

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ
Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС»



На правах рукописи

Шереметьев Вадим Алексеевич

**СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ
СПЛАВОВ Ti-Nb-Zr И Ti-Nb-Ta С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ**

Специальность 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор С.Д. Прокошкин

Научный консультант:
кандидат технических наук,
профессор В. Браиловский

Москва – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 Аналитический обзор литературы.....	10
1.1 Биоматериалы. Металлические биоматериалы.....	10
1.1.1 Определение биоматериалов.....	10
1.1.2 Требования, предъявляемые к материалам для костных имплантов.....	12
1.2 Современные металлические материалы для медицинских имплантов.....	16
1.2.1 Общие сведения.....	16
1.2.2 Титан и титановые сплавы.....	17
1.3 Сплавы с памятью формы.....	20
1.3.1 Сплавы на основе Ti-Ni.....	24
1.3.2 Сплавы на основе Ti-Nb как альтернатива сплавам Ti-Ni.....	27
1.3.3 Термомеханическая обработка сплавов с памятью формы на основе Ti-Ni ₂₉	
1.3.4 Влияние ТМО на структуру и свойства СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta.....	34
2 Материалы и методики исследования.....	46
2.1 Исследованные сплавы и их обработка.....	46
2.1.1 Выплавка, ковка, обточка и разрезка слитков.....	46
2.1.2 Термомеханическая обработка.....	46
2.1.3 Подготовка поверхности.....	47
2.1.4 Термическая обработка.....	48
2.2 Методики исследований и испытаний.....	48
2.2.1 Методики анализа структуры и фазового состава.....	49
2.2.2 Методы исследования функциональных и механических свойств.....	51
2.2.3 Методы исследования характеристик поверхности.....	52
3 Исследование стабильности структуры и характеристик сверхупругого поведения СПФ Ti-Nb-(Zr, Ta).....	61
3.1 Структурные исследования.....	61
3.2 Функциональные механические испытания.....	70
4 Исследование усталостных характеристик СПФ Ti-Nb-Zr при механоциклировании в разных деформационных условиях.....	76
4.1 Структурные исследования.....	76
4.1.1 Структурное состояние сплава Ti-Nb-Zr после ТМО.....	76
4.1.2 Структурные изменения сплава Ti-Nb-Zr в ходе усталостных испытаний.....	78
4.2 Усталостное поведение и механические характеристики.....	81
5 Исследование характеристик поверхности СПФ Ti-Nb-(Zr, Ta), сформированной в результате ТМО по разным режимам.....	87
5.1 Определение толщины поверхностного слоя методом сферического шлифа.....	87

5.2	Фазовый и химический состав поверхностных слоев	90
5.2.1	Исследование поверхности методом рентгеноструктурного анализа	90
5.2.2	Исследование поверхности методом сканирующей электронной микроскопии	98
5.3	Физико-механические характеристики поверхности	100
5.3.1	Испытания поверхности методом измерительного царапания	100
5.3.2	Испытания поверхности методом измерительного индентирования	103
5.3.3	Трибологические испытания поверхности	110
5.3.4	Измерение смачиваемости поверхности	111
ВЫВОДЫ		113
Список использованных источников		115

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

СПФ – сплав с эффектом памяти формы;

ЭПФ – эффект памяти формы;

СУ – сверхупругость, сверхупругий;

ТМО – термомеханическая обработка;

ВТМО – высокотемпературная термомеханическая обработка;

НТМО – низкотемпературная термомеханическая обработка;

ХП – холодная прокатка;

ТП – теплая прокатка;

ПДО – последеформационный отжиг;

УМЗ – ультрамелкозернистая структура;

ПСС – полигонизованная субструктура;

НКС – нанокристаллическая структура;

НСС – наносубзеренная структура.

ВВЕДЕНИЕ

Один из главных недостатков металлических имплантов, применяемых в ортопедии, челюстно-лицевой хирургии и стоматологии, – значительное отличие их механического поведения от костной ткани. Металлические материалы для современных имплантов имеют гораздо более высокий модуль Юнга (более 100 ГПа) по сравнению с костной тканью (1 - 27 ГПа). Это приводит к нарушению механико-биологического равновесия в организме человека. Низкие значения модуля Юнга (50 - 80 ГПа) и сверхупругое (СУ) поведение, близкое к поведению костной ткани, демонстрируют сплавы с памятью формы (СПФ), особенно, сплавы Ti-Ni. Это привело к их широкому применению в медицине. Однако токсичные свойства никеля ограничивают их дальнейшее медицинское применение в ряде развитых стран (Япония, Германия). Необходимость в металлических имплантах сочетающих биомеханическую совместимость с биохимической привела к развитию исследований в области двойных и многокомпонентных безникелевых СУ титановых сплавов, в частности систем Ti-Nb, Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr. Сверхупругость этих сплавов обусловлена развитием обратимого мартенситного превращения $\beta \leftrightarrow \alpha''$.

Параметры эффектов сверхупругости и памяти формы определяют функциональные свойства СПФ. Большинство современных методов управления эксплуатационными характеристиками СПФ базируется на целенаправленном изменении их структуры, субструктуры и фазового состава. Инструментом для эффективного управления функциональными свойствами СПФ является термомеханическая обработка (ТМО). Традиционная схема ТМО СПФ, включающая холодную прокатку (ХП) или волочение и последеформационный отжиг (ПДО), определена как наиболее оптимальная и для сплавов Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta. Определены также режимы ТМО, позволяющие сформировать полигонизованную дислокационную субструктуру β -фазы с размерами структурных элементов в нано- и субмикрометровых диапазонах, которая обеспечивает наилучший комплекс функциональных и механических свойств, в т.ч. низкое значение модуля Юнга (30 - 40 ГПа) и СУ поведение при температуре человеческого тела.

