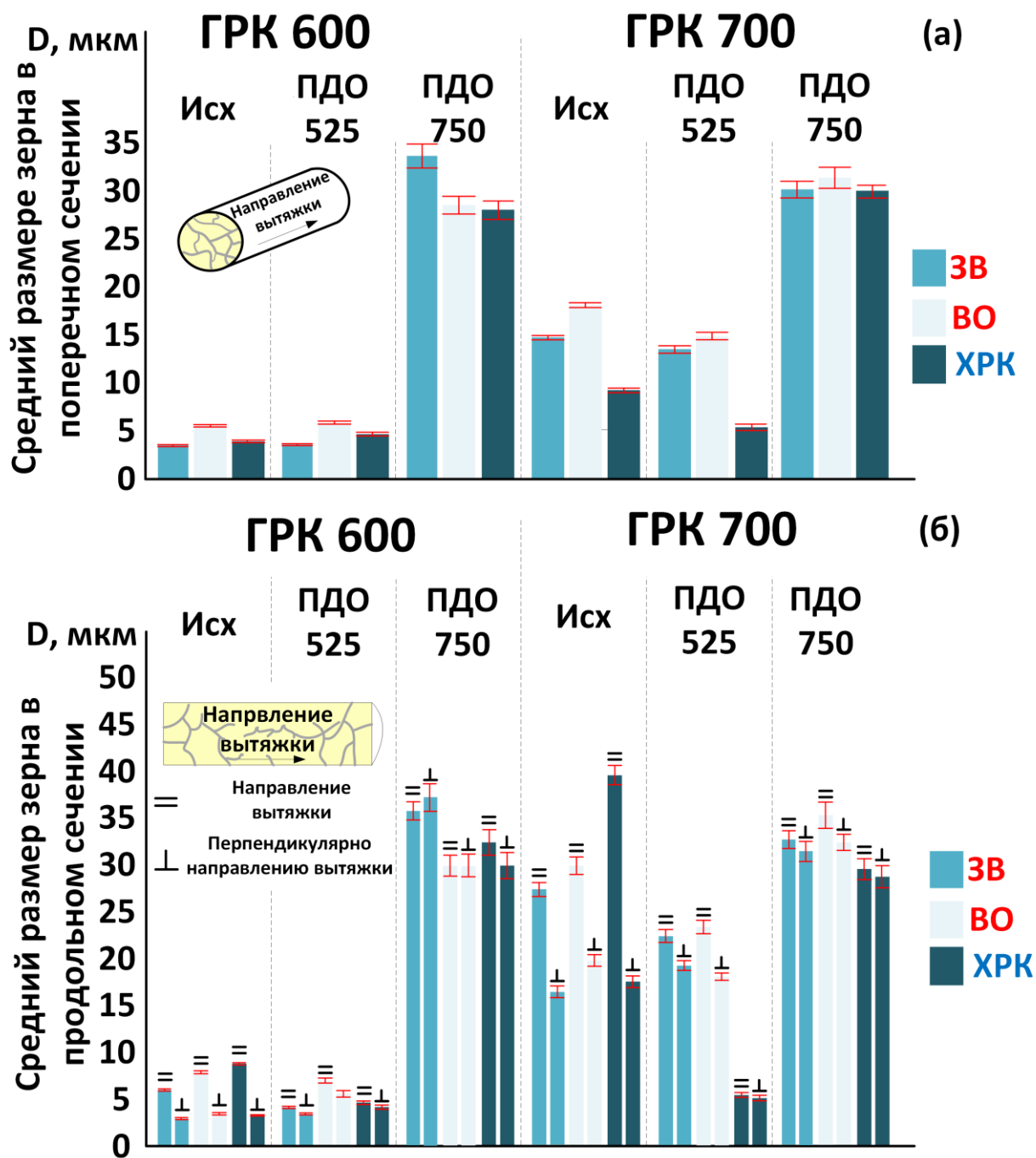


Рисунок 42 – Средний размер зерна β -фазы сплава Ti-Zr-Nb: (а) поперечное сечение; (б) продольное сечение [146]

На рисунке 43 представлены результаты рентгеноструктурного исследования. Как было показано ранее, ОЦК β -фаза является основной фазовой составляющей после всех режимов ТМО. ХРК приводит к образованию небольшого количества α'' -мартенсита, наведенного напряжением и стабилизированного. Изменение условий охлаждения не приводят к выделению вторичных α - или ω -фаз. Не было обнаружено заметных различий в полуширине линии V_{110} между прутковыми полуфабрикатами после ВТМО с ВО и ЗВ, что

позволяет предположить, что изменение условий охлаждения существенно не влияет на дефектность решётки (рисунок 43 б). Уменьшение полуширины линии V_{110} β -фазы после ПДО указывает на разупрочнение материала, по механизмам полигонизации и рекристаллизации, что коррелирует с результатами EBSD. Стоит отметить, что более широкие рентгеновские линии V_{110} , наблюдаемые после ГРК700 + ХРК + ПДО525 могут указывать сохранение в структуре значительного количества дефектов решетки. Для этого сплава максимальный кристаллографический ресурс обратимой деформации, рассчитанный по рентгенограмме после ГРК600 + ХРК, составляет $\varepsilon_{\beta \leftrightarrow \alpha}^{max} = 4,8 \pm 0,8 \%$. Большая погрешность связана с сильным уширением рентгеновской линии $(020)_{\alpha''}$ [146].

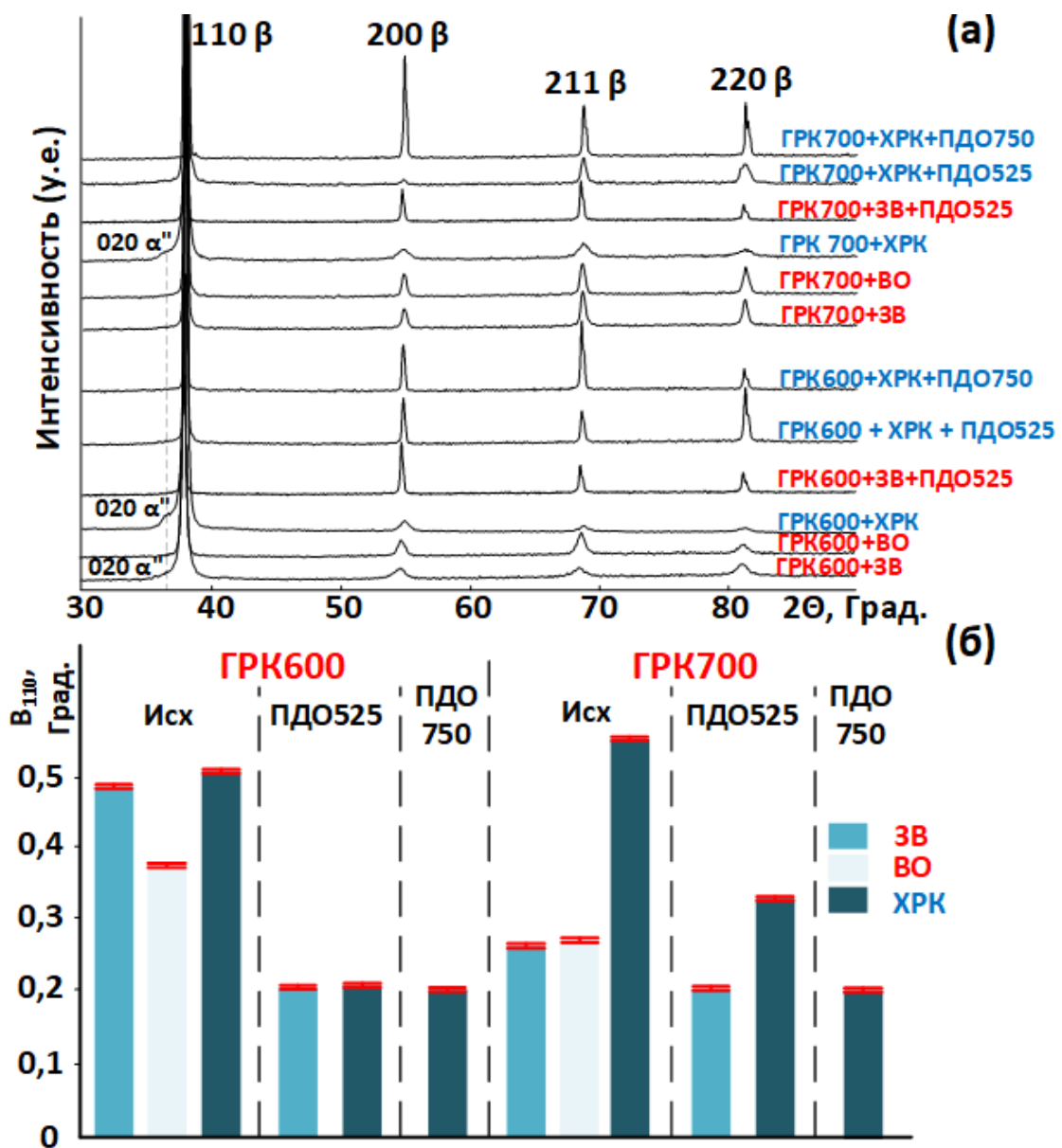


Рисунок 43 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-Zr-Nb (а). Изменение полуширины линии V_{110} β -фазы после различных видов ТМО (б) [146]

5.2 Исследование влияния условий охлаждения и ПДО на структуру, субструктуру и кристаллографическую текстуру сплава Ti-Zr-Nb методом EBSD

Для более детального анализа эволюции структуры, субструктуры, а также для уточнения особенностей процессов структурообразования, были получены EBSD изображения для сплава после ГРК600, 700 + ЗВ и после ГРК600, 700 + ЗВ + ПДО525 (рисунок 44 а, б, г, д, з, и). По полученным изображениям были построены гистограммы распределения среднего размера зерна (рисунок 44 в) и графики изменения углов разориентации на границах по линиям сканирования (рисунок 44 е, ж, к, л). На рисунке 44 а, г, е видно, что ГРК600 + ЗВ приводит к образованию мелкозернистой структуры (средний размер зерна ~ 4 мкм), состоящей из рекристаллизованных равноосных зерен и зерен, вытянутых в направлении вытяжки с дислокационной полигонизованной субструктурой внутри, характеризующейся наличием субзерен, разделенных малоугловыми границами. После ПДО при 525 °С структура зерен практически не изменяется, как показано на рисунке 44 б, д: сохраняется некоторое количество равноосных и удлиненных зерен, в то время как размер зерен немного увеличивается вследствие миграции высокоугловых границ. После ГРК700 + ЗВ структура зерна состоит из сильно вытянутых зерен с развитой субструктурой, что показано на рисунке 44 з. Границы субзерен в этом случае, сформированы путем перераспределения дислокаций в энергетически более благоприятные субграницы. Некоторые области состоят из структурных элементов, разделенных параллельными малоугловыми границами (угол разориентации 10–14°) и высокоугловыми границами (угол разориентации 15–17°), что заметно на рисунке 44 з, к. Увеличение угла разориентаций на границах субзерен согласуются с результатами, описанными в разделе 4.3, и, таким образом, представляют собой начальную стадию непрерывной динамической рекристаллизации. После ПДО при 525 °С количество таких смешанных областей значительно уменьшается, а углы разориентации на сохранившихся параллельных границах увеличиваются и достигают 20–40 ° (рисунок 44 и, л). Размер зерен немного увеличился во всех направлениях из-за миграции высокоугловых границ (рисунок 44 в, и). Таким образом, ПДО при 525 °С после РК при 700 °С приводит к развитию процессов рекристаллизации и полигонизации, о чем свидетельствует увеличение разориентации субзерен/зерен и миграция границ с большим углом разориентировки [146].

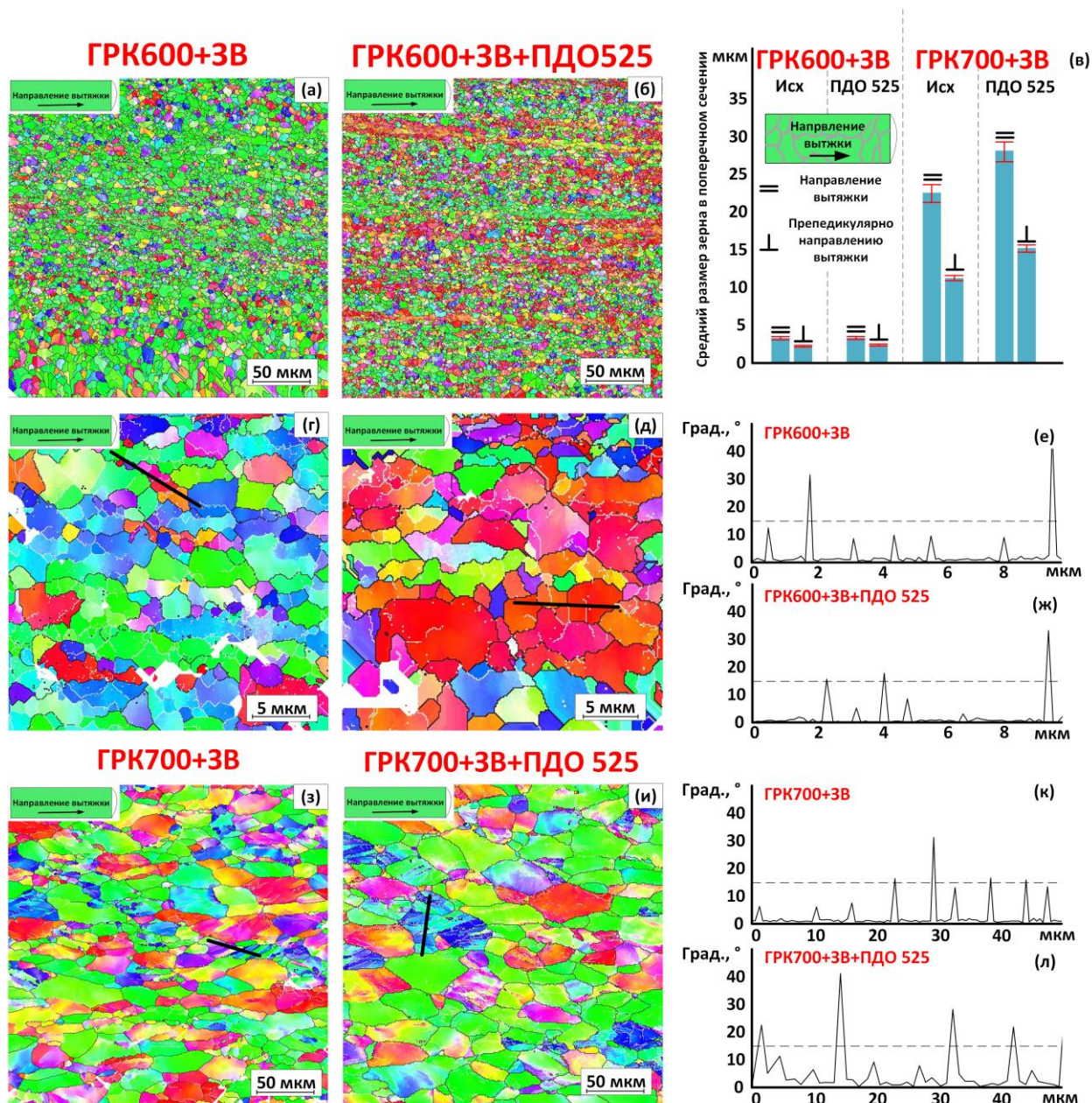


Рисунок 44 – EBSD-изображения сплава после: ГРК600 + 3В (а, г); ГРК600 + 3В+ ПДО525 (б, д); ГРК700 + 3В (з); ГРК700 + 3В +ПДО525 (и). Угол разориентации границ для областей, отмеченных жирной черной линией (е, ж, к, л); средний размер зерна β -фазы, измеренный в продольном и поперечном сечении с использованием изображений EBSD (в) [146]

Обратные полюсные фигуры со шкалами интенсивности, рассчитанные по рассмотренным EBSD-изображениям, показаны на рисунке 45. Для сплава после ГРК600+3В формируется сильная кристаллографическая текстура в направлении $[011]_{\beta}$ параллельно оси пруткового полуфабриката (рисунок 45 а). При последующем ПДО при 525 °С максимальная интенсивность текстуры размывается в направлении

$[001]_{\beta}$ (рисунок 45 б), что может способствовать снижению модуля Юнга. Кристаллографический ресурс обратимой деформации для этого направления можно оценить, как $\sim 4\%$ [108]. Текстура после ГРК при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ЗВ идентична текстуре после ГРК600+ЗВ+ПДО525, но имеет большую интенсивность в направлении $[011]_{\beta}$, что выгодно с точки зрения увеличения обратимой деформации. В целом, после рассматриваемых режимов ТМО в сплаве образуется благоприятная текстура, которая соответствует диапазону кристаллографического ресурса обратимой деформации $4\text{--}6\%$ [146].

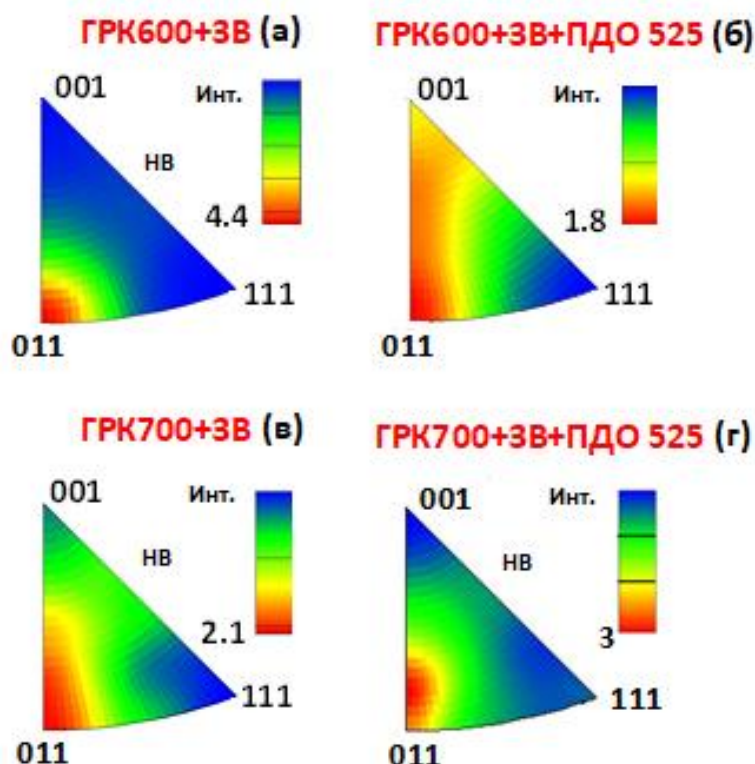


Рисунок 45 – Обратные полюсные фигуры для образцов с ЗВ после: (а) ГРК600 + ЗВ; (б) ГРК600 + ЗВ + ПДО525; (в) ГРК700 + ЗВ; (г) ГРК700 + ЗВ + ПДО525. НВ – направление вытяжки [146]

5.3 Исследование влияния условий охлаждения и ПДО на механические свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

Диаграммы деформации растяжением, полученные в ходе статических испытаний на растяжение для прутковых полуфабрикатов после различных режимов ТМО показаны на рисунке 46, а соответствующие механические свойства представлены на рисунке 47. После ГРК при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ сплав демонстрирует относительно высокую прочность ($\sigma_{\text{с}} = 750\text{--}760\text{ МПа}$) независимо от условий охлаждения, по сравнению с ГРК700 $\sim 630\text{ МПа}$, что обусловлено

комбинированным воздействием мелкозернистой структуры и высокой плотностью дислокаций. ХРК после ГРК600 приводит к небольшому увеличению значения σ_0 (с 747 до 800 МПа), что контрастирует с прутками после ГРК700 + ХРК, где такое упрочнение намного больше (с 632 до 801 МПа). После ПДО при температуре 525 °С предел прочности при растяжении снижается до 635–685 МПа и зависит от условий охлаждения. После ПДО при температуре 750 °С прутковые полуфабрикаты характеризуются более низкой прочностью (540–570 МПа) из-за крупнозернистой структуры и низким уровнем плотности дислокаций. Следует отметить, что после достижения предела прочности при растяжении кривые «напряжение–деформация» показывают неуклонное снижение напряжения, которое связано с образованием шейки в рабочей части образца. Явление «двойной текучести», видимое на диаграмме «напряжение–деформация», указывает на развитие мартенситного превращения, наведенного напряжением. Это типично для всех видов ТМО за исключением ХРК перед отжигом, как показано на рисунке 46 [146].

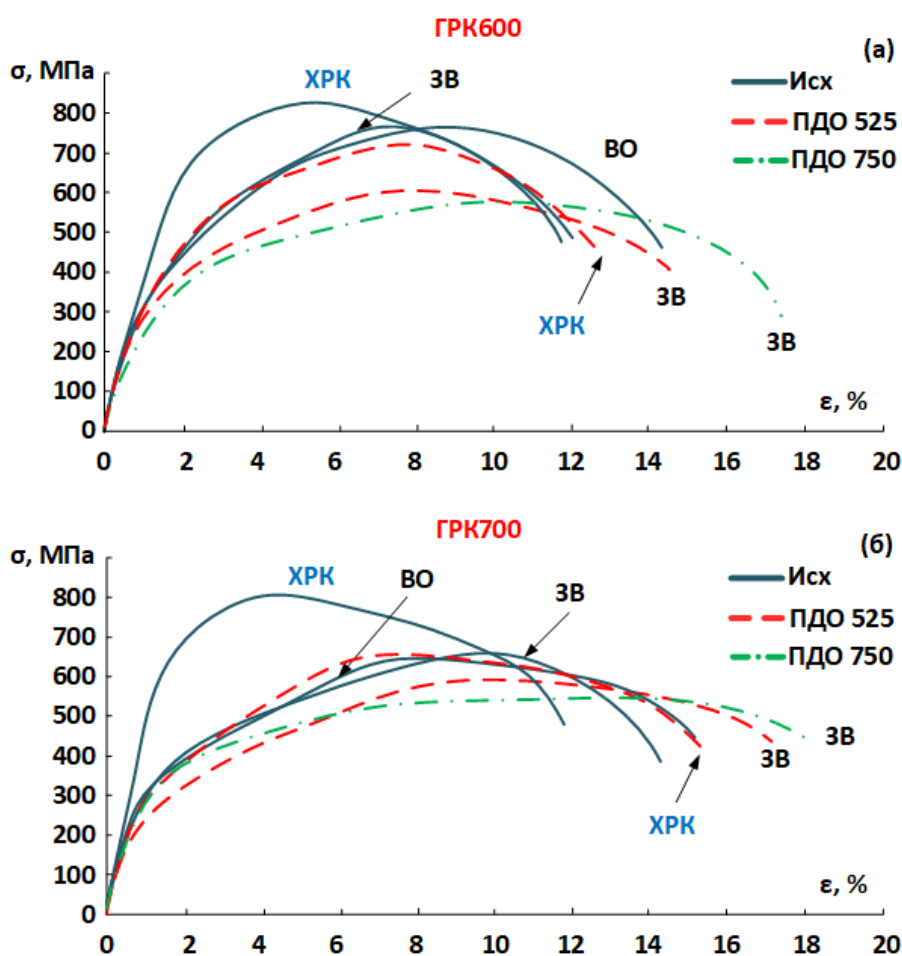


Рисунок 46 – Типичные кривые деформации растяжением для сплава Ti-Zr-Nb после различных режимов ТМО [146]

Фазовый и дислокационный пределы текучести систематически выше после ВТМО с ВО по сравнению с ЗВ (рисунок 47). Так, у сплава после ГРК600+ЗВ фазовый предел текучести составляет ~460 МПа, в то время как после ГРК600+ВО составляет ~560 МПа. Как и предел прочности при растяжении, фазовый и дислокационный пределы текучести уменьшаются после ПДО. Как правило, чем больше разность между дислокационным и фазовым пределами текучести, тем выше сверхупругая обратимая деформация, однако при испытаниях не было обнаружено корреляции между этими параметрами из-за больших ошибок прямого измерения. После различных режимов ТМО относительное удлинение до разрушения составляет более 10 %. После ПДО пластичность увеличивается независимо от температуры ГРК и условий охлаждения, а максимальное удлинение до разрушения 15–20 % сплав проявляет после ПДО при 750 °С [146].

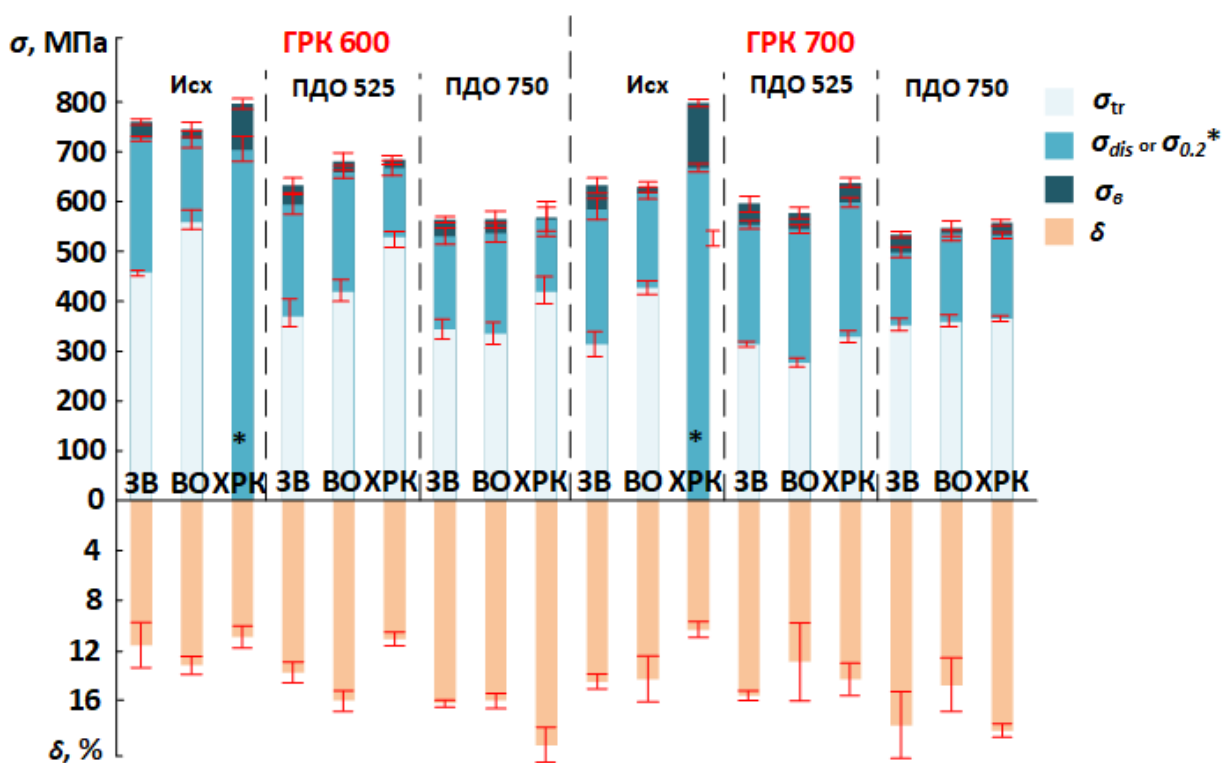


Рисунок 47 – Механические свойства сплава Ti-Zr-Nb после различных режимов ТМО [146]

5.4 Исследование влияния условий охлаждения и ПДО на функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

На рисунке 48 показаны диаграммы деформации-разгрузки, полученные в ходе циклических испытаний по схеме: «нагрузка на 1 % – разгрузка с увеличением деформации

на 1 % в каждом последующем цикле», после различных видов ТМО. На рисунке 49 показаны следующие функциональные характеристики, рассчитанные в цикле с максимальной обратимой сверхупругой деформацией ε_r^{se} : упругая обратимая деформация ε_r^{el} , сверхупругая обратимая деформация ε_r^{se} , общая обратимая деформация ε_r^{tot} , остаточная деформация ε_f [146].

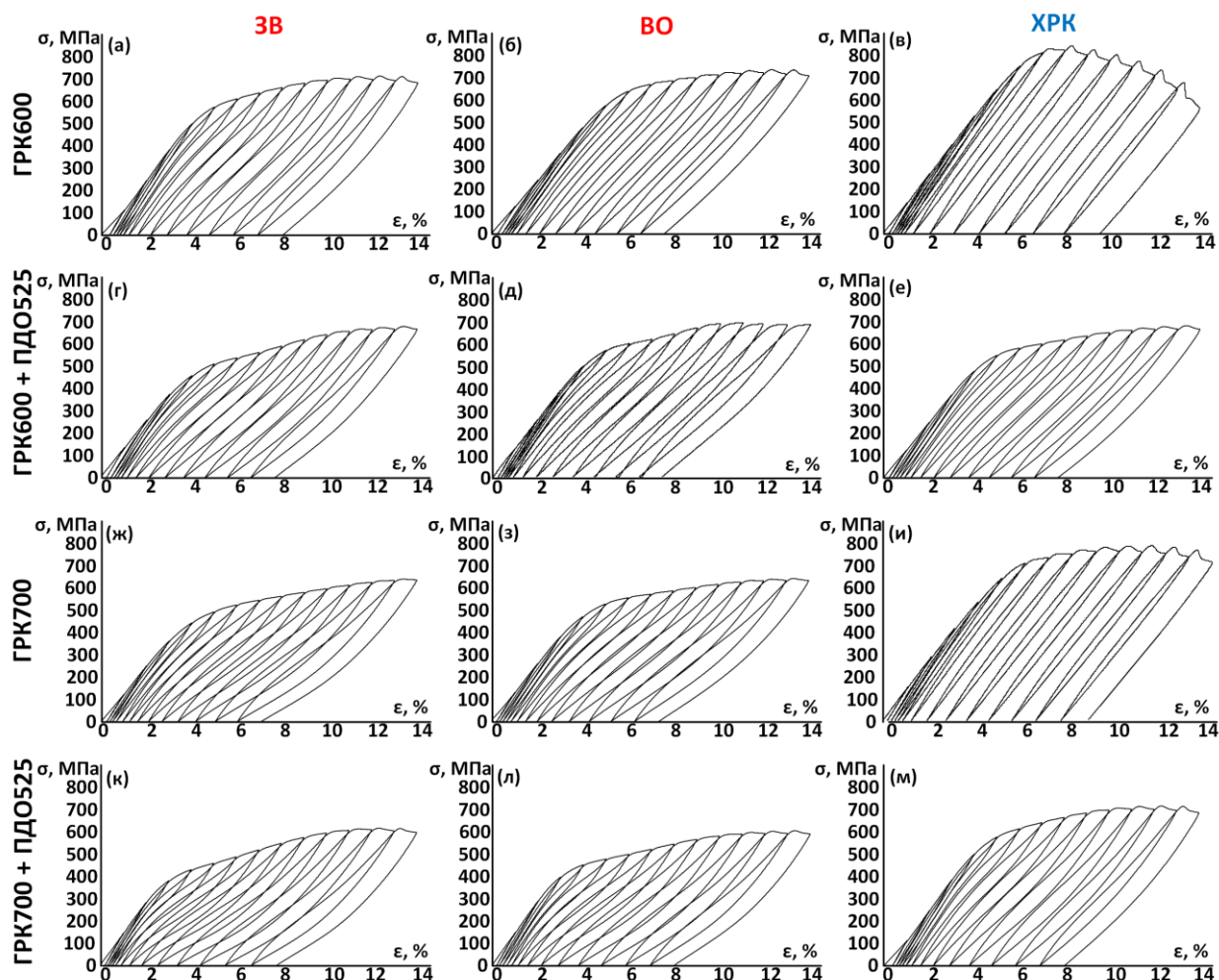


Рисунок 48 – Диаграммы деформации-разгрузки, полученные при циклических испытаниях на растяжение сплава Ti-Zr-Nb после: ГРК 600 (а-в); ГРК 600 + ПДО 525 (г-е); ГРК 700 (ж-и); ГРК 700+ ПДО 525 (к-м) [146]

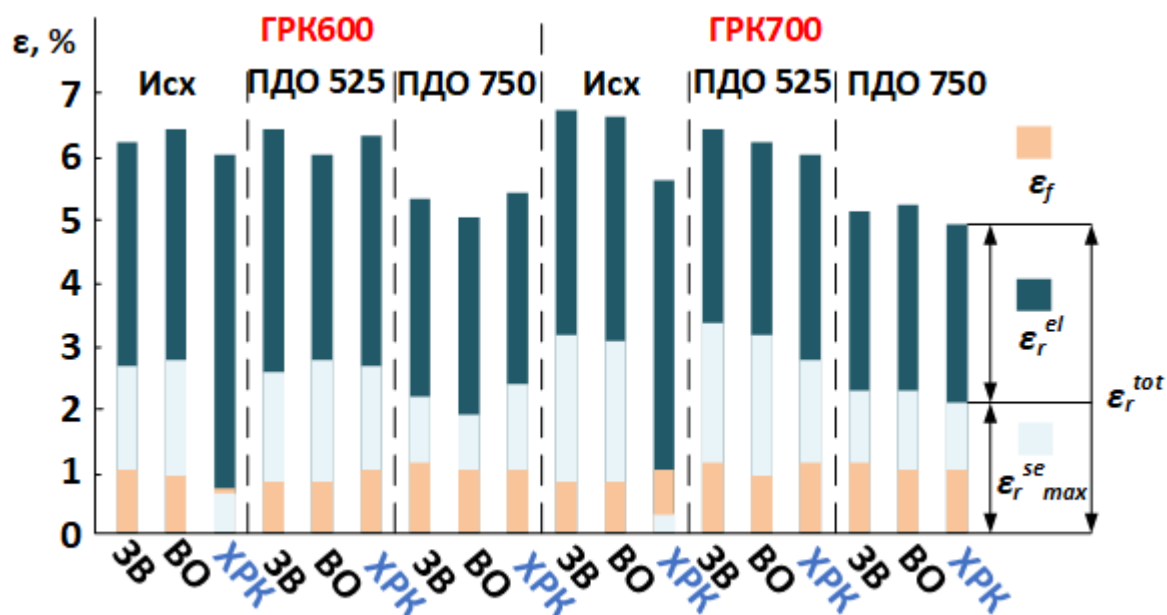


Рисунок 49 – Функциональные свойства сплава Ti-Zr-Nb после различных режимов ТМО [146]

Сплав после ХРК не проявляет значительной сверхупругости. В этом состоянии материал при циклических испытаниях деформируется в основном за счет механизмов упругой деформации. После применения всех остальных режимов ТМО сплав проявляет эффект сверхупругости, реализацию которого можно оценить по форме диаграмм деформации-разгрузки. Характеристики ε_r^{el} и ε_r^{se} увеличиваются по мере циклирования достигая максимальных значений в 10–13 циклах, а затем уменьшаются. Максимальная величина обратимой сверхупругой деформации $\varepsilon_r^{se\ max}$ достигается в сплаве после РК700 + ЗВ + ПДО525 и составляет ~3,4 %. Более высокая сверхупругая обратимая деформация сплава после ГРК700 по сравнению ГРК600 может быть связана с формированием благоприятной кристаллографической текстуры в результате РК при более высокой температуре. Без ПДО сверхупругая обратимая деформация после ГРК при 700 °C составляет 3,1–3,2 %. После ПДО при температуре 525 °C сверхупругая обратимая деформация увеличивается на 0,1–0,2 %. Следует отметить, что зависимости сверхупругой обратимой деформации от условий охлаждения не обнаружено. ПДО при температуре 750 °C после ГРК600,700 снижает значения ε_r^{se} до 1,9–2,3 %. После ПДО при 525 °C общая обратимая деформация варьируется в пределах 6–6,7 % для сплава после ВТМО с ЗВ и ВО. После ПДО при 750 °C значения общей и сверхупругой обратимой деформации уменьшаются [146].

5.5 Заключение по Главе 5

На основании результатов исследования влияния условий охлаждения, а также ПДО после ВТМО на структурообразование, механические и функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-18Zr-15Nb можно сделать следующие выводы:

1. Охлаждение прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb после ГРК600, 700 на воздухе из-за более низкой скорости охлаждения по сравнению с водным, приводит к формированию структуры с большим размером зерна по сравнению с ЗВ на 58 % на 21 % соответственно. Анализ фазового состава показал, что охлаждение на воздухе не приводит к выделению вторичных α -, α'' - или ω -фаз.

2. После ПДО при 525 °С после ВТМО наблюдается рост зерен за счет миграции высокоугловых границ. Разница в среднем размере зерна между сплавом после ВТМО с ЗВ и ВО сохраняется после ПДО при 525 °С. После ПДО при 750 °С была сформирована полностью рекристаллизованная структура со средним размером зерна 29–35 мкм, независимо от предыдущей ТМО.

3. Сплав после ХРК имеет самые высокие значения предела прочности до разрушения σ_s (~800 МПа). Прутковые полуфабрикаты после ГРК600 демонстрируют более высокие прочностные характеристики по сравнению с образцами после ГРК700. Фазовый и дислокационный пределы текучести систематически выше для сплава после ВТМО с ВО по сравнению с ЗВ. Предел прочности при растяжении, фазовый и дислокационные пределы текучести снижаются после ПДО при 525 °С. Эти результаты согласуются с наблюдениями рентгеноструктурного анализа и EBSD, которые показывают значительное субструктурное упрочнение материала в результате ГРК600 и разупрочнение в результате процессов статической полигонизации/рекристаллизации во время ПДО при 525 °С. После ПДО при 750 °С сплав демонстрирует максимальное удлинение до разрушения 15–20 %, и минимальные значения пределов прочности до разрушения σ_s 535–570 МПа, что объясняется образованием крупнозернистой рекристаллизованной структуры.

4. Прутковые полуфабрикаты проявляют сверхупругость после всех видов ТМО, за исключением ХРК. Увеличение температуры ГРК до 700 °С способствует повышению функциональных свойств сплава. Это повышение свойств связано с формированием в сплаве динамически полигонизованной субструктуры β -фазы с благоприятной кристаллографической текстурой с максимальной интенсивностью в направлении $[011]_\beta$ вдоль направления вытяжки в результате ВТМО.