Увеличение срока службы материалов для имплантов, замещающих костную ткань, повышение стабильности их функциональных свойств является одной из важнейших задач современного медицинского металловедения. В этой связи исследование стабильности параметров сверхупругости и структуры в ходе многоцикловых функциональных усталостных испытаний, а также в ходе длительных изотермических выдержек, имеет большое значение с точки зрения практического использования материала для костных

имплантов. Однако до сих пор изучению стабильности характеристик сверхупругости СПФ на основе Ti-Nb уделено мало внимания.

Следует также иметь в виду, что область деформаций, в которой на макроуровне (визуально) проявляется эффект сверхупругости, лежит вне области деформаций, которым реально регулярно подвергается костная ткань: верхний предел этой области составляет около 0,2 %, т.е. близко к нормальной упругой деформации. Поэтому важно сопоставить результаты функциональных усталостных испытаний в сверхупругой и условно упругой областях, а также проверить эффективность разных режимов ТМО (т.е. разных структур СПФ) по отношению к функциональной долговечности и стабильности механических характеристик СПФ в различных условиях многоциклового деформации.

Создание «дружественной» организму поверхности имплантата также является одним из важнейших факторов, обуславливающих его биосовместимость. В результате ПДО, служащего заключительной операцией в схеме ТМО, на поверхности сплава формируется оксидный слой, влияние которого на процесс остеоинтеграции не изучено. Таким образом, необходимо всесторонне исследовать структуру, фазовый состав и физико-механические характеристики поверхностного слоя, сформированного в результате ТМО по различным режимам на СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta. Такие исследования должны показать, насколько благоприятно полученные при оптимальной ТМО характеристики сверхупругого поведения сочетаются с характеристиками поверхностного слоя материала, формирующегося в тех же условиях ПДО.

Исходя из вышесказанного и анализа научной литературы, была сформулирована общая цель настоящей работы:

Изучить влияние ТМО сплавов с памятью формы Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta на стабильность структуры и характеристик сверхупругого поведения в ходе функциональных циклических механических испытаний с длительными промежуточными выдержками; усталостные характеристики при сравнительных циклических механических испытаниях с деформацией в условно-упругой и сверхупругой областях; структурное состояние и свойства поверхности в сочетании с характеристиками функционального усталостного поведения основы.

Для реализации поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- На основе аналитического обзора литературы выбрать рациональные режимы ТМО, методы изучения структуры и функциональных свойств объема и поверхности СПФ Ti-19,7Nb-5,7Ta (TNT) и Ti-21,8Nb-6Zr (TNZ) (в ат.%).
- Изучить стабильность структуры и характеристик сверхупругого поведения термомеханически обработанных сплавов в условиях длительных выдержек и повторных циклических механических испытаний.
- Изучить усталостное поведение, стабильность его характеристик и структурные изменения сплавов при механоциклировании в условно-упругой области в сравнении со сверхупругим механоциклированием.
- Исследовать химический и фазовый составы, физико-механические характеристики поверхностного слоя СПФ после ТМО по разным режимам.
- Определить режимы ТМО, обеспечивающие наибольшую стабильность комплекса функциональных свойств и сопротивление усталости в сочетании с формированием благоприятных свойств поверхностного оксидного слоя, для использования при изготовлении прутковых заготовок для дентальных имплантов в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности изменения структуры термомеханически обработанных по разным режимам СПФ систем Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta в ходе повторных механических циклических испытаний и промежуточных длительных выдержек.
2. Установлены закономерности изменения характеристик сверхупругого поведения термомеханически обработанных по разным режимам СПФ систем Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta в ходе повторных функциональных механических циклических испытаний и промежуточных длительных выдержек.
3. Экспериментально показано, что сохранение при ТМО СПФ TNZ сильного деформационного наклепа обеспечивает наибольшую функциональную долговечность при усталостных испытаниях в условно-упругой области (максимальная деформация в цикле 0,2 %). При переходе в область сверхупругих деформаций наибольшую долговечность обеспечивает полигонизованная (наносубзеренная) дислокационная субструктура β -фазы и тем в большей мере, чем больше вклад сверхупругой деформации.
4. Установлены закономерности изменения физико-механических характеристик поверхностного слоя СПФ на основе Ti-Nb с изменением температуры последеформационного отжига.

5. Показано, что установленная на СПФ Ti-Ni зависимость кристаллографического ресурса обратимой деформации от дефектности решетки высокотемпературной фазы наблюдается также и в СПФ на основе Ti-Nb.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Использование схемы ТМО, включающей холодную прокатку с умеренными степенями деформаций и ПДО при 600 °С, 30 мин. позволило получить сплавы на основе систем Ti-Nb с полигонизованной субструктурой β -фазы, в наибольшей мере сочетающие высокий комплекс функциональных свойств основы и поверхности.
2. Комплекс механических характеристик (прочность сцепления с подложкой, твердость, величина упругого восстановления) оксидного слоя, сформированного в результате ПДО на поверхности СПФ TNZ, существенно выше, чем на поверхности СПФ TNT.
3. Установлены термомеханические условия стабилизации характеристик сверхупругого поведения СПФ TNZ и TNT.
4. Предложенные оптимальные режимы ТМО СПФ TNZ и TNT использованы при изготовлении прутковых заготовок для дентальных имплантов в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерность изменения модуля Юнга СПФ TNT и TNZ после ТМО по режимам, формирующим полигонизованную и рекристаллизованную структуру β -фазы, заключающаяся в его уменьшении в ходе функционального механоциклирования и восстановлении исходного значения в ходе длительных выдержек при комнатной температуре.
2. Закономерность изменения функциональных характеристик СПФ TNT и TNZ заключающаяся в одновременном уменьшении остаточной деформации, фазового предела текучести и увеличении дислокационного предела текучести, сопровождающемся совершенствованием сверхупругого поведения в ходе функционального механоциклирования и восстановлении исходного значения этих параметров в ходе длительных выдержек при комнатной температуре.
3. Превосходство СПФ TNZ с полигонизованной (наносубзеренной) субструктурой β -фазы над тем же сплавом с рекристаллизованной и наклепанной структурами по усталостной долговечности в сочетании с другими функциональными

характеристиками при механоциклировании с максимальной деформацией в цикле 0,3 % и выше.