Глава 6 Влияние старения на структуру и свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

Глава 6 посвящена исследованию влияния старения на структуру и свойства прутков из сплава на основе Ti-Zr-Nb с различным исходным структурным состоянием. Предполагается, что старение на последней стадии ТМО позволит увеличить прочностные свойства материала без снижения общего комплекса функциональных характеристик. Для исследования влияния старения на сплав системы Ti-Zr-Nb с различным исходным структурным состоянием, были выбраны три режима ТМО из Главы 5: 1) ХРК + ПДО525 для формирования смешанной статически рекристаллизованной и полигонизованной мелкозернистой структуры; 2) ХРК + ПДО750 для формирования полностью рекристаллизованной крупнозернистой структуры; 3) ГРК700 + ВО для формирования динамически полигонизованной субструктуры.

6.1 Исследование влияние старения на твёрдость сплава Ti-Zr-Nb

Твердость сплава после старения была изучена во всем диапазоне температур и времени выдержки. Результаты измерения твердости представлены на рисунке 50 в зависимости от продолжительности старения при различных температурах. При температуре старения 200 °С значительное увеличение твердости сплава наблюдается после выдержки более 180 мин. При максимальной продолжительности старения 1200 мин твердость сплава после ХРК + ПДО750 и ХРК + ПДО525 возрастает на 15 % и 39 %, соответственно. Аналогичная тенденция повышения твердости в зависимости от структурного состояния сохраняется и при температурах старения 250–300 °С. Сплав после ХРК + ПДО525 проявляет максимальный уровень твердости (426 ± 11 HV) в результате старения при 300 °С в течение 600 мин. При температуре старения 350 °С твердость сплава возрастает одинаково для всех структурных состояний вне зависимости от режима ТМО, а время старения более 180 мин не приводит к значимому изменению твердости.

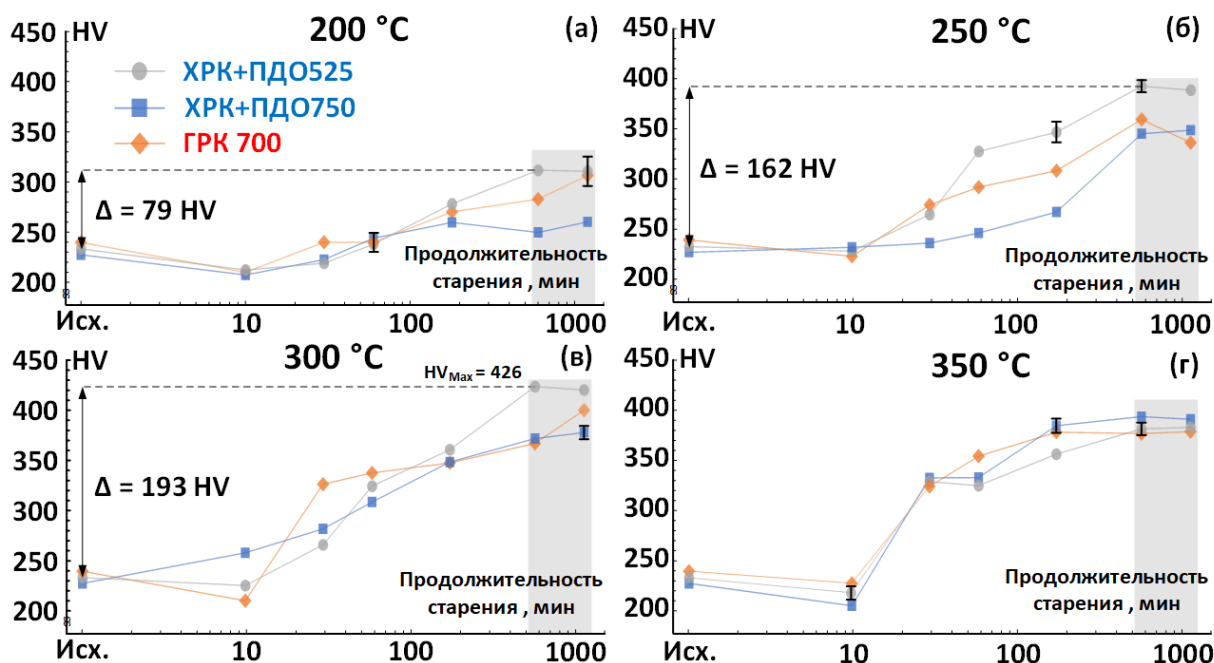


Рисунок 50 – Твердость по Виккерсу сплава Ti-Zr-Nb после старения в течение 10–1200 мин при температуре: (а) 200 °C, (б) 250 °C, (в) 300 °C, (г) 350 °C

Таким образом, основные закономерности изменения твердости в процессе старения можно определить следующим образом: (1) после ХРК + ПДО525 в сплаве проявляется наибольшая скорость повышения уровня твердости; (2) старение при 250 °C приводит к наибольшей разнице в твердости между тремя выбранными структурными состояниями: наивысшим для ХРК + ПДО525, средним для ГРК700 и наименьшим для ХРК + ПДО750; (3) время старения 600–1200 минут существенно не влияет на твердость сплава; (4) изменение твердости в ходе старения при температуре 350 °C не зависит от исходного структурного состояния; (5) максимальные значения твердости достигаются после старения при температуре 300 °C.

6.2 Исследование влияния старения на структурно-фазовое состояние сплава Ti-Zr-Nb

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов прутковых полуфабрикатов после старения при температурах от 200 °C до 350 °C в течение 60 мин, показаны на рисунке 51. Установлено, что старение в течение 60 мин приводит к появлению и росту линий рентгеновской дифракции, соответствующих ω_{iso} -фазе. Следует иметь в виду, что угловая координата самой сильной линии $\{011\}_{\omega}$ совпадает с линией $\{110\}_{\beta}$. Это затрудняет

проведение количественной оценки ω_{iso} -фазы. В рекристаллизованном крупнозернистом состоянии (ХРК + ПДО750) после старения при температурах выше 250 °С происходит рост интенсивности линии $\{112\}_{\omega}$, что говорит об увеличении количества ω_{iso} -фазы. Аналогично, в других структурных состояниях (ХРК + ПДО525 и ГРК700) пик $\{112\}_{\omega}$ также наблюдается после старения при температурах выше 250 °С, однако его интенсивность значительно ниже и не изменяется с повышением температуры старения. Другой вторичной фазой, наблюдаемой на дифрактограммах, является α -фаза. Для сплава в крупнозернистом состоянии (ХРК + ПДО750) α -фаза образуется медленнее и не препятствует образованию ω_{iso} -фазы. Напротив, в состояниях более высокой плотностью дефектов кристаллического строения (ХРК + ПДО525 и ГРК700) α -фаза образуется быстрее. Этот результат согласуется с выводом в исследовании [220], где снижение температуры образования α -фазы объясняется увеличением количества дефектов кристаллической решетки (дислокаций, субграниц и границ зерен) как предпочтительных мест зарождения α -фазы.

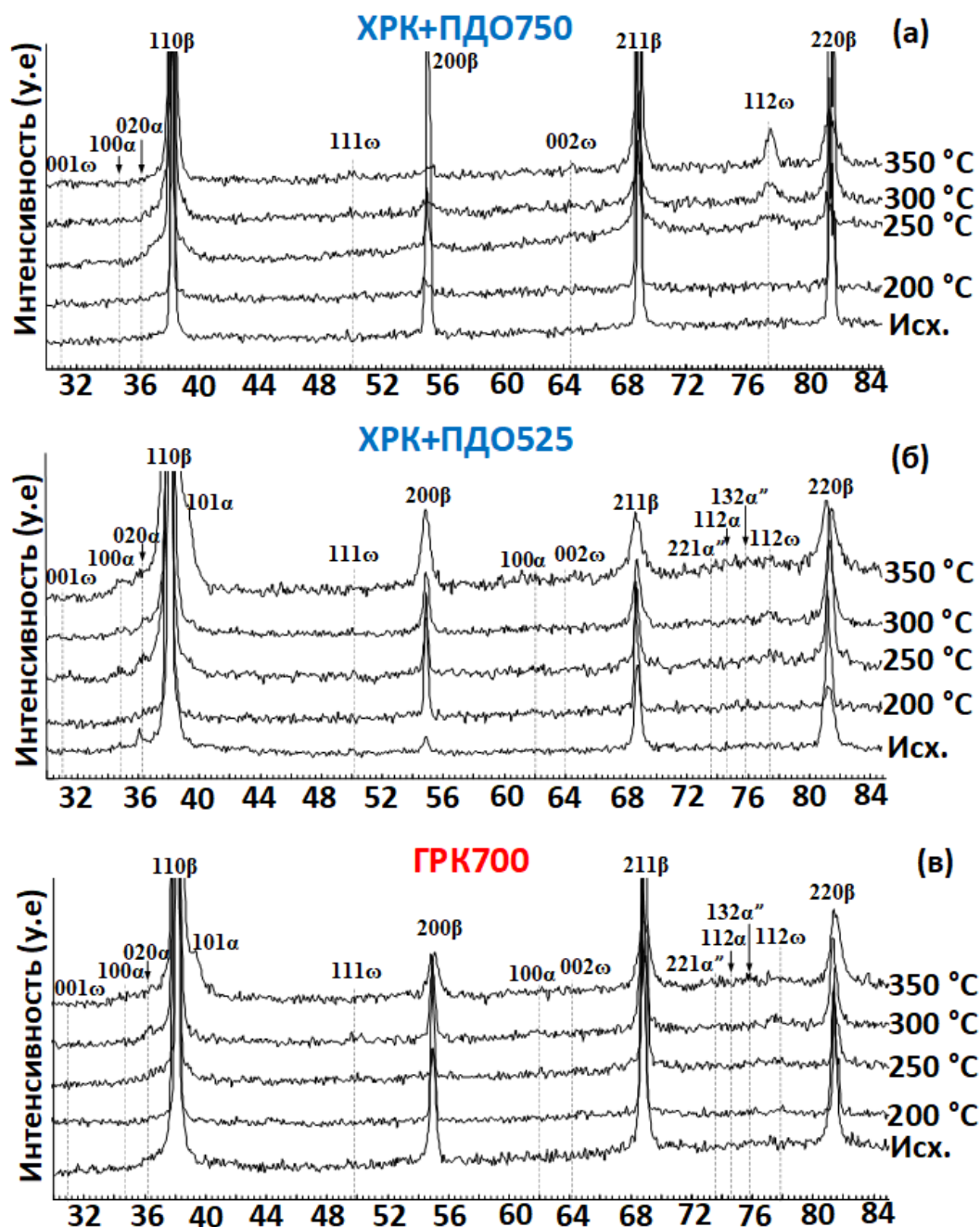


Рисунок 51 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-Zr-Nb после старения в течение 60 мин при температурах от 200 °C до 350 °C для образцов: (а) ХРК + ПДО750; (б) ХРК + ПДО525; (в) ГРК700

После старения полуширина рентгеновской линии V_{110} β -фазы сплава после ХРК + ПДО525 и ГРК700 больше, чем после ХРК+ПДО750 (рисунок 52). Старение при температуре 200°C приводит к заметному уменьшению полуширины линии β -фазы для сплава после ХРК + ПДО525 и ГРК700, что объясняется релаксацией напряжения за счет уменьшения полей напряжений и неоднородностей. С увеличением температуры старения выше 200 °C полуширина линии V_{110} β -фазы непрерывно возрастает. Это может быть

связано с искажением кристаллической решетки вследствие выделения когерентных частиц ω_{iso} -фазы, что согласуется с результатами предыдущих исследований [221]. После всех режимов ТМО период решётки β -фазы составил $a = 0,3345 \pm 0,0003$ нм, что совпадает со значениями, полученными в Главах 4, 5.

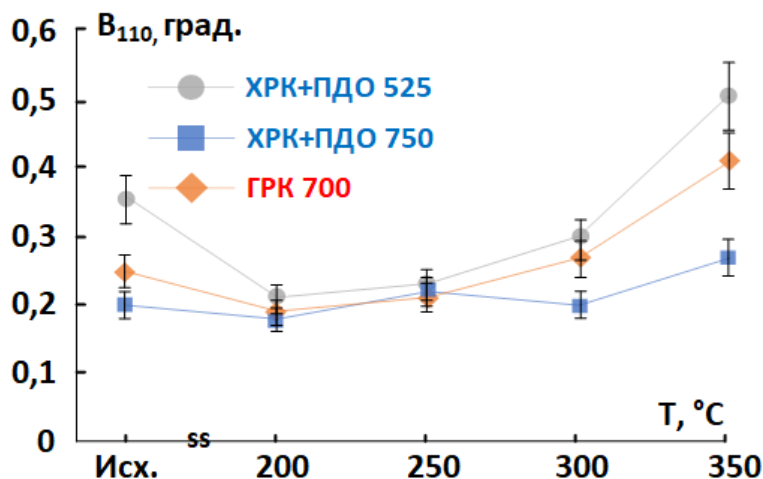


Рисунок 52 – Изменение полуширины рентгеновской линии B_{110} β -фазы

Для более детального изучения образования ω_{iso} -фазы методом ПЭМ был выбран режим старения при температуре 250 °C в течение 60 мин, который обеспечивает наибольшее различие в твердости исследуемых состояний сплава. На рисунках 53–55 показаны результаты исследования ПЭМ. Были получены дифракционные картины с осью зоны $\langle 110 \rangle_{\beta}$. Темнопольные изображения были получены в рефлексах, отмеченных белым на дифракционных картинах. Сильные рефлекс ω_{iso} -фазы на микродифракционной картине указывают на большую по объему долю фазы ω_{iso} -фазы в выбранной области. Мелкие ω_{iso} частицы внутри зерен β -фазы отчетливо наблюдаются во всех образцах после старения. Основная морфология частиц - эллипсоидальная, с приблизительным соотношением сторон 2:1. Средний размер частиц ω_{iso} был рассчитан по увеличенным темнопольным изображениям, части которых показаны на рисунках 53 ж, 54 ж, 55 ж. Средний размер ω_{iso} частиц составляет приблизительно 3,5–4 нм в ширину и 7–9 нм в длину независимо от предыдущей ТМО. После ХРК + ПДО525 и ГРК700 рефлекс β -фазы имеют азимутальное уширение, вызванное повышенным несовершенством ориентации кристаллических решеток из-за высокой концентрации дислокаций и/или малоугловых границ. Стоит отметить увеличение количества ω_{iso} частиц вдоль границ субзерен, которые служили первичными местами образования избыточной ω_{iso} -фазы, для сплава после ХРК + ПДО525 и старения (рисунок 53 б, д). Внутри наблюдаемых зерен/субзерен

плотность распределения частиц приблизительно одинакова для всех структурных состояний. Почти идеальная дифракционная картина наблюдается для сплава после ХРК + ПДО750 и старения, что указывает на отсутствие каких-либо малоугловых искажений ориентации в выбранной области, т. е. наблюдаемый элемент структуры представляет собой рекристаллизованное зерно. Также стоит отметить отсутствие O' -фазы (наноразмерные модулированные домены), которая является сопутствующей ω_{iso} -фазе в β -титановых сплавах и положительно сказывается на пластичности материала, а также его сверхупругих свойствах.

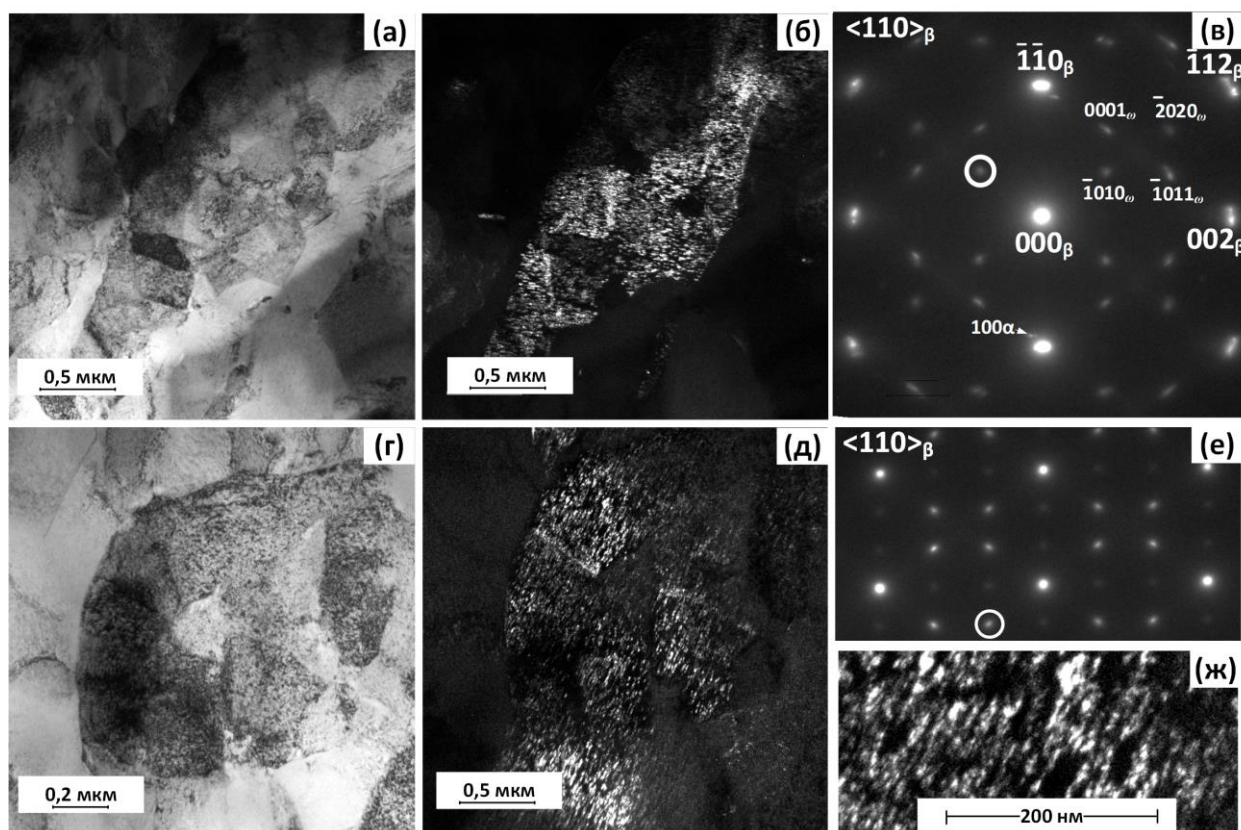


Рисунок 53 – ПЭМ–изображения сплава после ХРК + ПДО525 и старения при 250 °C в течение 60 мин: светлопольные изображения (а, г), темнопольные изображения (б, д, ж), дифракционные картины (в, е)

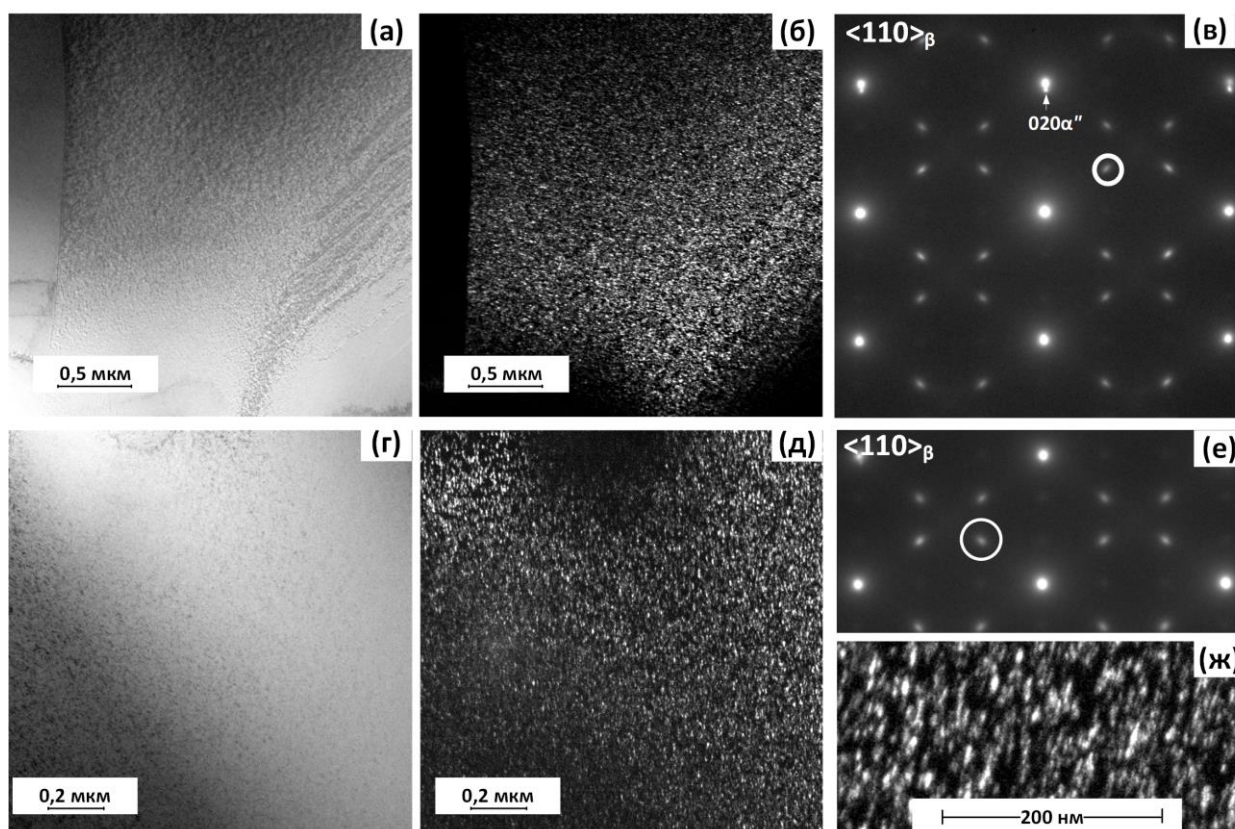


Рисунок 54 – ПЭМ–изображения сплава после ХРК + ПДО750 и старения при 250 °С в течение 60 мин: светлопольные изображения (а, г), темнопольные изображения (б, д, ж), дифракционные картины (в, е)

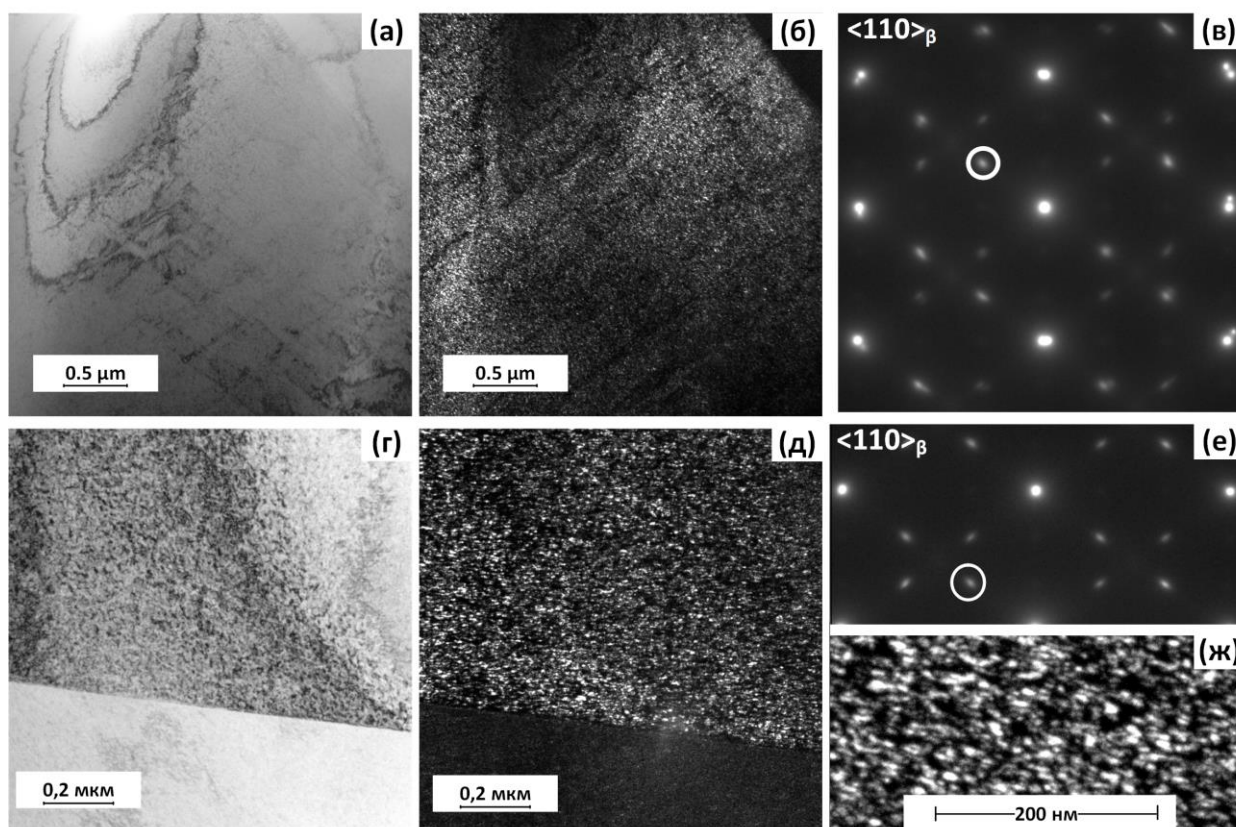


Рисунок 55 – ПЭМ–изображения сплава после ГРК700 и старения при 250 °С в течение 60 мин: светлопольные изображения (а, г), темнопольные изображения (б, д, ж), дифракционные картины (в, е)

6.3 Исследование влияния старения на механические свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

Механические испытания на растяжение до разрушения проводили после старения при температурах от 200 до 350 °С в течение 60 мин, а также после старения при 250 °С в течение 10–600 мин. Эти условия старения были выбраны для иллюстрации влияния температуры и времени на механические свойства полученных прутковых полуфабрикатов. На рисунках 56 и 57 показаны механические свойства сплава в зависимости от температуры старения и времени старения, соответственно.

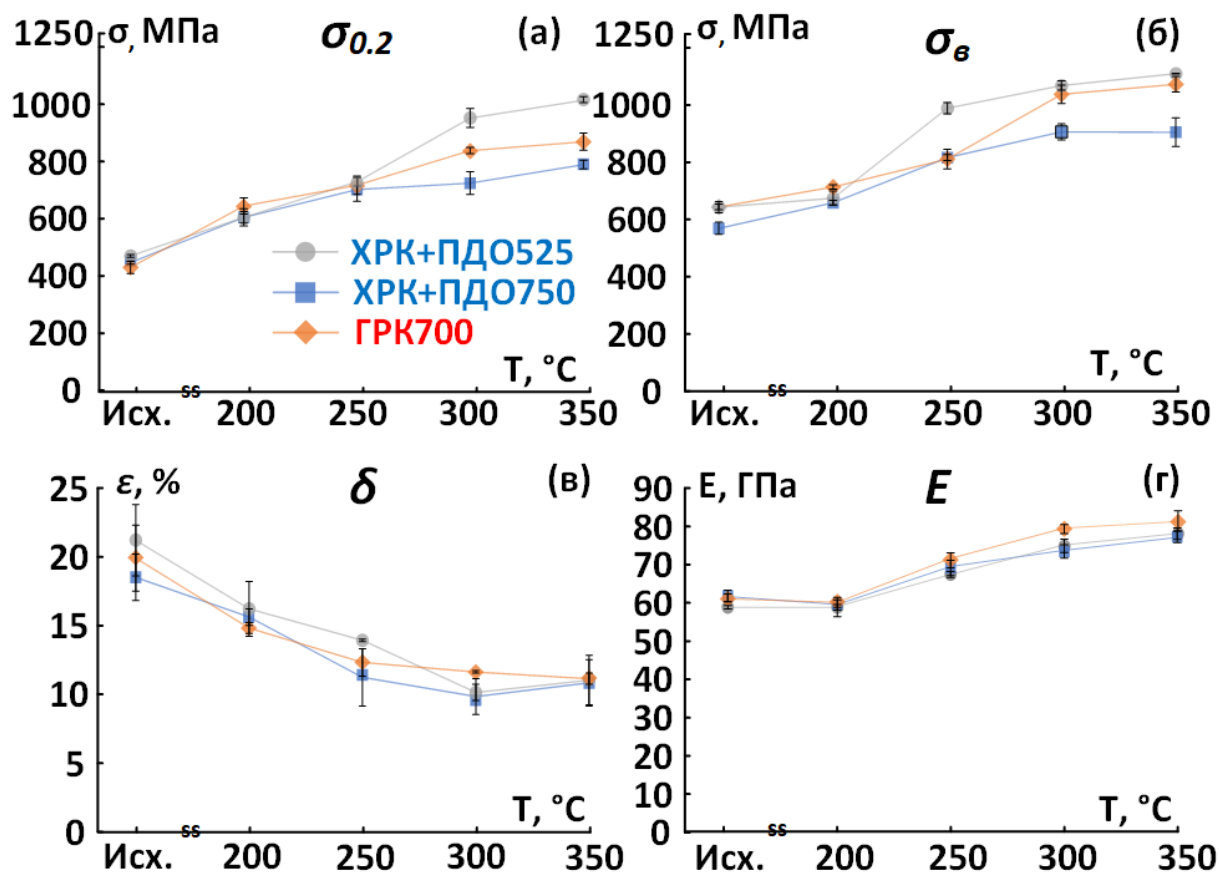


Рисунок 56 – Механические свойства сплава Ti-Zr-Nb после старения в течение 60 мин при температурах от 200 °С до 350 °С: (а) предел текучести $\sigma_{0.2}$, (б) предел прочности при растяжении $\sigma_{\text{в}}$, (в) относительное удлинение до разрушения δ , (г) модуль Юнга E

Повышение температуры старения закономерно приводит к повышению прочностных характеристик сплава, что согласуется с результатами определения твердости (рисунок 56). Предел текучести $\sigma_{0.2}$ увеличивается после старения при 200 °С, независимо от предыдущей ТМО. Старение при 300 °С приводит к наибольшей разнице в пределах текучести. При этом степень увеличения предела текучести выше для сплава после ХРК + ПДО525. Увеличение предела прочности при растяжении $\sigma_{\text{в}}$ также начинается при 200 °С, а наиболее интенсивное увеличение происходит при температурах выше 250 °С. Сплав после ХРК + ПДО525 показали максимальный предел прочности при растяжении $\sigma_{\text{в}}$ от 995 до 1107 МПа после старения при 250–350 °С. Во всех прутковых полуфабрикатах наблюдается снижение относительного удлинения до разрушения δ с 20 % до 11 % по мере повышения температуры старения до 350 °С. Модуль Юнга E увеличивается до 70–80 ГПа для всех прутков после старения при температурах 250–350 °С, что негативно сказывается на общем комплексе функциональных свойств.

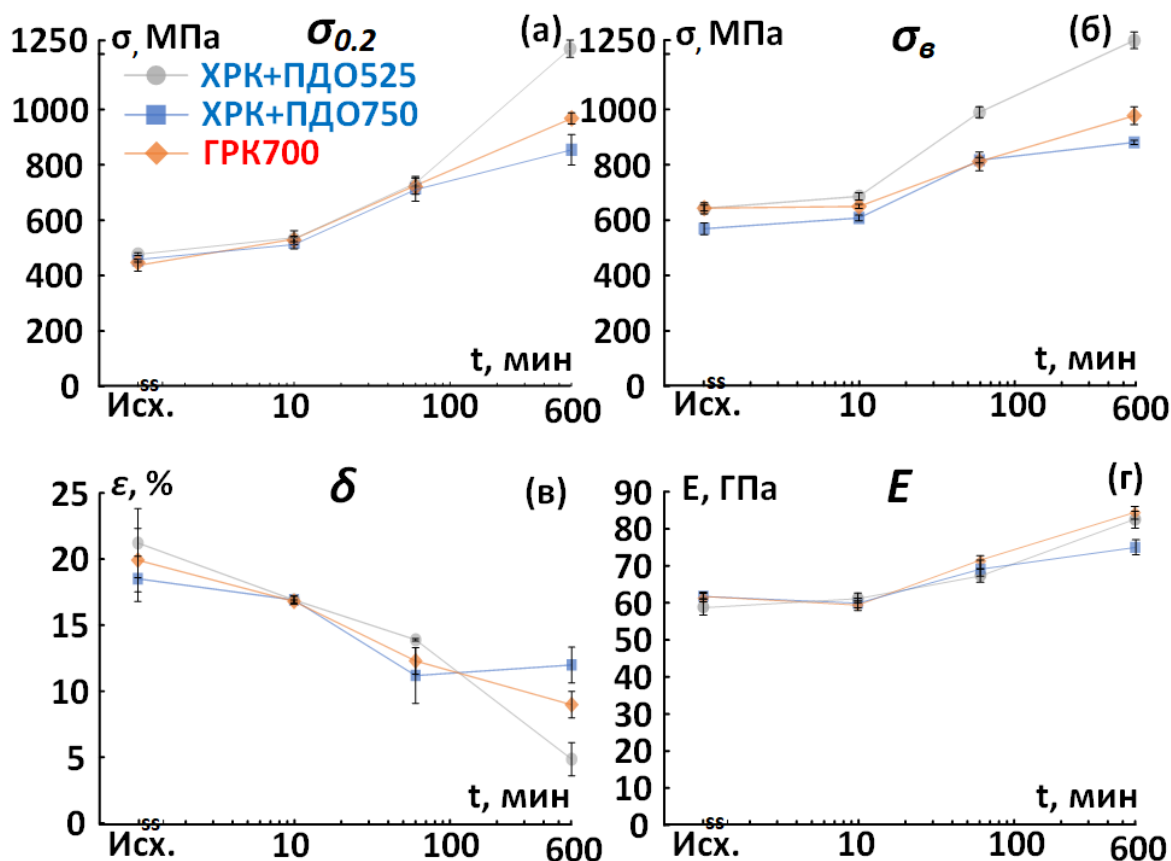


Рисунок 57 – Механические свойства сплава Ti-Zr-Nb после старения при 250 °С в течение 10–600 мин: (а) предел текучести $\sigma_{0,2}$, (б) предел прочности при растяжении $\sigma_{\text{в}}$, (в) относительное удлинение до разрушения δ , (г) Модуль Юнга E

Увеличение продолжительности старения приводит к повышению прочностных характеристик и снижению пластичности материала, как показано на рисунке 57. Старение 250 °С, 10 мин приводит к увеличению предела текучести $\sigma_{0,2}$ с 380–435 МПа до 520–523 МПа с небольшим увеличением предела прочности при растяжении $\sigma_{\text{в}}$ для сплава после ХРК + ПДО525 и ХРК + ПДО750. Стоит отметить, что после выдержки при 250 °С в течение 600 мин (а также после выдержки при 350 °С в течение 60 мин) предел текучести $\sigma_{0,2}$ равен пределу прочности при растяжении $\sigma_{\text{в}}$. После достижения предела прочности при растяжении $\sigma_{\text{в}}$ напряжение быстро снижается, и образец разрушается, что может быть связано с образованием критического количества ω_{iso} -частиц, которые препятствуют скольжению дислокаций. После старения при 250 °С в течение 600 мин прутковые полуфабрикаты после ХРК + ПДО525 демонстрируют сочетание максимального предела прочности $\sigma_{\text{в}}$, составляющей 1247 ± 35 МПа, и минимального относительного удлинения до разрушения δ , равного $4,9 \pm 2,5$ %, что свидетельствует о явном «перестаривании» материала. После выдержки при 250 °С в течение 600 мин модуль Юнга E увеличился с

60 ГПа до 70 ГПа для прутков после ХРК + ПДО750 и до 80 ГПа после ГРК700 и ХРК + ПДО525. Сплав после старения при 250 °С в течение 60 мин в мелкозернистом состоянии демонстрирует удовлетворительное сочетание высокого предела прочности при растяжении $\sigma_{\delta} = 995 \pm 15$ МПа и относительного удлинения до разрушения $\delta = 13,9 \pm 1,5$ %.

Таким образом, на основании результатов изучения механических свойств можно сделать следующие выводы: 1) Старение при 200–350 °С приводит к повышению предела прочности при растяжении σ_{δ} на 32–468 МПа и снижению относительного удлинения до разрушения δ на 2,9–10,2 %. 2) Сплав после ХРК + ПДО525 и старения в большинстве случаев показывает наиболее высокий уровень прочностных характеристик, что согласуется с измерениями твердости по Виккерсу. 3) Старение оказывает негативное влияние на биомеханическую совместимость материала, увеличивая модуль Юнга на 30 %.

6.4 Исследование влияния старения на функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb

Диаграммы деформации-разгрузки, полученные в ходе циклических испытаний на растяжение, которые проводили по схеме: «нагрузка на 1 % – разгрузка с увеличением деформации на 1 % в каждом последующем цикле», после различных режимов ТМО, представлены на рисунке 58. Качественная оценка формы кривых деформации отражает значительный вклад старения в изменение механического поведения прутковых полуфабрикатов и деградацию сверхупругого формовосстановления.