4. Экспериментальные данные, показывающие, что когезионная прочность оксидного слоя на поверхности сплава TNZ систематически выше, чем на поверхности TNT при эквивалентных температурах ПДО, при общем достаточно высоком уровне когезионной прочности в обоих случаях.
5. Экспериментальные данные, показывающие, что поверхность термомеханически обработанных по оптимальному режиму СПФ TNZ и TNT является более гидрофильной и обладает гораздо более высокой износостойкостью по сравнению с поверхностью технически чистого титана и СПФ Ti-Ni.
6. Экспериментальные данные, подтверждающие общий характер зависимости кристаллографического ресурса обратимой деформации титановых СПФ от дефектности решетки температурной фазы.

Личный вклад автора

Основные результаты, изложенные в диссертации, получены лично автором. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, анализе и обобщении полученных результатов, формулировании основных положений, выводов, написании статей.

Вклад соавторов

Научный руководитель С.Д. Прокошкин (НИТУ «МИСиС») осуществлял общее научное руководство, оказывал помощь в анализе и обобщении результатов испытаний и структурных исследований, расчёте и определении функциональных свойств, подготовке статей. Научный консультант В. Браиловский (ВТШ, г. Монреаль, Канада) осуществлял руководство исследованиями и испытаниями, проведенными в ВТШ, оказывал поддержку в проведении рентгенографического анализа, функциональных и усталостных механических испытаний, участвовал в обсуждении результатов, подготовке статей. Исследование характеристик поверхности было проведено под руководством М.И. Петржика (НИТУ «МИСиС»), он оказывал поддержку в проведении механических испытаний поверхностного слоя и участвовал в обсуждении результатов. Помощь в подготовке образцов, проведении их обработки, исследований и испытаний оказывали К. Инаекян (ВТШ), А.В. Коротичкий, С.М. Дубинский, Ю.В. Жукова, А.Ю. Крейцберг, А.М. Казакбиев, М.Я. Бычкова И.В. Батенина, С. Химоуд, А.Н. Давыденко, М.В. Архипова, К.А. Вачиян (все НИТУ «МИСиС»).

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Биоматериалы. Металлические биоматериалы

1.1.1 Определение биоматериалов

Изначально биоматериал определяли как искусственный материал, который используется для замены или восстановления функций тканей человеческого тела и постоянно или периодически находится в контакте с жидкостями (кровь, слюна и др.) [1]. Однако, это определение несколько ограничено, т.к. оно не включает материалы, используемые для медицинских приборов, например для хирургических или стоматологических инструментов, а также материалы для эктопротезов (протезов лица). Впоследствии под термином «биоматериалы» стали подразумевать натуральные или искусственные материалы, предназначенные для выполнения, дополнения или замещения функций живых тканей [2].

Одна из самых известных областей использования биоматериалов – имплантационные материалы, применяемые в протезировании (ортопедическом, дентальном, черепно-лицевом) [1]. В имплантологии к материалам предъявляются очень высокие требования, и отсутствие идеального материала стимулирует активное развитие этого направления.

Металлические биоматериалы – один из самых обширных классов имплантационных материалов, наряду с керамикой, полимерами, композиционными материалами [1]. К преимуществам металлических биоматериалов относят высокую прочность, пластичность, вязкость, износостойкость, сопротивление усталости, и высокую электропроводимость; некоторые металлические материалы также проявляют превосходные магнитные свойства. В результате (рис. 1), учитывая только костные импланты, металлические биоматериалы используются в большинстве устройств в качестве несущих частей всех видов искусственных суставов, устройств остеосинтеза и спинной фиксации, зубных протезов и т.д. [3].