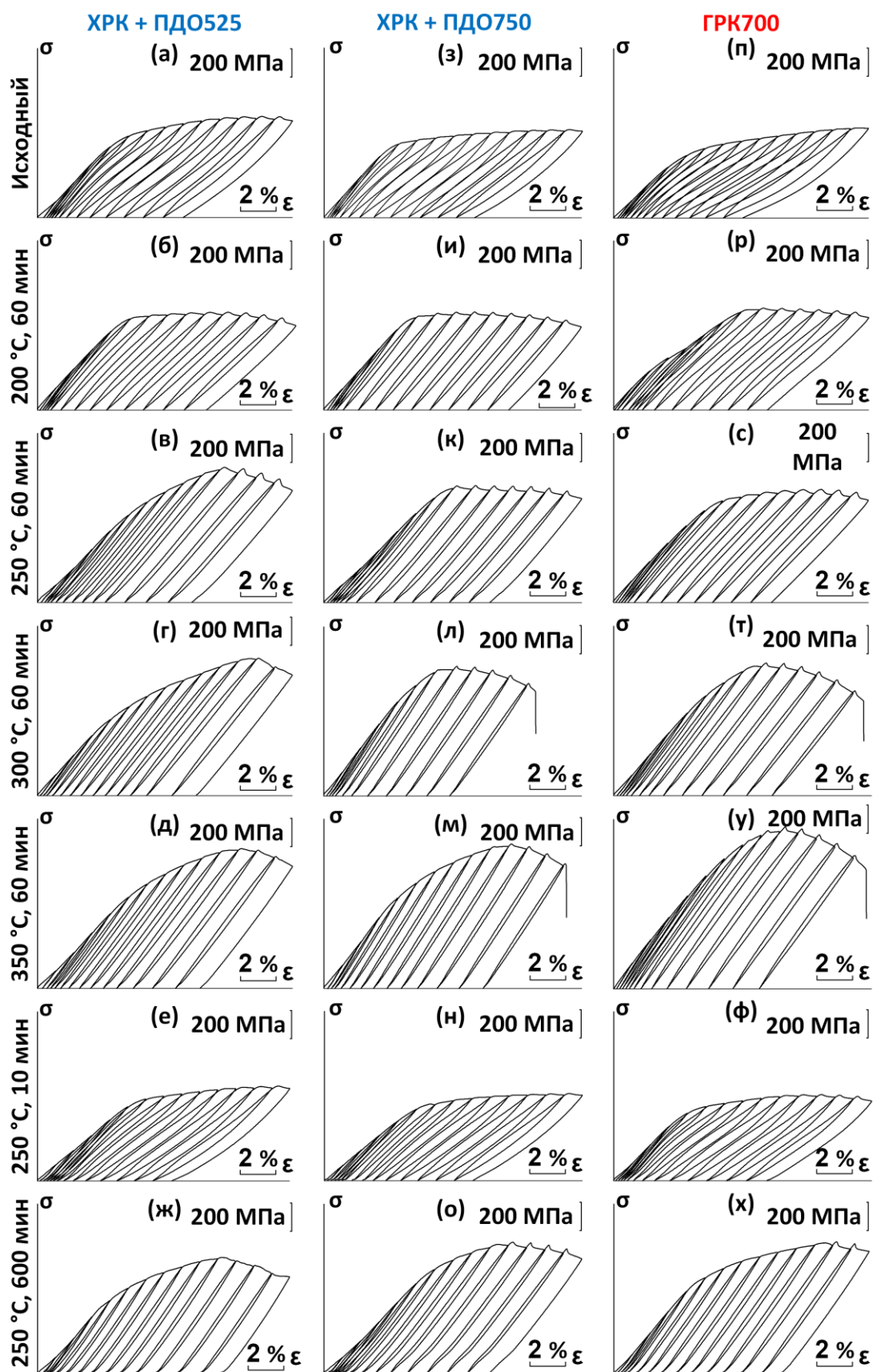


Рисунок 58 – Диаграммы деформации-разгрузки, полученные при циклических испытаниях на растяжение для сплава до и после старения: (а-ж) ХРК + ПДО525, (з-о) ХРК + ПДО750, (п-х) ГРК700

Старение приводит к снижению сверхупругих характеристик сплава, за исключением старения при 250 °С в течение 10 мин, что подтверждается изменением параметров обратимой деформации, измеренным в 10-м цикле (рисунок 59). Результаты циклических испытаний свидетельствуют о значительном снижении обратимой сверхупругой деформации ε_r^{se} после старения при 200 °С в течение 60 мин до 0,6–1,1 % для всех структурных состояний. Выдержка при 250 °С в течение 10 мин также снижает обратимую сверхупругую деформацию в 10-м цикле, на 8–20 % от исходных значений. Это указывает на образование таких частиц ω_{iso} -фазы, которые препятствуют обратимому $\beta \leftrightarrow \alpha''$ мартенситному превращению. Увеличение времени выдержки до 60 мин при 250 °С значительно снижает сверхупругую обратимую деформацию ε_r^{se} до 0,3–0,7 %. Дальнейшее увеличение температуры и времени старения не приводило к изменениям в обратимой сверхупругой деформации ε_r^{se} , значения которой варьировались в пределах 0,3–0,8 %.

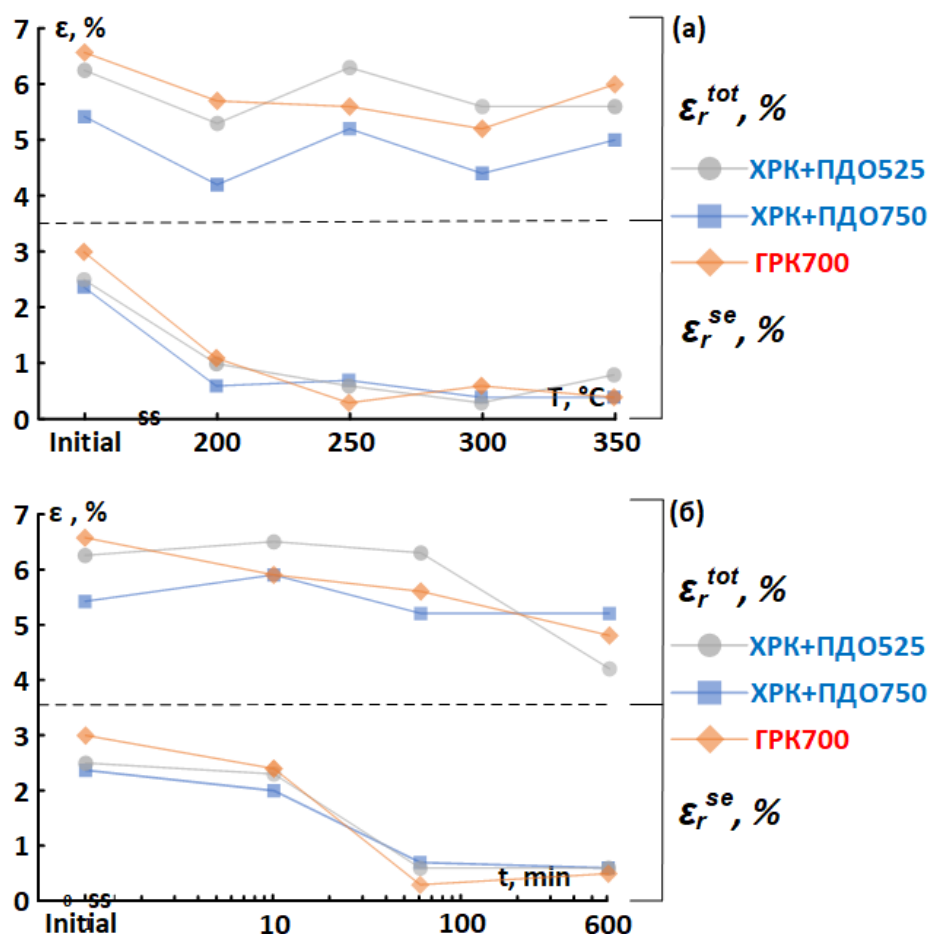


Рисунок 59 – Изменение обратимой деформации сплава Ti-Zr-Nb в 10-м цикле после: (а) старения в течение 60 мин при температурах от 200 °С до 350 °С; (б) старения при 250 °С в течение 10–600 мин

Для более детального изучения зависимости сверхупругого поведения материала от старения на рисунке 60 а-в показаны первые 10 циклов испытаний образцов до и после старения при 250 °С в течение 60 мин, а также зависимость общей обратимой деформации ε_r^{tot} , сверхупругой обратимой деформации ε_r^{se} , накопленной остаточной деформации ε_{acc} от максимального напряжения σ_{max} в каждом цикле на рисунке 60 г-и. Стоит отметить кардинальное изменение сверхупругой петли из-за изменения деформационных процессов при циклических испытаниях прутков после старения. Старение приводит к увеличению доли упругой обратимой деформации ε_r^{el} в общей обратимой деформации ε_r^{tot} . Более того, накопленная остаточная деформация ε_{acc} для прутковых полуфабрикатов после ХРК + ПДО525 и ХРК + ПДО750 и старения сохраняется на том же уровне, что показано пунктирными линиями на рисунке 60 г, д. Рисунок 60 ж-и также наглядно демонстрирует, что после старения образцы после ХРК + ПДО525 и ХРК + ПДО750 выдерживают более высокие напряжения до 960 и 875 МПа при аналогичных значениях общей обратимой деформации ε_r^{tot} , составляющих 5,2–5,4 % и 6,25–6,3 % соответственно. Прутковые полуфабрикаты после ГРК700 также выдерживают высокие напряжения до 830 МПа, однако общая обратимая деформация ε_r^{tot} незначительно снижается с 6,6 % до 5,6 % из-за превосходных сверхупругих свойств исходного образца.

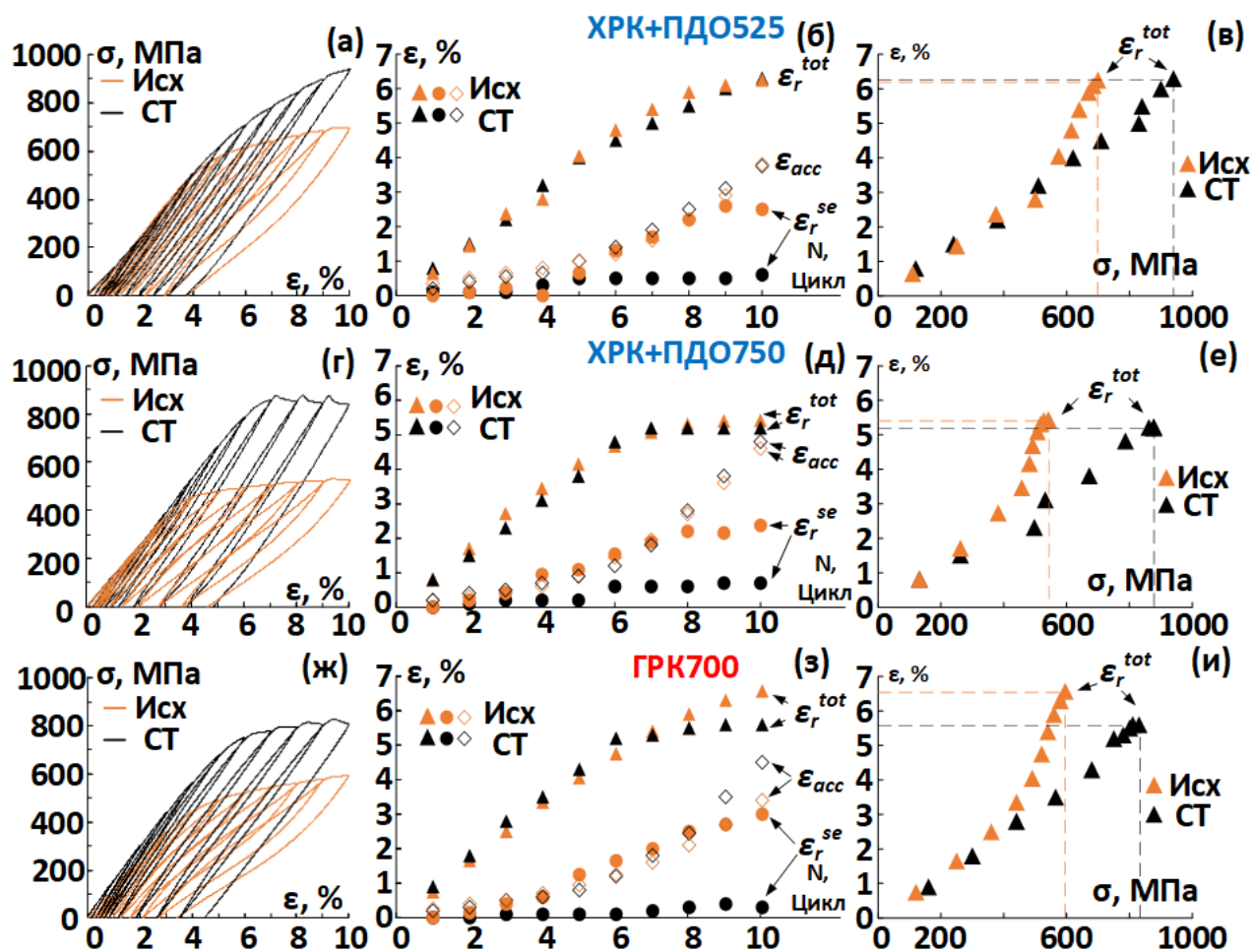


Рисунок 60 – Результаты циклических испытаний до и после старения при 250 °С в течение 60 мин: диаграммы деформации-разгрузки (а, г, ж); общая обратимая деформация ε_r^{tot} , суперупругая обратимая деформация ε_r^{se} , накопленная остаточная деформация ε_{acc} в зависимости от цикла (б, д, з); общая обратимая деформация ε_r^{tot} в зависимости от максимального напряжения в каждом цикле σ_{max} (в, е, и)

6.5 Заключение по Главе 6

На основании результатов исследования влияния старения в диапазоне 200–350 °С в течение 10–1200 мин на механические и функциональные свойства прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-18Zr-15Nb с различным исходным структурным состоянием можно сделать следующие выводы:

1. После старения при температурах выше 250 °С в течение 60 и более минут доля ω -фазы становится значительно и её линии проявляются на рентгеновских дифрактограммах. В сплаве после ХРК + ПДО525 в результате старения наблюдается повышенная концентрация ω_{iso} -фазы вдоль субграниц. Также для сплава после ХРК + ПДО525 и старения характерна наибольшая полуширина линии V_{110} β -фазы.

Повышение температуры или времени выдержки приводит к увеличению количества ω_{iso} в сплаве во всех исследованных исходных структурных состояниях.

2. Значительное повышение твердости материала характерно для температур старения 250–350 °С при выдержке от 10 до 600 мин. Наибольшее увеличение твердости сплава после старения наблюдается после ТМО по режиму ХРК + ПДО525, а максимальная твердость после выдержки при 300 °С в течение 600 мин составляет 426 ± 11 HV.

3. Прочность сплава повышается с увеличением температуры и продолжительности старения. Относительное удлинение до разрушения δ уменьшается обратно пропорционально увеличению предела прочности при растяжении σ_b . Сплав после ХРК + ПДО525 имеет максимальную прочность 1250 ± 30 МПа и минимальную пластичность $4,9 \pm 2,5\%$ после старения при 250 °С в течение 600 мин. Модуль Юнга E значительно увеличивается на 15 —30% после старения при температурах выше 250 °С.

4. Сверхупругая обратимая деформация $\varepsilon_r^{se\max}$ значительно снижается после старения при 200 °С в течение 60 мин до 0,6–1,1% для всех структурных состояний. После старения форма сверхупругой петли изменяется из-за большего вклада упругой обратимой деформации $\varepsilon_r^{el\max}$. Оптимальными условиями старения, при которых сверхупругие свойства и модуль Юнга E остаются неизменными, в то время как условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ увеличивается, является температура 250 °С и время выдержки 10 мин.

Глава 7 Исследование функционального статического и усталостного поведения систем транспедикулярной фиксации позвоночника с балками из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V

На основании результатов исследований, изложенных в Главах 4-6 выбран наиболее рациональный режим ТМО для получения прутковых полуфабрикатов, включающий ГРК при 700 °С с закалкой в воду и обеспечивающий высокий комплекс механических и функциональных свойств сплава Ti-Zr-Nb. Разработанный режим был практически реализован при производстве опытной партии длинномерных прутковых полуфабрикатов в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ». Полученная партия прутковых полуфабрикатов была использована при изготовлении балок для систем ТФП в ООО «КОНМЕТ» и испытана в соответствии с ГОСТ Р 57390—2017 (ASTM F1717). В качестве материала для сравнения были использованы балки из сплава Ti-Al-Nb, которые применяются в современных системах ТФП. Схема установка и модель ТФП для проведения испытаний показана на рисунке 16. Следует иметь в виду, что балки из сплава Ti-Al-Nb применяются для обеспечения жесткой («ригидной») фиксации сегментов позвоночника. Для обеспечения гибкой («динамической») фиксации используют балки из сверхупругого сплава Ti-Ni [222].

На рисунке 61 представлены результаты статических испытаний систем ТФП с балками из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-Nb.

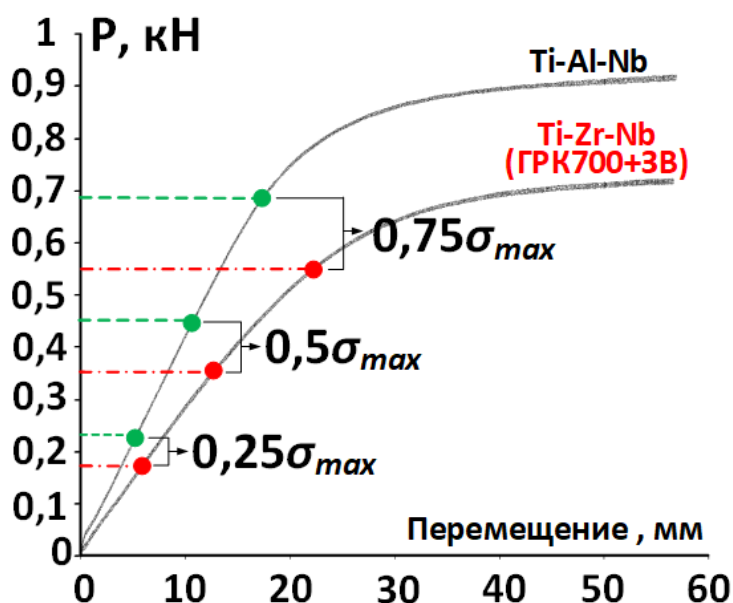


Рисунок 61 – Результат статических испытаний систем ТФП с балками из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-Nb в соответствии с ГОСТ Р 57390—2017

На графике нанесены уровни усилия (25, 50 и 75 %), которые определяют условия нагрузки при проведения циклических (усталостных) испытаний. Видно, что коэффициент жёсткости значительно выше для систем ТФП с балками из сплава Ti-Al-Nb, в сравнении с ТФП с балками из сплава Ti-Zr-Nb, что выражается в перемещении траверсы в ходе испытаний при одинаковой нагрузке. Так, при нагрузке 0,55 кН перемещение системы ТФП с балками из Ti-Al-Nb и Ti-Zr-Nb составляет 13 и 22 мм соответственно. На рисунке 62 а, б представлены результаты усталостных испытаний в силовом и деформационном выражениях соответственно.

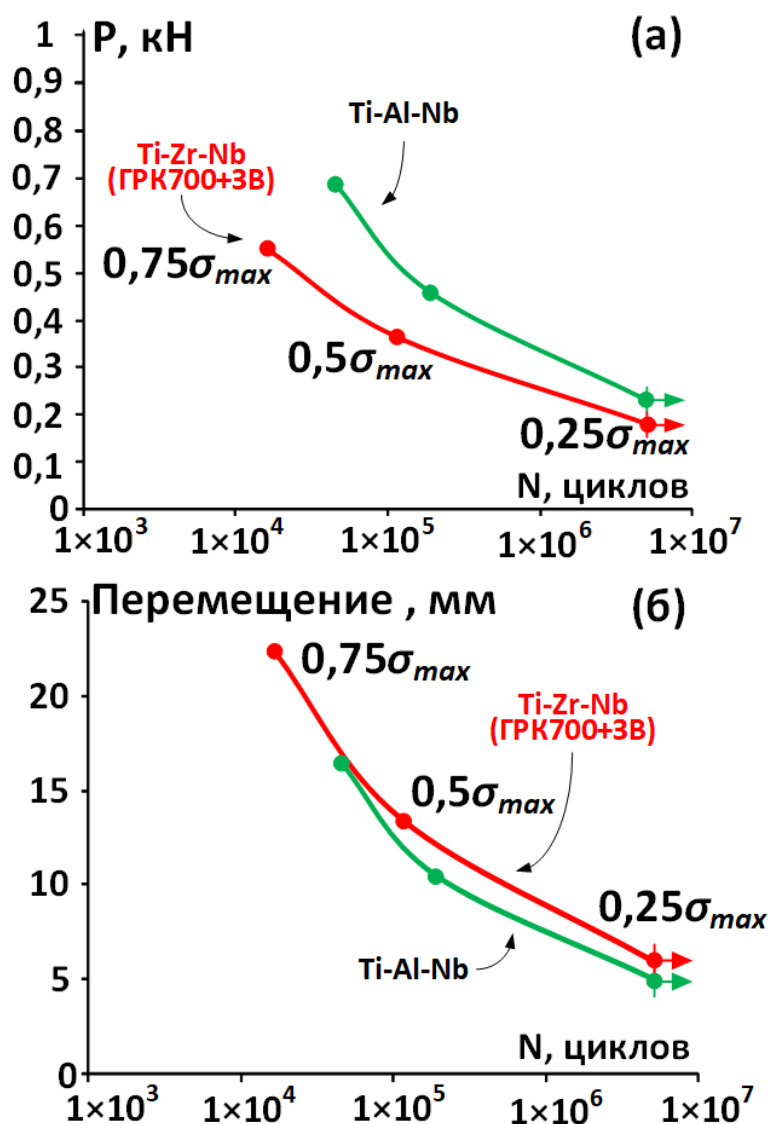


Рисунок 62 – Результаты усталостных испытаний систем ТФП с балками из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-Nb в соответствии с ГОСТ Р 57390—2017: количество циклов до разрушения балок в зависимости от нагрузки (а); количество циклов до разрушения балок в зависимости от перемещения (б)

Сплав Ti-Al-Nb при статическом нагружении проявляет более высокие прочностные характеристики, что отражается на результатах усталостных испытаний. Усталостная прочность сплава Ti-Zr-Nb ниже. Однако, при построении кривой Веллера в деформационном выражении (зависимость количества циклов до разрушения от перемещения траверсы) сплав Ti-Zr-Nb, отличающийся меньшей жесткостью, проявляет более высокие усталостные характеристики. Стоит отметить, что усталостные испытания были проведены с контролем по усилию. По изображениям, полученным из видеофиксации эксперимента, была рассчитана относительная деформация балок из сплава Ti-Zr-Nb. При испытаниях с максимальной нагрузкой ($\approx 0,55$ кН) в цикле относительная деформация балок из сплава Ti-Zr-Nb в системе ТФП оценивается в 2,5–3,0 %. Такая величина деформации значительно превышает деформации позвоночника при стандартных физиологических нагрузках. В исследовании, посвященном изучению механического поведения поясничного отдела позвоночника с системой ТФП при помощи конечно-элементной модели в программе Ansys, была показана значительная разница в деформационном поведении балок из сплава чистого титана Cp-Ti Grade 1 и балок из СПФ Ti-Ni диаметром 6 мм. Показано, что изгибающая нагрузка при ходьбе, которая не превышает 0,05 кН, приводит к деформации балок из Cp-Ti и Ti-Ni на 0,1 % и 0,4 % соответственно. При более высоких нагрузках, например соответствующим падению человека, разница в относительной деформации между двумя типами прутков при одной нагрузке возрастает, и составляет около 2% [46]. Также в работе, посвящённой исследованию усталостного поведения изделий из сплава Cp-Ti и Ti-Ni показано, что при низких нагрузках, таких как ходьба, сплавы имеют одинаково высокие показатели долговечности, более $N > 5$ млн циклов без разрушения [223]. При увеличении нагрузки, которая возникает при критических ситуациях, такое как падение, кол-во циклов до разрушения значительно выше для менее жёстких образцов СПФ Ti-Ni и составляет $N \approx 10000$, в сравнении с $N \approx 5000$ [223]. Приведенное сравнение подтверждает перспективность применения сверхупругих СПФ для систем ТПФ. Преимущество в биохимической совместимости сплава Ti-Zr-Nb перед сплавами Ti-Ni, проявляемое в отсутствии токсичных компонентов, повышает потенциал применения безникелевых СПФ.

При этом стандарт ГОСТ Р 57390—2017 (ASTM F1717) моделирует наиболее жесткую схему испытаний, при которой вся нагрузка передаётся на имплантат. Наиболее распространенным случаем применение систем ТФП при хирургии позвоночника является замещение межпозвоночного диска кейджем, на который распределяется часть нагрузки. Поэтому для более всестороннего изучения усталостного поведения балок (в системах

ТФП) в более физиологичных условиях следует проводить сравнительное исследование по стандарту ISO 12189:2008 с использованием передней опоры.

Таким образом, в результате исследования функционального статического и усталостного поведения систем транспедикулярной фиксации позвоночника с балками из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-V согласно стандарту ГОСТ Р 57390—2017 (ASTM F1717) показал, что балки из сплава Ti-Zr-Nb в системе ТФП, отличающийся меньшей жесткостью, проявляет более высокие усталостные характеристики в деформационном выражении в сравнении с стандартным медицинским сплавом Ti-Al-Nb.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате исследования термомеханического поведения и структурообразования сплава Ti-Zr-Nb в условиях сжатия при температурах 600–1000 °С и скоростях деформации 0,1–10 с⁻¹ установлено, что сплав легко деформируется, не проявляет скоростную чувствительность, а также склонен к локализации деформации. Объёмная доля рекристаллизованных зерен β -фазы после высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО) в диапазоне температур от 800 °С до 1000 °С составила не более 14 % независимо от исследуемых зон образца и скоростей деформации, что говорит об устойчивости сплава Ti-Zr-Nb против динамической рекристаллизации. Деформация сплава Ti-Zr-Nb при температурах 600–800 °С способствует формированию динамически полигонизованной субструктуры β -фазы.

2. В результате низкотемпературной термомеханической обработки (НТМО), сочетающей холодную ротационную ковку (ХРК) и последеформационный отжиг (ПДО) при 550 °С, в периферийных зонах прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb формируется статически рекристаллизованная мелкозернистая структура (размер зерна <5 мкм) с максимальной интенсивностью текстуры в направлении [001] _{β} , параллельном направлению вытяжки, в то время как в центральной части поперечного сечения прутка образуется смешанная статически рекристаллизованная структура (средний размер зерна ~5 мкм) и полигонизованная субструктура (средний размер субзерна ~1 мкм). Повышение температуры ПДО до 750 °С приводит к развитию рекристаллизации и росту зерен.

3. После НТМО, включающей ПДО при 550 °С, прутковые полуфабрикаты из сплава Ti-Zr-Nb демонстрируют наилучшее сочетание механических и функциональных свойств: относительно высокую прочность ($\sigma_{\text{в}} \approx 680$ МПа), низкий инженерный модуль Юнга ($E < 40$ ГПа) и высокую максимальную обратимую сверхупругую деформацию ($\epsilon_{r^{\text{se}}}^{\text{max}} = 3,4\%$), а также высокую прочность при испытаниях на трехточечный изгиб ($\sigma_{\text{max}} = 1600$ МПа).

4. ВТМО прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb, включающая горячую ротационную ковку (ГРК) при 600–700 °С, приводит к формированию более однородной по сравнению с НТМО динамически полигонизованной субструктуры β -фазы с размером субзерен ~2 мкм внутри зерен среднего размера 5–10 мкм после ГРК при 600 °С и 15–20 мкм после ГРК при 700 °С. ГРК при температуре 700 °С способствует формированию в сплаве наиболее однородной по поперечному сечению прутка благоприятной

кристаллографической текстуры с максимальной интенсивностью, близкой к направлению $[011]_{\beta}$, параллельному направлению вытяжки.

5. Прочность сплава после ВТМО уменьшается с повышением температуры ГРК ($\sigma_6 \approx 670$ МПа для ГРК600 и ≈ 590 МПа для ГРК700), что связано с уменьшением концентрации дефектов решетки (плотности дислокаций и концентрации субграниц). Снижение прочности после ГРК700 компенсируется более высокой обратимой сверхупругой деформацией ($\varepsilon_r^{se}{}_{max} = 3,1\%$) и более низким инженерным модулем Юнга ($E < 40$ ГПа) по сравнению с $\varepsilon_r^{se}{}_{max} = 2,7\%$ и $E \approx 45$ ГПа после ГРК600. Сплав, подвергнутый ВТМО, проявляет стабильность функциональных свойств при циклических испытаниях на растяжение и наибольшую функциональную усталостную долговечность в условиях трехточечного изгиба.

6. Охлаждение на воздухе прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb после ГРК600, 700 из-за более низкой скорости охлаждения, которая способствует миграции границ зерен, приводит к формированию структуры с большим размером зерна по сравнению с водным охлаждением на 58 на 21 % соответственно. Анализ фазового состава показал, что охлаждение на воздухе не приводит к выделению вторичных α -, α'' - или ω -фаз, что могло бы существенно повлиять на механические свойства сплава.

7. Выделение изотермической ω_{iso} -фазы в результате старения способствует значительному повышению прочностных свойств прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb и снижению относительного удлинения до разрушения δ . Выделение ω_{iso} -фазы приводит к значительному снижению комплекса функциональных свойств: уменьшению сверхупругой обратимой деформации (до 0,6–1,1 %) и увеличению модуля Юнга (до 70–80 ГПа).

8. Разработанный режим комбинированной термомеханической обработки сверхупругих сплавов Ti-Zr-Nb, включающий ГРК при 700 °С с последующим водным охлаждением, использован при производстве опытной партии длинномерных прутковых полуфабрикатов в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», которая была использована при изготовлении балок для систем транспедикулярной фиксации позвоночника в ООО «КОНМЕТ». В ходе усталостных испытаний данных систем в соответствии с ГОСТ Р 57390—2017 (ASTM F1717) сплав Ti-Zr-Nb, отличающийся меньшей жесткостью, проявляет более высокие усталостные характеристики в деформационном выражении в сравнении с стандартным медицинским сплавом Ti-Al-Nb.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Grainger D.W. The Williams dictionary of biomaterials // Materials Today. Elsevier, 1999. Vol. 2, № 3. P. 29.
2. Biomaterials - Latest research and news // Nature.— URL: <https://www.nature.com/subjects/biomaterials> (дата обращения: 10.06.2024).
3. Williams D.F. On the nature of biomaterials // Biomaterials, 2009. Vol. 30, № 30. P. 5897–5909.
4. Biomaterials Market - Size, Share & Analysis [Electronic resource]. URL: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/biomaterials-market> (accessed: 12.12.2023).
5. Manam N.S. et al. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review // J Alloys Compd. Elsevier, 2017. Vol. 701. P. 698–715.
6. Evans F.G. Mechanical properties and histology of cortical bone from younger and older men // Anat Rec, 1976. Vol. 185, № 1. P. 1–11.
7. Lindahl O., Lindgren A.G.H. Cortical bone in man. 1. Variation of the amount and density with age and sex // Acta Orthop Scand, 1967. Vol. 38, № 2. P. 133–140.
8. Burstein A.H., Reilly D.T., Martens M. Aging of bone tissue: mechanical properties. // J Bone Joint Surg Am. 1976. Vol. 58, № 1. P. 82–86.
9. Zhang L.C., Chen L.Y. A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect // Adv Eng Mater. John Wiley & Sons, Ltd, 2019. Vol. 21, № 4. P. 1801215.
10. Huiskes R. et al. Adaptive bone-remodeling theory applied to prosthetic-design analysis // J Biomech. 1987. Vol. 20, № 11–12. P. 1135–1150.
11. Huiskes R., Weinans H., Van Rietbergen B. The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials // Clin Orthop Relat Res. 1992. Vol. 274. P. 124–134.
12. Huiskes R. On the modelling of long bones in structural analyses // J Biomech. 1982. Vol. 15, № 1. P. 65–69.
13. Miller J.E., Brooks C.E., Krygier J.J. Mechanical compatibility of noncemented hip prostheses with the human femur // Journal of Arthroplasty. 1993. Vol. 8, № 1. P. 7–22.
14. Weinans H., Huiskes R., Grootenboer H.J. Effects of material properties of femoral hip components on bone remodeling // Journal of Orthopaedic Research. 1992. Vol. 10, № 6. P. 845–853.
15. Huiskes R., Boeklagen R. Mathematical shape optimization of hip prosthesis design // J Biomech. 1989. Vol. 22, № 8–9.

16. Weinans H. et al. Adaptive bone remodeling around bonded noncemented total hip arthroplasty: A comparison between animal experiments and computer simulation // *Journal of Orthopaedic Research*. 1993. Vol. 11, № 4. P. 500–513.
17. Van Rietbergen B. et al. The mechanism of bone remodeling and resorption around press-fitted THA stems // *J Biomech*. 1993. Vol. 26, № 4–5. P. 369–382.
18. Sumner D.R. et al. Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness // *J Biomech*. Elsevier Sci Ltd, 1998. Vol. 31, № 10. P. 909–917.
19. Turner T.M. et al. Maintenance of proximal cortical bone with use of a less stiff femoral component in hemiarthroplasty of the hip without cement: An investigation in a canine model at six months and two years // *Journal of Bone and Joint Surgery*. Journal of Bone and Joint Surgery Inc., 1997. Vol. 79, № 9. P. 1381–1390.
20. Bobyn J.D. et al. The effect of stem stiffness on femoral bone resorption after canine porous-coated total hip arthroplasty // *Clin Orthop Relat Res*. 1990. Vol. 261. P. 196–213.
21. Karrholm J. et al. Evaluation of a femoral stem with reduced stiffness: A randomized study with use of radiostereometry and bone densitometry // *Journal of Bone and Joint Surgery Inc.*, 2002. Vol. 84, № 9. P. 1651–1658.
22. Karachalios T. et al. The long-term clinical relevance of calcar atrophy caused by stress shielding in total hip arthroplasty: A 10-year, prospective, randomized study // *Journal of Arthroplasty*. 2004. Vol. 19, № 4. P. 469–475.
23. Grant P. et al. Differences in stability and bone remodeling between a customized uncemented hydroxyapatite coated and a standard cemented femoral stem. A randomized study with use of radiostereometry and bone densitometry // *Journal of Orthopaedic Research*. Elsevier BV, 2005. Vol. 23, № 6. P. 1280–1285.
24. Singh R., Dahotre N.B. Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials // *J Mater Sci Mater Med*, 2007. Vol. 18, № 5. P. 725–751.
25. Okazaki Y., Gotoh E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro // *Biomaterials*, 2005. Vol. 26, № 1. P. 11–21.
26. Hallab N., Merritt K., Jacobs J.J. Metal sensitivity in patients with orthopaedic implants // *J Bone Joint Surg Am*, 2001. Vol. 83, № 3. P. 428–436.
27. Gal J.Y., Fovet Y., Adib-Yadzi M. About a synthetic saliva for in vitro studies // *Talanta*, 2001. Vol. 53, № 6. P. 1103–1115.
28. Greener E.H., Harcourt, J. K. Lautenschlager, E. P. *Materials science in dentistry*. – Baltimore: Williams & Wilkins, 1972 – 408 P.
29. Hussein M.A., Mohammed A.S., Al-Aqeeli N. Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review // *Materials* 2015, Vol. 8, P. 2749-2768.

30. Subramanian B. et al. Surface modification of 316L stainless steel with magnetron sputtered TiN/VN nanoscale multilayers for bio implant applications // *J Mater Sci Mater Med*, 2012. Vol. 23, № 2. P. 329–338.
31. Parsapour A., Khorasani S.N., Fathi M.H. Effect of Surface Treatment and Metallic Coating on Corrosion Behavior and Biocompatibility of Surgical 316L Stainless Steel Implant // *J Mater Sci Technol*. 2012. Vol. 28, № 2. P. 125–131.
32. Mani G. et al. Surface modification of cobalt–chromium–tungsten–nickel alloy using octadecyltrichlorosilanes // *Appl Surf Sci*. Elsevier, 2009. Vol. 11, № 255. P. 5961–5970.
33. Barfeie A., Wilson J., Rees J. Implant surface characteristics and their effect on osseointegration // *Br Dent J*, 2015. Vol. 218, № 5.
34. Wennerberg A., Jimbo R., Albrektsson T. Implant surfaces and their biological and clinical impact // *Implant Surfaces and their Biological and Clinical Impact*. Springer Berlin Heidelberg, 2015. P. 1–182.
35. Niinomi M. Recent titanium R&D for biomedical applications in Japan // *JOM. Minerals, Metals & Materials Soc (TMS)*, 1999. Vol. 51, № 6. P. 32–34.
36. King D. Internal fixation for lumbosacral fusion. // *J Bone Joint Surg Am*. 1948. Vol. 30A, № 3. P. 560–565.
37. Boucher H.H. A method of spinal fusion // *J Bone Joint Surg Br. J Bone Joint Surg Br*, 1959. Vol. 41-B, № 2. P. 248–259.
38. Camille R.R. et al. Ostéosynthèse des fractures du rachis dorso-lombaire avec plaques vissées dans les pédicules vertébraux - Résultats mécaniques dans 66 observations // *Int Orthop*. Springer-Verlag, 1977. Vol. 1, № 2. P. 121–124.
39. Steffee A.D., Biscup R.S., Sitkowski D.J. Segmental spine plates with pedicle screw fixation. A new internal fixation device for disorders of the lumbar and thoracolumbar spine. // *Clin Orthop Relat Res*. 1986. № 203. P. 45–53.
40. Harrington P.R., Tullos H.S. Reduction of severe spondylolisthesis in children // *South Med J*, 1969. Vol. 62, № 1. P. 1–7.
41. Magerl F. External Spinal Skeletal Fixation // *The External Fixator*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1985. P. 289–365.
42. Dick W. The “Fixateur Interne” as a Versatile Implant for Spine Surgery // *Spine (Phila Pa 1976)*. 1987. Vol. 12, № 9. P. 882–900.
43. Dick W. et al. A new device for internal fixation of thoracolumbar and lumbar spine fractures: the ‘fixateur interne’ // *Spinal Cord*. 1985. Vol. 23, № 4. P. 225–232.
44. Arnold D.M., Wiltse L.L. The Wiltse system of internal fixation for the lumbar spine // *Spine-Philadelphia-Hanley and Belfus*, 1993. Vol. 6. P. 55.