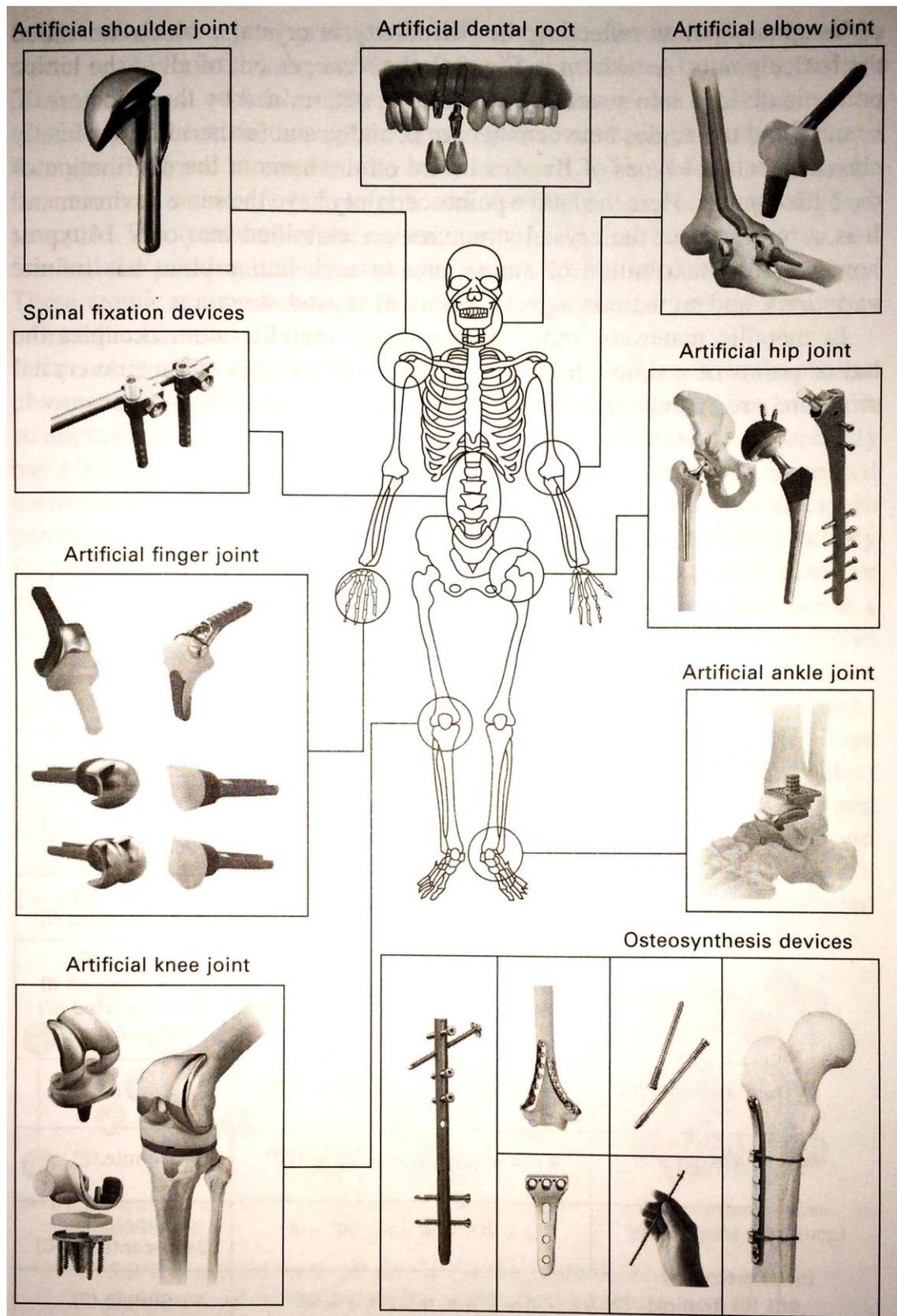


Рисунок 1 – Виды костных имплантов, которые используются в естественных условиях для ортопедической хирургии и стоматологии. Большинство из них изготовлено из металлических материалов [3]

1.1.2 Требования, предъявляемые к материалам для костных имплантов

Тот факт, что импланты, как правило, располагаются внутри тела и контактируют с жидкостями, накладывает резкое ограничение на ряд материалов, которые могут использоваться в имплантационных целях.

Ниже приведены важные аспекты при выборе материалов для изготовления имплантатов медицинского назначения [1, 4, 5].

1 Совместимость материала с живым организмом (реакция тканей организма; постоянство механических, физических, химических свойств материала; локализация вредного воздействия на организм при старении материала).

2 Механические свойства материала (эластичность, предел текучести, пластичность, ударная вязкость, деформация со временем, ползучесть, предел прочности, усталостная прочность, твердость, износостойкость).

3 Технологичность (экономичность и эффективность методов производства, качество исходных материалов, превосходная техника для получения отлично обработанной поверхности или текстуры, возможность безопасной и эффективной стерилизации материала, цена продукта).

Требования к химическому составу

Одно из важнейших свойств материала для имплантата – биосовместимость, то есть способность материала функционировать, вызывая адекватный отклик – не быть токсичным, не вызывать отрицательных иммунных и других реакций со стороны организма, не отторгаться организмом как инородное тело [1, 5]. Другими словами, в состав материала для импланта должны входить исключительно совместимые (не токсичные) компоненты. Сравнение биосовместимости некоторых металлических материалов представлено на рисунке 2. Существует 3 основные группы элементов по критерию биосовместимости: (1) токсичные, т.е. отравляющие ткани человеческого тела; (2) капсулирующиеся, вокруг импланта из такого материала человеческий организм создает специальную «капсулу», препятствующую распространению ионов металлического материала, (3) инертные, которые не наносят вреда человеческому организму и на которых возможен рост клеток тканей человеческого тела. Как видно, некоторые сплавы обладают более высокой биосовместимостью, чем их отдельные компоненты, что может быть отнесено на счет защитных свойств оксидной пленки (коррозионностойкие стали).