45. Edwards C.C. The Edwards modular system for three-dimensional control of the lumbar spine // Spine-Philadelphia-Hanley and Belfus, 1993. Vol. 6. P. 233.
46. Усиков В. Д., Куфтов В. С., Коллеров М. Ю., Гусев Д. Е., Монашенко Д. Н. Обоснование применения транспедикулярных устройств с балками из нитинола и титановых сплавов при лечении больных с травмой позвоночника // Известия вузов. Поволжский регион. Медицинские науки. 2018. №4 (48). С. 62–79.
47. Усиков В. В., Усиков В. Д. Ошибки и осложнения внутреннего транспедикулярного остеосинтеза при лечении больных с нестабильными повреждениями позвоночника, их профилактика и лечение // Травматология и ортопедия России. 2006. №1. С. 21–26.
48. Kaner T, Sasani M, Oktenoglu T, Cosar M, Ozer AF. Utilizing dynamic rods with dynamic screws in the surgical treatment of chronic instability: a prospective clinical study // Turk Neurosurg. 2009., Vol. 19(4). P. 319-26.
49. Martin B.I. et al. Reoperation rates following lumbar spine surgery and the influence of spinal fusion procedures // Spine, 2007. Vol. 32, № 3. P. 382–387.
50. Graf H. Instabilité vertébrale traitement à l'aide d'un système souple // Rachis (Clichy). 1992. Vol. 4, № 2. P. 123–137.
51. Колесов С. В., Переверзев В.С., Пантелеев А. А., Швец В.В., Горбатюк Д.С. Первый опыт вентральной динамической коррекции сколиозов у подростков с законченным ростом и взрослых: хирургическая техника и ближайшие результаты // Хирургия позвоночника. 2021. Том 18(3). С. 19-29.
52. Sumitomo N. et al. Experiment study on fracture fixation with low rigidity titanium alloy: Plate fixation of tibia fracture model in rabbit // J Mater Sci Mater Med. 2008. Vol. 19, № 4. P. 1581–1586.
53. Qu Y. et al. Ti-24Nb-4Zr-8Sn Alloy Pedicle Screw Improves Internal Vertebral Fixation by Reducing Stress-Shielding Effects in a Porcine Model // Biomed Res Int. Hindawi Limited, 2018. Vol. 8639648.
54. Ali S. et al. Investigation of alloy composition and sintering parameters on the corrosion resistance and microhardness of 316L stainless steel alloy // Lecture Notes in Mechanical Engineering. Pleiades Publishing, 2019. Vol. 4. P. 532–541.
55. Jorge Al., Ricardo M., Jorge M., Ruben O. Biomechanics of hip and knee prostheses // Applications of Engineering Mechanics in Medicine. 2003. P. 1-20.
56. Davis J.R. Handbook of materials for medical devices. Materials Park, OH: ASM International, 2003.
57. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials // Materials Science and Engineering: R: Reports. Elsevier, 2015. Vol. 87. P. 1–57.

58. Hermawan H. et al. Metals for Biomedical Applications // Biomedical Engineering - From Theory to Applications. IntechOpen, 2011.
59. More R., Haubold A., Bokros J. Chapter: Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine // Pyrolytic carbon for long-term medical implants. 1996. P. 170–180.
60. Ali S. et al. An Efficient Approach for Nitrogen Diffusion and Surface Nitriding of Boron-Titanium Modified Stainless Steel Alloy for Biomedical Applications // Metals 2019, Vol. 9, P. 755.
61. Ali S. et al. The Influence of Nitrogen Absorption on Microstructure, Properties and Cytotoxicity Assessment of 316L Stainless Steel Alloy Reinforced with Boron and Niobium // Processes 2019, Vol. 7, Page 506. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019. Vol. 7, № 8. P. 506.
62. Ali S. et al. Investigation of alloy composition and sintering parameters on the corrosion resistance and microhardness of 316L stainless steel alloy // Lecture Notes in Mechanical Engineering. Pleiades Publishing, 2019. Vol. 4. P. 532–541.
63. BomBač D. et al. Review of materials in medical applications // Materials and Geoenvironment. 2007. Vol. 54, № 4. P. 54.
64. Sonnleitner R. et al. Corrosion fatigue of a manganese-nitrogen stabilized austenitic stainless steel // Materials and Corrosion. John Wiley & Sons, Großbritannien, 2010. Vol. 61, № 2. P. 97–104.
65. Asri R.I.M. et al. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review // Materials Science and Engineering: C. Elsevier, 2017. Vol. 77. P. 1261–1274.
66. Alvarez K. et al. Fabrication and properties of Lotus-type porous nickel-free stainless steel for biomedical applications // Materials Science and Engineering: C. Elsevier, 2008. Vol. 28, № 1. P. 44–50.
67. Dewidar M. Influence of processing parameters and sintering atmosphere on the mechanical properties and microstructure of porous 316L stainless steel for possible hard-tissue applications // International Journal of Mechanical and Mechanics Engineering. 2012. Vol. 12. P. 10–24.
68. Talha M., Behera C.K., Sinha O.P. A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications // Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2013. Vol. 33, № 7. P. 3563–3575.
69. Cheney K. et al. Survival after a severe iron poisoning treated with intermittent infusions of deferoxamine // J Toxicol Clin Toxicol, 1995. Vol. 33, № 1. P. 61–66.

70. Sinicropi M.S. et al. Chemical and biological properties of toxic metals and use of chelating agents for the pharmacological treatment of metal poisoning // *Arch Toxicol*, 2010. Vol. 84, № 7. P. 501–520.
71. AD D., AJ P. Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the literature from 1985 to 2000 // *Hum Exp Toxicol*, 2001. Vol. 20, № 9. P. 439–451.
72. Matusiewicz H. Potential release of in vivo trace metals from metallic medical implants in the human body: From ions to nanoparticles – A systematic analytical review // *Acta Biomater. Elsevier*, 2014. Vol. 10, № 6. P. 2379–2403.
73. Ries M.W. et al. Nickel release after implantation of the Amplatzer occluder // *Am Heart J. Mosby*, 2003. Vol. 145, № 4. P. 737–741.
74. Bekmurzayeva A. et al. Surface modification of stainless steel for biomedical applications: Revisiting a century-old material // *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2018. Vol. 93. P. 1073–1089.
75. Maruyama N. et al. Fatigue strength of 316L-type stainless steel in simulated body fluids // *Corros Sci. Pergamon*, 2011. Vol. 53, № 6. P. 2222–2227.
76. Mitchell M.R., Jerina K.L., ASTM International. Fatigue and fracture of medical metallic materials and devices. ASTM International, 2007. P. 116.
77. Weldon L.M. et al. The influence of passivation and electropolishing on the performance of medical grade stainless steels in static and fatigue loading // *J Mater Sci Mater Med. Springer*, 2005. Vol. 16, № 2. P. 107–117.
78. Shokrani A., Dhokia V., Newman S.T. Cryogenic High Speed Machining of Cobalt Chromium Alloy // *Procedia CIRP. Elsevier*, 2016. Vol. 46. P. 404–407.
79. J. R. Davis. Handbook of Materials for Medical. Michigan: ASM International. 2003. P.341
80. Navarro M. et al. Biomaterials in orthopaedics // *J R Soc Interface. The Royal Society London*, 2008. Vol. 5, № 27. P. 1137–1158.
81. Öztürk O., Türkan U.ür, Eroğlu A.E. Metal ion release from nitrogen ion implanted CoCrMo orthopedic implant material // *Surf Coat Technol.* 2006. Vol. 200, № 20–21. P. 5687–5697.
82. Zhang E., Liu C. A new antibacterial Co-Cr-Mo-Cu alloy: Preparation, biocorrosion, mechanical and antibacterial property // *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2016. Vol. 69. P. 134–143.
83. Yan Y., Neville A., Dowson D. Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments // *Wear. Elsevier*, 2007. Vol. 263, № 7–12. P. 1105–1111.

84. Machado C., Appelbe A., Wood R. Arthroprosthetic Cobaltism and Cardiomyopathy // *Heart Lung Circ.* 2012. Vol. 21, № 11. P. 759–760.
85. Armstead A.L. et al. Toxicity and oxidative stress responses induced by nano- and micro-CoCrMo particles // *J Mater Chem B. The Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 5, № 28. P. 5648–5657.
86. Gessner B.D. et al. A Systematic Review of Systemic Cobaltism After Wear or Corrosion of Chrome-Cobalt Hip Implants // *J Patient Saf*, 2019. Vol. 15, № 2. P. 97–104.
87. Mao X., Wong A.A., Crawford R.W. Cobalt toxicity--an emerging clinical problem in patients with metal-on-metal hip prostheses? // *Med J Aust*, 2011. Vol. 194, № 12. P. 649–651.
88. Cobalt and Cobalt Alloys // *Metals Handbook Desk Edition*. ASM International, 1998. P. 616–620.
89. Niinomi M. Fatigue characteristics of metallic biomaterials // *Int J Fatigue*. Elsevier, 2007. Vol. 29, № 6. P. 992–1000.
90. Ankem S., Greene C.A. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys // *Materials Science and Engineering: A*. Elsevier, 1999. Vol. 263, № 2. P. 127–131.
91. Geetha M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review // *Prog Mater Sci*. Pergamon, 2009. Vol. 54, № 3. P. 397–425.
92. Jawed S.F. et al. Effect of Alloying Elements on the Compressive Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys: A Systematic Review // *ACS Omega*. American Chemical Society, 2022.
93. Ibrahim M.Z. et al. Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants – A review article // *J Alloys Compd*. Elsevier, 2017. Vol. 714. P. 636–667.
94. Elias C.N. et al. Mechanical properties, surface morphology and stability of a modified commercially pure high strength titanium alloy for dental implants // *Dent Mater*, 2015. Vol. 31, № 2. P. e1–e13.
95. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. Elsevier, 2015. Vol. 87. P. 1–57.
96. Geetha M. et al. Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti–Nb–Zr alloys // *J Alloys Compd*. Elsevier, 2004. Vol. 384, № 1–2. P. 131–144.
97. Sidambe A.T. Biocompatibility of Advanced Manufactured Titanium Implants-A Review // *Materials (Basel)*, 2014. Vol. 7, № 12. P. 8168–8188.

98. Tamilselvi S., Raman V., Rajendran N. Corrosion behaviour of Ti–6Al–7Nb and Ti–6Al–4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim Acta*. Pergamon, 2006. Vol. 52, № 3. P. 839–846.
99. Bruneel N., Helsen J.A. In vitro simulation of biocompatibility of Ti–Al–V // *J Biomed Mater Res*. 1988. Vol. 22, № 3. P. 203–214.
100. Noyama Y. et al. Bone Loss and Reduced Bone Quality of the Human Femur after Total Hip Arthroplasty under Stress-Shielding Effects by Titanium-Based Implant // *Mater Trans. The Japan Institute of Metals and Materials*, 2012. Vol. 53, № 3. P. 565–570.
101. Paul J.P. Strength requirements for internal and external prostheses // *J Biomech*, 1999. Vol. 32, № 4. P. 381–393.
102. Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys // *Materials Science and Engineering: A*. Elsevier, 1998. Vol. 243, № 1–2. P. 231–236.
103. Lütjering G., Williams J.C., Gysler A. Microstructure and mechanical properties of titanium alloys // *Microstructure and Properties of Materials*. World scientific, 2000. P. 1–77.
104. Kuroda D. et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials // *Materials Science and Engineering: A*. Elsevier, 1998. Vol. 243, № 1–2. P. 244–249.
105. Carman A. et al. Role of alloying elements in microstructure evolution and alloying elements behaviour during sintering of a near- β titanium alloy // *Materials Science and Engineering: A*. Elsevier, 2011. Vol. 528, № 3. P. 1686–1693.
106. Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications // *Acta Biomater*, 2012. Vol. 8, № 11. P. 3888–3903.
107. Kim H.Y., Miyazaki S. Several Issues in the Development of Ti–Nb-Based Shape Memory Alloys // *Shape Memory and Superelasticity*. Springer, 2016. Vol. 2, № 4. P. 380–390.
108. Miyazaki S. My Experience with Ti–Ni-Based and Ti-Based Shape Memory Alloys // *Shape Memory and Superelasticity*. Springer, 2017. Vol. 3, № 4. P. 279–314.
109. Biesiekierski A. et al. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys // *Acta Biomater*. Acta Biomater, 2012. Vol. 8, № 5. P. 1661–1669.
110. Narita K. et al. Development of thermo-mechanical processing for fabricating highly durable β -type Ti–Nb–Ta–Zr rod for use in spinal fixation devices // *J Mech Behav Biomed Mater*. Elsevier, 2012. Vol. 9. P. 207–216.
111. Nakai M. et al. Self-adjustment of Young's modulus in biomedical titanium alloys during orthopaedic operation // *Mater Lett*. North-Holland, 2011. Vol. 65, № 4. P. 688–690.

112. Kuroda D. et al. Development of New Ti–Fe–Ta and Ti–Fe–Ta–Zr System Alloys for Biomedical Applications [Retracted] // Mater Trans. The Japan Institute of Metals and Materials, 2005. Vol. 46, № 7. P. 1532–1539.
113. Mohd Jani J. et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Materials & Design (1980-2015). Elsevier, 2014. Vol. 56. P. 1078–1113.
114. Ölander A. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys // American Chemical Society, 1932. Vol. 54, № 10. P. 3819–3833.
115. Greninger A.B., Mooradian V.G. Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-Ti alloys // Aime Trans. 1938. Vol. 128. P. 337–369.
116. Kurdjumov G. V, Khandros L.G. First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys // Dokl Akad Nauk SSSR. 1949. Vol. 66, № 2. P. 211–213.
117. Buehler W.J., Gilfrich J. V., Wiley R.C. Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi // J Appl Phys. AIP Publishing, 1963. Vol. 34, № 5. P. 1475–1477.
118. Гюнтер. В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ, 2006. С. 1–296.
119. Хунджуа А.Г. Эффект памяти формы и сверхупругости. М.: Физический факультет МГУ, 2010. С. 1–32.
120. Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Рыклина Е.П. Ультрамелкозернистые сплавы с памятью формы. М.: НИТУ МИСиС, 2005. С. 1–40.
121. Хунджуа. А.Г. Мартенситное превращение в сплавах с памятью формы. // Мартенситное превращение в сплавах с памятью формы. М.: Физический факультет МГУ, 2011. С. 1–44.
122. Ramezannejad A. et al. New insights into nickel-free superelastic titanium alloys for biomedical applications // Curr Opin Solid State Mater Sci. Elsevier, 2019. Vol. 23, № 6. P. 100783.
123. Dai K.R. Orthopedic application of a Ni-Ti shape-memory alloy compression staple // Chinese Journal of Surgery. 1983. Vol. 21, № 6. P. 343–345.
124. Latal D. et al. Nitinol urethral stents: long-term results in dogs // Urol Res, 1994. Vol. 22, № 5. P. 295–300.
125. Castleman L.S. et al. Biocompatibility of nitinol alloy as an implant material // J Biomed Mater Res, 1976. Vol. 10, № 5. P. 695–731.

126. Andreasen G.F., Hilleman T.B. An Evaluation of 55 Cobalt Substituted Nitinol Wire for Use in Orthodontics // The Journal of the American Dental Association. Elsevier, 1971. Vol. 82, № 6. P. 1373–1375.
127. Cragg A. et al. Nonsurgical placement of arterial endoprotheses: a new technique using nitinol wire. // <https://doi.org/10.1148/radiology.147.1.6828742>. 1983. Vol. 147, № 1. P. 261–263.
128. Dotter C.T. et al. Transluminal expandable nitinol coil stent grafting: preliminary report. // <https://doi.org/10.1148/radiology.147.1.6828741>. 1983. Vol. 147, № 1. P. 259–260.
129. Lu S.B., Wang J.F., Guo J.F. Treatment of scoliosis with a shape-memory alloy rod // Zhonghua Wai Ke Za Zhi. 1986. Vol. 24, № 3. P. 187, 129 – 132.
130. Kim Y.S. et al. Nitinol spring rod dynamic stabilization system and Nitinol memory loops in surgical treatment for lumbar disc disorders: short-term follow up. // Neurosurg Focus. 2007. Vol. 22, № 1.
131. Lukina E. et al. Analysis of retrieved growth guidance sliding lsz-4d devices for early onset scoliosis and investigation of the use of Nitinol rods for this system // Spine (Phila Pa 1976). Lippincott Williams and Wilkins, 2015. Vol. 40, № 1. P. 17–24.
132. Lukina E. et al. Fretting corrosion behavior of nitinol spinal rods in conjunction with titanium pedicle screws // Materials Science and Engineering: C. 2017. Vol. 72. P. 601–610.
133. Ijaz M.F. et al. Superelastic properties of biomedical (Ti–Zr)–Mo–Sn alloys // Materials Science and Engineering: C. Elsevier, 2015. Vol. 48. P. 11–20.
134. Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H. Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys // Materials Science and Engineering: A. Elsevier BV, 2006. Vol. 438–440, № SPEC. ISS. P. 18–24.
135. Chen L.Y., Cui Y.W., Zhang L.C. Recent Development in Beta Titanium Alloys for Biomedical Applications // Metals (Basel). Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 10, № 9. P. 1139.
136. Kim H.Y. et al. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys // Acta Mater. Pergamon, 2006. Vol. 54, № 9. P. 2419–2429.
137. Kim H.Y. et al. Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta Alloys // Shape Memory and Superelasticity. Springer, 2015. Vol. 1, № 2. P. 107–116.
138. Konopatsky A.S. et al. Ternary Ti–Zr–Nb and quaternary Ti–Zr–Nb–Ta shape memory alloys for biomedical applications: Structural features and cyclic mechanical properties // Materials Science and Engineering: A. Elsevier, 2017. Vol. 702. P. 301–311.

139. Konopatsky A. et al. Structure and Superelasticity of Novel Zr-Rich Ti-Zr-Nb Shape Memory Alloys // Shape Memory and Superelasticity. 2021. Vol. 7. P. 304–313.
140. Brailovski V. et al. Influence of omega-phase precipitation hardening on the static and dynamic properties of metastable beta Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta alloys // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2013. Vol. 738. P. 189–194.
141. Ijaz M.F. et al. Effect of Sn addition on stress hysteresis and superelastic properties of a Ti–15Nb–3Mo alloy // Scr Mater. Pergamon, 2014. Vol. 72–73. P. 29–32.
142. Zhou Y. et al. Probing grain size effect in the superelastic Ti-20Zr-3Mo-3Sn alloy using spherical nanoindentation // Mater Charact. Elsevier, 2022. Vol. 184. P. 111691.
143. Kong L. et al. Microstructure, superelasticity and elastocaloric behavior of Ti-18Zr-11 Nb-3Sn strain glass alloys by thermomechanical treatment // J Alloys Compd. Elsevier, 2022. Vol. 905. P. 164237.
144. Jabir H. et al. Crystallographic orientation dependence of mechanical properties in the superelastic Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy // Phys Rev Mater. American Physical Society, 2019. Vol. 3, № 6.
145. Yang R. et al. Mechanical behaviour of Ti-Nb-Hf alloys // Materials Science and Engineering: A. 2019. Vol. 740–741. P. 398–409.
146. Lukashevich K. et al. Effect of Cooling and Annealing Conditions on the Microstructure, Mechanical and Superelastic Behavior of a Rotary Forged Ti-18Zr-15Nb (at. %) Bar Stock for Spinal Implants // Journal of Functional Biomaterials . Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Vol. 13, № 4. P. 259.
147. Sheremet'ev V.A. et al. Advanced Technology for Preparing Bar from Medical Grade Ti-Zr-Nb Superelastic Alloy Based on Combination of Radial-Shear Rolling and Rotary Forging // Metallurgist. Springer New York LLC, 2019. Vol. 63, № 1–2. P. 51–61.
148. Sheremetyev V. et al. The effect of combined thermomechanical treatment on the structure, phases and hardness of a superelastic Ti-Zr-Nb bar stock // IOP Conf Ser Mater Sci Eng. IOP Publishing Ltd, 2019. Vol. 672, № 1.
149. Sheremetyev V. et al. Structure and functional properties of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at.%) alloy for biomedical applications subjected to radial shear rolling and thermomechanical treatment // J Alloys Compd. 2018. Vol. 737. P. 678–683.
150. Sheremetyev V. et al. Hot radial shear rolling and rotary forging of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at. %) alloy for bone implants: Microstructure, texture and functional properties // J Alloys Compd. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 800. P. 320–326.