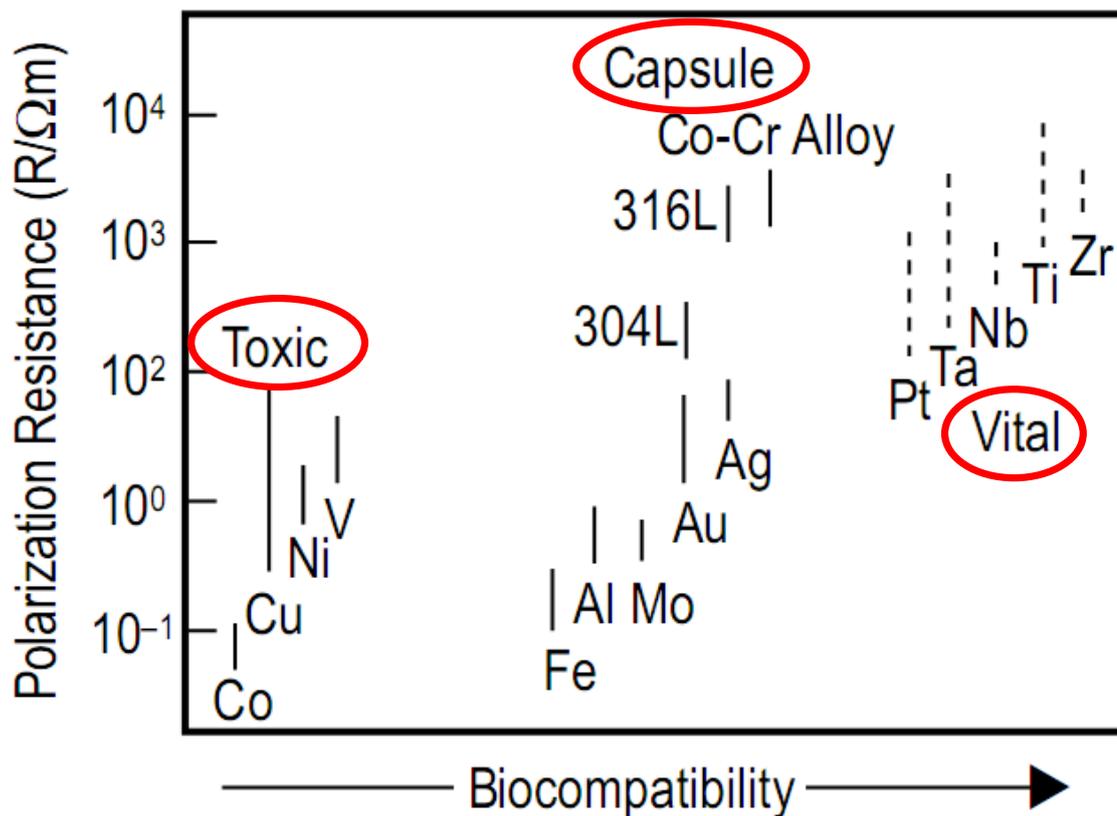


Рисунок 2 – Соотношение между сопротивлением поляризации и биосовместимостью для чистых металлов, Co-Cr сплавов и коррозионностойких сталей [6]

Требования к механическим характеристикам

Материал импланта, установленного в организме человека, должен выполнять механические функции замещаемой костной ткани: принимать и адекватно (не разрушаясь) реагировать на прилагаемую в ходе эксплуатации нагрузку. Механическое поведение такого материала должно быть близко к механическому поведению живой костной ткани. Металлические материалы, как правило, должны иметь высокие механические характеристики, включающие в себя статические и циклические (усталостные) свойства [1]. Статические свойства описываются такими характеристиками как модуль Юнга (E), предел текучести (σ_m), предел прочности (σ_b) и удлинение до разрыва (δ), а усталостные свойства пределом выносливости (σ_r) и усталостной долговечностью (число циклов до разрушения) (N).

Костная ткань человека может быть в различных структурных модификациях: субхондральной (хрящевая), кортикальной (плотная), трабекулярной (губчатая) и, как следствие, проявлять различное механическое поведение. Наиболее важные механические свойства костных тканей человека приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Механические характеристики костных тканей человека

Характеристики	Субхондральная (хрящевая) кость	Кортикальная (плотная) кость	Трабекулярная (губчатая) кость
Е, ГПа (на сжатие)	0,7-1,1 [7]	2-17 [7] 8,8±2,5, 7,3±2,7, 3,4±1,5 [9]	0,6-1 [7] 2,2±0,9, 1,0±0,7, 1,9±0,4 [9] 3,2±0,9 [10]
Е, ГПа (на растяжение)	-	19,9±1,8 [8] 9,1-32,2 [11]	18,0±2,8[8] 2,7±0,8 [10]
σ_v , МПа (на растяжение)	-	83,4-143,9 [11]	
σ_v , МПа (на сжатие)	-	139,5±19,1, 127,2±35,0, 71,4±33,9 [9]	36,0±15,6, 26,9±22,4, 27,6±10,6 [9]
σ_t , МПа (на растяжение)		107,9±12,3[8]	84,9±11,2[8] 10,9±3,1 [10]
σ_t , МПа (на сжатие)	-	109,0±33,8, 110,2±23,9, 48,6±16,3 [9]	29,9±12,1, 18,5±13,6, 32,7±5,7 [9] 17,5±6,15 [10]
Относительное сжатие при разрушении, %	-	3,16±1,3, 2,2±1,0, 3,0±1,9 [9]	3,9±2,8, 3,1±1,5, 3,6±1,6 [9]
Относительное растяжение при разрушении, %		0,71-1,49 [11]	

Для обеспечения биомеханической совместимости важна величина модуля Юнга имплантируемого материала. В паре «металл–кость» при механических воздействиях основную нагрузку на себя берет более жесткий (высокомодульный) металл («эффект экранирования»), а кость, в соответствии с законом Вульфа, адаптируется к резко снизившейся на нее нагрузке, и, как результат, прекращается рост и обновление клеток костной ткани [4, 12]. Как следствие, низкомолекулярные имплантационные материалы являются особенно востребованными.

Требования к поверхности

В прошлом предполагалось, что материал для имплантата должен быть биоинертным, однако в настоящее время ученые придерживаются идеи биоактивного материала, который соединяется с биологическими молекулами и восстанавливает ткани [13]. В случае кости желательно, чтобы материал был остеоиндуктивным (способствующим развитию остеобразующих клеток из окружающих некостных тканей на его поверхности материала) [5], остеокондуктивным (поддерживающим рост кости) и способным к остеоинтеграции (способствовать нарастанию костной ткани на имплантат). Гидрофильность, шероховатость, текстура, химический состав, энергия и морфология поверхности сильно влияют на реакции клеток костной ткани в области контакта с имплантом [14].