151. Kudryashova A. et al. Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti-18Zr-14Nb alloy for orthopedic implants // *J Alloys Compd.* Elsevier Ltd, 2020. Vol. 843.
152. Qu W. et al. Microstructures and phase transformations of Ti-30Zr-xNb (x = 5, 7, 9, 13 at.%) shape memory alloys // *Mater Charact.* 2016. Vol. 122. P. 1–5.
153. Li Y. et al. Shape memory behavior in Ti–Zr alloys // *Scr Mater.* 2011. Vol. 64, № 6. P. 584–587.
154. Barilyuk D. et al. Novel Zr-Rich Alloys of Ternary Ti-Zr-Nb System with Large Superelastic Recovery Strain // *Metals&.* MDPI, 2022. Vol. 12, № 2.
155. Kim K.M., Kim H.Y., Miyazaki S. Effect of Zr Content on Phase Stability, Deformation Behavior, and Young's Modulus in Ti–Nb–Zr Alloys // *Materials . Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2020. Vol. 13, № 2. P. 476.
156. Fu J. et al. Novel Ti-base superelastic alloys with large recovery strain and excellent biocompatibility // *Acta Biomater.* Elsevier, 2015. Vol. 17. P. 56–67.
157. Xiong C. et al. Effect of annealing temperature on the microstructure and superelasticity of Ti-19Zr-10Nb-1Fe alloy // *Materials Science and Engineering: A.* Elsevier, 2017. Vol. 688. P. 464–469.
158. Li S., Nam T. hyun. Superelasticity and tensile strength of Ti-Zr-Nb-Sn alloys with high Zr content for biomedical applications // *Intermetallics (Barking).* Elsevier, 2019. Vol. 112. P. 106545.
159. Li S., Choi M. seon, Nam T. hyun. Role of fine nano-scaled isothermal omega phase on the mechanical and superelastic properties of a high Zr-containing Ti–Zr–Nb–Sn shape memory alloy // *Materials Science and Engineering: A.* Elsevier, 2020. Vol. 782. P. 139278.
160. Inamura T. et al. Optimum rolling ratio for obtaining {001}<110> recrystallization texture in Ti–Nb–Al biomedical shape memory alloy // *Materials Science and Engineering: C.* Elsevier, 2016. Vol. 61. P. 499–505.
161. Zhou Y. et al. Crystallographic anisotropy of the superelastic and mechanical properties of the Ti–20Zr–3Mo–3Sn alloy evidenced by nanoindentation at the grain scale // *J Alloys Compd.* Elsevier, 2022. Vol. 892. P. 162112.
162. Gao J.J. et al. Effect of grain size on the recovery strain in a new Ti–20Zr–12Nb–2Sn superelastic alloy // *Materials Science and Engineering: A.* Elsevier, 2020. Vol. 793. P. 139878.
163. Brailovski V. et al. Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti–Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing // *J Alloys Compd.* 2011. Vol. 509, № 5. P. 2066–2075.

164. Dubinskiy S. et al. The mechanisms of stress-induced transformation in ultimately fine-grained titanium nickelide, and critical grain size for this transformation // *J Alloys Compd.* Elsevier, 2021. Vol. 858. P. 157733.
165. Bernshtein M.L. et al. Studies of the martensite structure after conventional quenching and thermomechanical treatment by X-ray diffraction method // *Scripta Metallurgica.* Pergamon, 1980. Vol. 14, № 5. P. 459–462.
166. Prokoshkin S. et al. Formation of nanostructures in thermomechanically-treated Ti–Ni and Ti–Nb–(Zr, Ta) SMAs and their roles in martensite crystal lattice changes and mechanical behavior // *J Alloys Compd.* Elsevier, 2013. Vol. 577, P. S418–S422.
167. Кудряшова А.А. Структура и функциональные свойства прутков из сверхупругого сплава Ti–Zr–Nb медицинского назначения, подвергнутого комбинированной термомеханической обработке. Москва: НИТУ “МИСиС,” 2020.
168. Ta Dinh Xuan et al. Influence of the Combined Radial Shear Rolling and Rotary Forging on the Deformation Mode of the Small-Diameter Rod Billet Made of Titanium Alloys // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* 2020. Vol. 61, № 3. P. 271–279.
169. Galkin S. P., Romantsev B. A., Kharitonov E. A. Putting into practice innovative potential in the universal radial-shear rolling process // *CIS Iron Steel Rev.* 2014. P. 35–39.
170. Long M., Rack H.J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective // *Biomaterials.* Elsevier, 1998. Vol. 19, № 18. P. 1621–1639.
171. Galkin S.P. et al. Modern development of elements of theory, technology and mini-mills of radial-shear rolling // *Chernye Metally.* 2021. P. 51–58.
172. Romantsev B.A. et al. Bar Micromill // *Steel in translation.* 1995. Vol. 2. P. 40–42.
173. Shih C.-K., Hung C. Experimental and numerical analyses on three-roll planetary rolling process // *J Mater Process Technol.* 2003. Vol. 142, № 3. P. 702–709.
174. Karpov B. V. et al. Radial-Shear Rolling of Titanium Alloy VT-8 Bars with Controlled Structure for Small Diameter Ingots (≤ 200 mm) // *Metallurgist.* 2018. Vol. 61, № 9–10. P. 884–890.
175. Dobatkin S. et al. Grain refinement, texture, and mechanical properties of a magnesium alloy after radial-shear rolling // *J Alloys Compd.* Elsevier, 2019. Vol. 774. P. 969–979.
176. Akopyan T.K. et al. Formation of the gradient microstructure of a new Al alloy based on the Al–Zn–Mg–Fe–Ni system processed by radial-shear rolling // *Materials Science and Engineering: A.* Elsevier, 2019. Vol. 746. P. 134–144.
177. Akopyan T.K. et al. Effect of Radial–Shear Rolling on the Formation of Structure and Mechanical Properties of Al–Ni and Al–Ca Aluminum–Matrix Composite Alloys of

- Eutectic Type // *Physics of Metals and Metallography*. Pleiades Publishing, 2018. Vol. 119, № 3. P. 241–250.
178. Xuan T.D. et al. Comparative Study of Superelastic Ti–Zr–Nb and Commercial VT6 Alloy Billets by QForm Simulation // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021. Vol. 62, № 1. P. 39–47.
 179. Taylan A Metal forming: fundamentals and applications / Taylan A. Metals Park, OH: American Society for Metals. 1983. P. 353.
 180. Liu Y. et al. Plastic Deformation Components in Mandrel Free Infeed Rotary Swaging of Tubes // *Procedia Manuf.* 2019. Vol. 27. P. 33–38.
 181. Zhang Q. et al. Rotary Swaging Forming Process of Tube Workpieces // *Procedia Eng.* No longer published by Elsevier, 2014. Vol. 81. P. 2336–2341.
 182. Liu Y. et al. Plastic deformation history in infed rotary swaging process // *AIP Conf Proc.* American Institute of Physics Inc., 2017. Vol. 1896.
 183. Lim S.J., Choi H.J., Lee C.H. Forming characteristics of tubular product through the rotary swaging process // *J Mater Process Technol.* Elsevier, 2009. Vol. 209, № 1. P. 283–288.
 184. Moffat D.L., Larbalestier D.C. The Competition between Martensite and Omega in Quenched Ti-Nb Alloys // *Metallurgical Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science)*. 1988. Vol. 19 A, № 7. P. 1677–1686.
 185. Church N.L., Jones N.G. The influence of stress on subsequent superelastic behaviour in Ti2448 (Ti–24Nb–4Zr–8Sn, wt%) // *Materials Science and Engineering: A*. Elsevier, 2022. Vol. 833. P. 142530.
 186. Church N.L., Talbot C.E., Jones N.G. On the Influence of Thermal History on the Martensitic Transformation in Ti-24Nb-4Zr-8Sn (wt%) // *Shape Memory and Superelasticity*. 2021. Vol. 7. P. 166–178.
 187. Mohammed M.T. et al. Influence of thermomechanical processing on biomechanical compatibility and electrochemical behavior of new near beta alloy, Ti-20.6Nb-13.6Zr-0.5V // *Int J Nanomedicine*, 2015. Vol. 10. P. 223–235.
 188. Afonso C.R.M. et al. Influence of cooling rate on microstructure of Ti–Nb alloy for orthopedic implants // *Materials Science and Engineering: C*. Elsevier, 2007. Vol. 27, № 4. P. 908–913.
 189. Hickman B.S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review // *J Mater Sci*. Kluwer Academic Publishers, 1969. Vol. 4, № 6. P. 554–563.
 190. Banerjee D., Williams J.C. Perspectives on Titanium Science and Technology // *Acta Mater.* 2013. Vol. 61, № 3. P. 844–879.

191. Williams J.C., Hickman B.S., Marcus H.L. The effect of omega phase on the mechanical properties of titanium alloys // *Metallurgical Transactions*. Springer-Verlag, 1971. Vol. 2, № 7. P. 1913–1919.
192. Bowen A.W. Omega phase embrittlement in aged Ti-15 percent Mo // *Scr. Met.* 1971. Vol. 5, № 8. P. 709–715.
193. Ma L.W., Cheng H.S., Chung C.Y. Effect of thermo-mechanical treatment on superelastic behavior of Ti-19Nb-14Zr (at.%) shape memory alloy // *Intermetallics* (Barking). 2013. Vol. 32. P. 44–50.
194. Kudryashova A. et al. Effect of Cold Drawing and Annealing in Thermomechanical Treatment Route on the Microstructure and Functional Properties of Superelastic Ti-Zr-Nb Alloy // *Materials*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Vol. 16, № 14. P. 5017.
195. Bönisch M. et al. Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys // *Sci Technol Adv Mater*. Taylor & Francis, 2013. Vol. 14, № 5. P. 55004–55013.
196. Baranova A. et al. Kinetic features of the isothermal ω -phase formation in superelastic Ti-Nb-Zr alloys // *Mater Lett*. North-Holland, 2022. Vol. 325. P. 132820.
197. He F., Yang S., Cao J. Effect of Cold Rolling and Aging on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Nb-Zr Alloy // *J Mater Eng Perform*. Springer, 2020. Vol. 29, № 5. P. 3411–3419.
198. Nakai M., Niinomi M., Oneda T. Improvement in fatigue strength of biomedical β -type Ti-Nb-Ta-Zr alloy while maintaining low young's modulus through optimizing ω -phase precipitation // *Phys Metall Mater Sci*. Springer, 2012. Vol. 43, № 1. P. 294–302.
199. Chen W. et al. Origin of the ductile-to-brittle transition of metastable β -titanium alloys: Self-hardening of ω -precipitates // *Acta Materialia Inc*, 2019. Vol. 170. P. 187–204.
200. Kim H.Y. et al. Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti–(26–28) at.% Nb alloys // *Materials Science and Engineering: A*. Elsevier, 2006. Vol. 438–440, P. 839–843.
201. Tahara M. et al. Cyclic deformation behavior of a Ti-26 at.% Nb alloy // *Acta Mater*. 2009. Vol. 57, № 8. P. 2461–2469.
202. Li Q. et al. Improvement in the superelasticity of Ti–19Zr–11Nb–4Ta shape memory alloy caused by aging treatments // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 19. P. 1293–1297.
203. Kudryashova A. et al. Effect of Cold Drawing and Annealing in Thermomechanical Treatment Route on the Microstructure and Functional Properties of Superelastic Ti-Zr-Nb

- Alloy // Materials 2023, Vol. 16, Page 5017. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Vol. 16, № 14. P. 5017.
204. Inaekyan K. et al. Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape memory alloys // Mater Charact. Elsevier, 2015. Vol. 103. P. 65–74.
 205. Akahori T. et al. Improvement in fatigue characteristics of newly developed beta type titanium alloy for biomedical applications by thermo-mechanical treatments // Materials Science and Engineering: C. Elsevier, 2005. Vol. 25, № 3. P. 248–254.
 206. Шереметьев В.А., Ахмадкулов О.Б., Комаров В.С., Коротицкий А.В., Лукашевич К.Е., Галкин С.П., Андреев В.А., Прокошкин С.Д. Термомеханическое поведение и структурообразование Ti-Zr-Nb сплава с памятью формы для медицинского применения // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2021. – 8(794). – С.3–12.
 207. Zhukova Y.S., Petrzhik M.I., Prokoshkin S.D. Estimation of the crystallographic strain limit during the reversible $\beta \rightleftharpoons \alpha''$ martensitic transformation in titanium shape memory alloys // Russian Metallurgy (Metally). Springer, 2011. Vol. 11. P. 1056–1062.
 208. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов: Учебник для вузов. Москва: Металлургия, 1998. С. 400.
 209. Sheremet'ev V.A. et al. Thermomechanical Behavior and Structure Formation of Shape Memory Ti – Zr – Nb Alloy for Medical Applications // Metal Science and Heat Treatment. 2021. Vol. 63, № 7–8. P. 403–413.
 210. Balasubrahmanyam V. V., Prasad Y.V.R.K. Deformation behaviour of beta titanium alloy Ti–10V–4.5Fe–1.5Al in hot upset forging // Materials Science and Engineering: A. Elsevier, 2002. Vol. 336, № 1–2. P. 150–158.
 211. М.Л. Бернштейн et al. Диаграммы горячей деформации, структура и свойства сталей / ed. М.Л. Бернштейн. Москва: Металлургия, 1989. 544 p.
 212. Sheremetyev V. et al. Optimization of a thermomechanical treatment of superelastic Ti-Zr-Nb alloys for the production of bar stock for orthopedic implants // J Alloys Compd. Elsevier, 2022. P. 167143.
 213. Gupta A., Khatirkar R., Singh J. A review of microstructure and texture evolution during plastic deformation and heat treatment of β -Ti alloys // J Alloys Compd. Elsevier, 2022. Vol. 899. P. 163242.
 214. Fan J.K. et al. Hot deformation mechanism and microstructure evolution of a new near β titanium alloy // Materials Science and Engineering: A. Elsevier, 2013. Vol. 584. P. 121–132.

215. Meng L. et al. Effect of α precipitation on β texture evolution during β -processed forging in a near- β titanium alloy // Materials Science and Engineering: A. Elsevier, 2020. Vol. 771. P. 138640.
216. Hoppe V. et al. Assessment of Mechanical, Chemical, and Biological Properties of Ti-Nb-Zr Alloy for Medical Applications // Materials 2021, Vol. 14, Page 126. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 14, № 1. P. 126.
217. Ho W.F. et al. Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti-10Zr-based alloys for biomedical applications // Materials Science and Engineering: C. Elsevier, 2012. Vol. 32, № 3. P. 517–522.
218. Ho W.F. et al. Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-10Zr-X alloys // Materials Science and Engineering: C. Elsevier, 2009. Vol. 29, № 1. P. 36–43.
219. Hsu H.C. et al. Metastable dual-phase Ti-Nb-Sn-Zr and Ti-Nb-Sn-Fe alloys with high strength-to-modulus ratio // Mater Today Commun. Elsevier, 2022. Vol. 30. P. 103168.
220. Gunderov D. et al. Effect of High-Pressure Torsion and Annealing on the Structure, Phase Composition, and Microhardness of the Ti-18Zr-15Nb (at. %) Alloy // Materials. 2023. Vol. 16, № 4. P. 1754.
221. M. A. Derkach et al. Study of low-temperature thermomechanical behavior of the Ti-18Zr-15Nb superelastic alloy under different temperature-rate conditions // Physics of Metals and Metallography. 2023. Vol. 124, № 9. P. 873–883.
222. Kolesov S.V. et al. The use of nitinol rods for lumbosacral fixation in surgical treatment of degenerative spine disease // Hirurgia Pozvonochnika. Editorial Office of The Journal Hirurgia Pozvonochnika, 2016. Vol. 13, № 1. P. 41–49.
223. Kollerov M. et al. Impact of material structure on the fatigue behaviour of NiTi leading to a modified Coffin–Manson equation // Materials Science and Engineering: A. Elsevier, 2013. Vol. 585. P. 356–362.

Приложение А



117449, г. Москва, ул. Карьер, д. 2А, стр. 1, офис 137
тел./факс: (495) 545-42-98
ОГРН 1127747279428, ИНН 7736653555, КПП 773601001
Сайт: <http://matek-sma.ru>
E-mail: matek-sma@matek-sma.ru

«Утверждаю»

Генеральный директор

ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

В.А. Андреев

«03» июля 2024



АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования

ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» настоящим подтверждает, что результаты диссертационного исследования Лукашевича К. Е. на тему: «Управление структурой и свойствами сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb для ортопедических имплантатов методами комбинированной низко- и высокотемпературной термомеханической обработки прутковых полуфабрикатов» обладают актуальностью и практической значимостью, а разработанные в нем рекомендации успешно реализованы в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Разработанный режим термомеханической обработки, включающий ГРК при 700 °С с закалкой в воду (содержание Главы 5 диссертации), был использован при производстве опытной партии длинномерных прутковых полуфабрикатов в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Генеральный директор ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»,

к.т.н., член-корр. Академии Медико-Технических наук

В.А. Андреев

Начальник производственного участка

ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

Н.В. Якушевич

Приложение Б

CONMET

Титановые инструменты и имплантаты для хирургии

24, стр. 1, Онежская ул.
Москва
125413, Россия

АКТ

Об использовании результатов диссертационного исследования

ООО «КОНМЕТ» настоящим подтверждает, что результаты диссертационного исследования Лукашевича К. Е. на тему: «Управление структурой и свойствами сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb для ортопедических имплантатов методами комбинированной низко- и высокотемпературной термомеханической обработки прутковых полуфабрикатов» обладают актуальностью и практической значимостью.

Из полученных по разработанной в диссертационном исследовании технологии термомеханической обработки (содержание Главы 5 диссертации) длинномерных прутковых полуфабрикатов из сплава Ti-Zr-Nb в ООО «КОНМЕТ» были изготовлены балки для систем транспедикулярной фиксации позвоночника. Результаты сравнительных испытаний систем с балками из сплавов Ti-Zr-Nb и Ti-Al-Nb в соответствии с ГОСТ Р 57390—2017 (ASTM F1717), проведенные в испытательной лаборатории ООО «КОНМЕТ», представлены в Главе 7 диссертационного исследования.



Лукашевич К. Е.