Высокая степень шероховатости поверхности оказывает положительное влияние на механическую стабильность импланта как в момент его установки, так и в ходе эксплуатации [15, 16]. Развитый рельеф поверхности имплантата способствует тому, что микронеровности на его поверхности служат своего рода замком (сцеплением) между новообразованной костной тканью и поверхностью самого импланта. Экспериментальные исследования указывают на то, что рельеф поверхности, характеризующийся наличием полусферических пор глубиной около 1,5 мкм и 4 мкм в диаметре можно считать оптимальным для остеоинтеграции [17].

Гидрофильность поверхности является важной характеристикой биосовместимости материала. Гидрофильная поверхность является более предпочтительной по сравнению с гидрофобной, так как наблюдается повышенная способность поверхности импланта взаимодействовать с биологическими жидкостями, клеточными элементами, что имеет особенное значение на ранних этапах остеоинтеграции [18]. Степень гидрофильности поверхности измеряется методом определения контактного угла (краевого угла смачивания), и может варьироваться от 0 ° (гидрофильная) до 140 ° (гидрофобная).

Модификация поверхности импланта очень часто связана с нанесением покрытий [16, 19-21]. В этой связи, особое значение для определения качества такой поверхности приобретают её механические характеристики. Крайне важно, чтобы фрагменты покрытия не отваливались и не истирались в процессе эксплуатации. Продукты износа и нарушение целостности поверхностного слоя может спровоцировать негативную реакцию организма, ведущую к воспалению [22, 23]. Кроме того, механические характеристики модифицированной поверхности должны быть максимально близки к металлической основе,

исключая возможную анизотропию свойств готового изделия.

1.2 Современные металлические материалы для медицинских имплантов

1.2.1 Общие сведения

Металлы, благодаря хорошему механическому поведению и высокой коррозионной стойкости, успешно используются в качестве биоматериалов уже многие годы. Более того, около 70 % современных имплантов изготавливаются из металлов [1, 3]. Все металлические материалы, которые применяются в качестве замены костных тканей человека, можно разделить на несколько групп: коррозионностойкие стали (316L, 304, 444 и т.д.), сплавы на основе кобальта (Co-Cr, Co-Cr-Mo, Co-Cr-Pt и т.д.), титана (Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti-15Mo, Ti-45Nb, Ti-35Nb-7Zr-5Ta (здесь и далее по тексту в ат. %) и т.д.), золота (Au-Pt-Pd, Au-Cu-Ag и т.д.) и технически чистые металлы (Ti, Ta, Au, Pt, Zr и т.д.) [1]. Основные механические характеристики этих материалов сведены в таблице 2.

Таблица 2 – Механические характеристики современных материалов для медицинских имплантов

Материал	Механические характеристики			
	E , ГПа	σ_m , МПа	σ_s , МПа	δ , %
Коррозионностойкие стали [1, 24]	200 – 210	190 – 700	490 – 1350	12 – 55
Сплавы на основе кобальта [1, 24]	210 – 232	380 – 862	690 – 1535	12 – 35
Сплавы на основе титана [1, 3]	55 – 110	585 – 1060	690 – 1100	6 – 22
Сплавы на основе золота [3]	80 – 90	80 – 400	140 – 650	2 – 18
Технически чистый титан (Grade 1-4) [1, 3, 25]	96 - 114	170 – 480	240 – 550	15 - 24
Технически чистый тантал [1, 26]	186 – 191	140	250 - 330	20 – 30
Технически чистый цирконий [1, 27]	95 – 97	-	380 – 510	25

На рисунке 3 приведено сопоставление механических характеристик металлических материалов используемых для изготовления современных имплантов и костной ткани. Очевидно, что титановые сплавы обладают наиболее близким к костной ткани комплексом механических свойств, что делает их более перспективными для медицинских применений. В дальнейшем речь пойдет только о титановых сплавах.

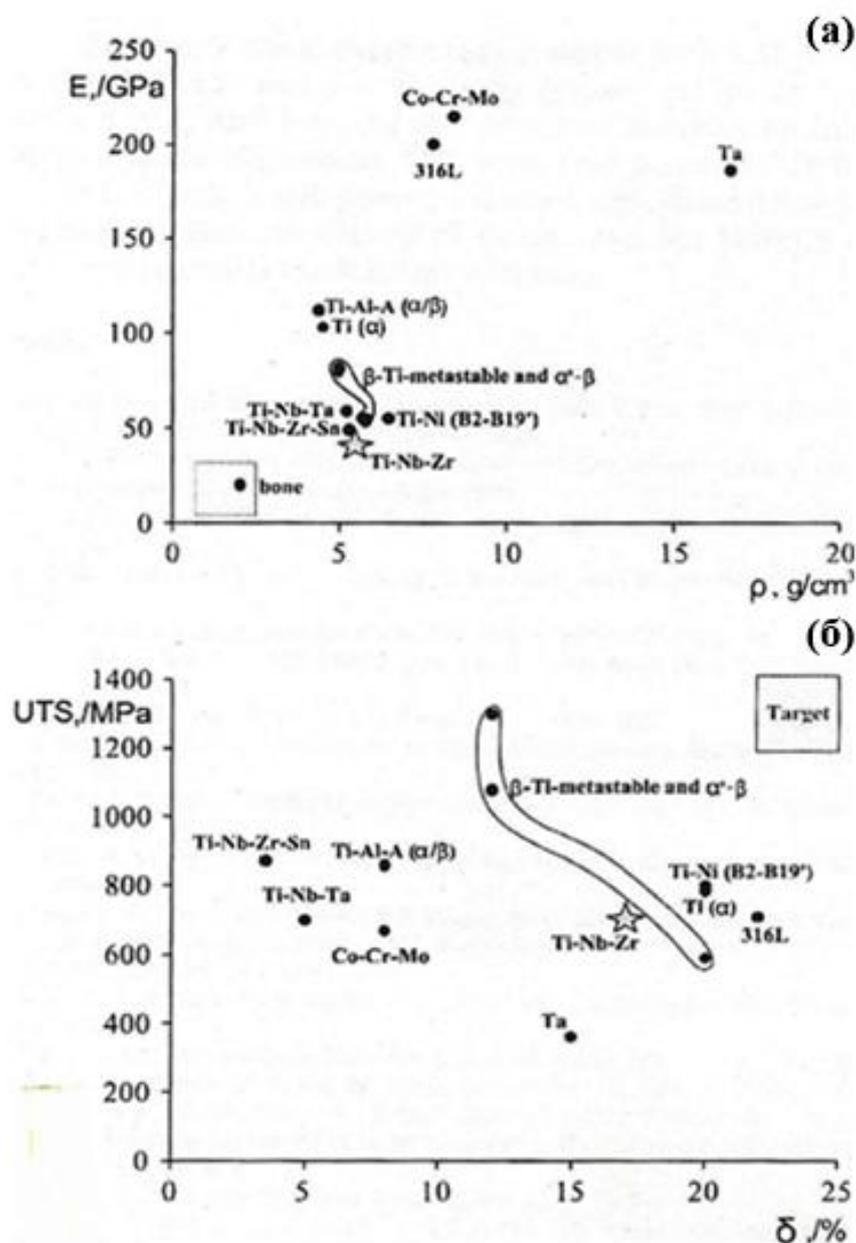


Рисунок 3 – Зависимости модуля Юнга от плотности (а) и предела прочности от относительного удлинения (б) плотных материалов для медицинских имплантов [28]

1.2.2 Титан и титановые сплавы

В чистом титане протекает аллотропическое превращение ГПУ α -фазы в ОЦК β -фазу с ростом температуры выше 882,5 °С [29]. Элементы, которые приводят к повышению этой температуры известны как α -стабилизаторы, к ним относят непереходные металлы и элементы внедрения: алюминий (Al), олово (Sn), кислород (O), азот (N) и углерод (C). Легирующие элементы, которые приводят к понижению температуры фазового превращения, называются β -стабилизаторами, к ним относят переходные и благородные металлы: молибден (Mo), ванадий (V), ниобий (Nb), тантал (Ta), железо (Fe), вольфрам (W),

хром (Cr), кремний (Si), никель (Ni), кобальт (Co), марганец (Mn), цирконий (Zr) и гафний (Hf) [4, 29]. Таким образом, титановые сплавы могут быть классифицированы как α , псевдо- α , ($\alpha+\beta$) и β .

α -сплавы

Нелегированный титан и сплавы титана легированные α -стабилизаторами классифицируются как α -сплавы. При обычных температурах такие сплавы имеют гексагональную плотноупакованную решетку [29]. Обладая достаточно высокой прочностью и удовлетворительной пластичностью, α -сплавы отличаются высоким сопротивлением ползучести и хорошей сваримостью [30]. Некоторые из этих сплавов, например: BT5-1, считают наилучшим для применения при криогенных температурах и рекомендуют для изготовления деталей, работающих до температуры жидкого водорода [31].

Псевдо- α сплавы

Главным отличием псевдо- α сплавов от α -сплавов является наличие в первых малого количества β -стабилизаторов. Структура этих сплавов при комнатной температуре представлена α -фазой и небольшим количеством (1-5 %) β -фазы [31]. К главным преимуществам таких сплавов относят их высокую жаростойкость. Сплав BT41 (Ti-6,4Al-4Sn-3,6Zr-1,2Mo) может длительно работать при температурах 550 - 600 °C, что способствует его применению в качестве материала для лопаток в газотурбинных двигателях [32].

В современной стоматологии и ортопедии титановые α - и псевдо- α сплавы не используют в качестве материалов для медицинских имплантов по причине их низкой прочности и наличию в составе токсичных легирующих элементов [1, 4].

$\alpha+\beta$ -сплавы

Сплавы такого типа при комнатной температуре состоят из α - и β -фаз, а среди компонентов могут присутствовать оба типа стабилизаторов: α - и β - [29]. Варьируя соотношение α - и β -фаз можно изменять свойства таких сплавов в достаточно широком диапазоне. Эффективным инструментом для управления свойствами может служить ТМО, при помощи которой регулируется микроструктура и характер выделений β -фазы. Такие сплавы обладают большей прочностью по сравнению с α - и псевдо- α сплавами.

Наиболее простым и распространенным является сплав Ti-6Al-4V, известный как Grade-5 или BT-6. Этот сплав был разработан для аэрокосмических и военно-морских

отраслей промышленности. Также он широко используются в качестве материалов для зубных и ортопедических имплантов благодаря его превосходной устойчивости к коррозии [1-4, 33]. Однако, такой сплав может вызывать проблемы со здоровьем из-за токсичности ванадия и алюминия в составе [34]. Еще одним недостатком этого сплава является высокое значение модуля Юнга, что негативно влияет на биомеханическую совместимость [3, 4].

β-сплавы

Эти сплавы, как уже говорилось выше, легированы так называемыми «β-изоморфными» добавками, что приводит к стабилизации О.Ц.К. фазы. Причем β-фаза преобладает в структуре только после достаточно быстрого охлаждения после ТО, закалки в воду или охлаждения на воздухе [29]. β-сплавы можно классифицировать как стабильные и метастабильные. Стабильные сплавы не меняют своего фазового состава под воздействием термомеханической обработки, в отличие от метастабильных, в которых возможны фазовые превращения (выделение α-, α''-, ω-фаз). Очевидно, что такое преимущество предоставляет более широкий диапазон регулирования свойств метастабильных β-титановых сплавов.

В последнее время метастабильные β-сплавы титана привлекают внимание как потенциальные биоматериалы благодаря низкому модулю упругости и высокой коррозионной стойкости [1-4] (рис. 3).

Различными исследователями было изучено много двойных сплавов титана, проявляющих ЭПФ (например, Ti–V, Ti–Mo, Ti–Nb) [1-3]. Для улучшения механических свойств эти сплавы легируются дополнительными элементами.

Для разработки сплавов, пригодных для применения в медицине, были рассмотрены следующие группы тройных титановых сплавов [1-3].

1 Сплавы с α-стабилизирующим третьим элементом: Ti–Mo–Ga, Ti–Mo–Ge, Ti–Nb–Al.

2 Сплавы с β-стабилизирующим третьим элементом: Ti–Nb–Ta, Ti–Nb–Hf.

3 Сплавы с третьим элементом – благородным металлом: Ti–Nb–Pd, Ti–Mo–Ag.

4 Сплавы с третьим элементом – нейтральным упрочнителем: Ti–Nb–Zr, Ti–Nb–Sc, Ti–Mo–Sn, Ti–Nb–Sn.

Также, считается перспективным использовать для легирования β-сплавов титана α-стабилизирующими элементами внедрения, такие как кислород, углерод и азот,

повышающими физический предел текучести.

Имеется ряд стандартизованных низкомолекулярных медицинских титановых сплавов β -типа.

Стандарты ASTM для медицинских титановых β -сплавов [35]:

Ti-13Nb-13Zr ASTM F 1713

Ti-12Mo-6Zr-2Fe ASTM F 1813

Ti-15Mo ASTM F 2066

Ti-45Nb..... ASM 4982

Ti-35Nb-7Zr-5Ta Task Force F-04.12.23

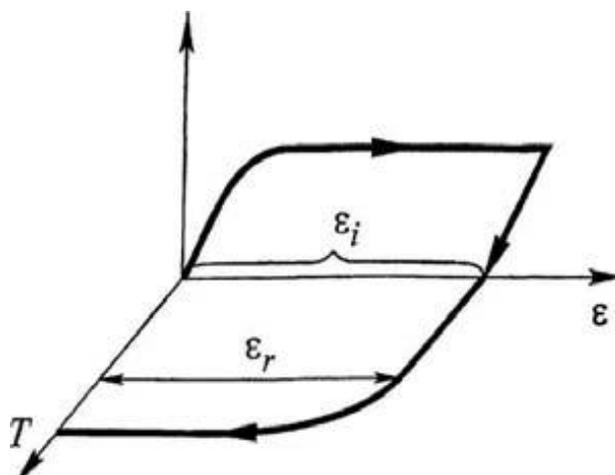
Однако, как имплантационный материал, наиболее перспективны титановые сплавы с ЭПФ, которые, помимо общеизвестных достоинств титановых сплавов, также демонстрируют схожее с костью гистерезисное деформационное поведение.

1.3 Сплавы с памятью формы

Среди метастабильных титановых β -сплавов можно выделить группу сплавов проявляющих ЭПФ. В основе ЭПФ лежит термоупругое мартенситное превращение, которое впервые было обнаружено в сплавах Cu – Al - Ni (14,5 %Al, 1,0-1,5 %Ni) в 1948 г. Г.В. Курдюмовым и Л.Г. Хандросом [36]. При термоупругом мартенситном превращении первоначально образовавшиеся кристаллы растут (уменьшаются) при понижении (повышении) температуры со скоростью, соответствующей скорости охлаждения (нагрева), что позволяет легко наблюдать превращение даже визуально. При этом необходимо отметить, что рост мартенситных кристаллов может происходить только до тех пор, пока сохраняется когерентная структурная связь между решетками обеих фаз, т.е. сохраняются порядок и соответствие в расположении атомов по обе стороны границы растущего кристалла.

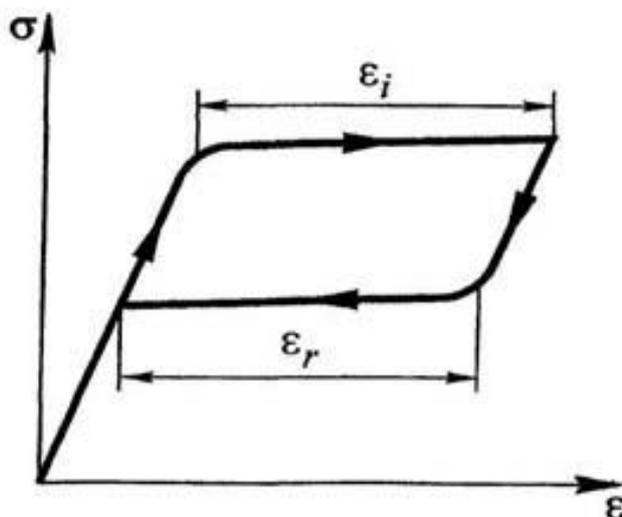
ЭПФ можно определить, как способность металла изменять и восстанавливать свою исходную форму по структурным механизмам, отличным от механизма классической упругой деформации (закон Гука). Другими словами ЭПФ представляет собой одно из проявлений полной или частичной обратимости неупругой деформации, реализуемой

благодаря обратимому термоупругому мартенситному превращению. Если снять нагрузку до начала пластической деформации мартенсита, то в зависимости от температуры испытания можно наблюдать ЭПФ или восстановление формы в ходе разгрузки при температуре деформации (явление СУ). Диаграммы деформации-разгрузки при реализации СУ и эффекта памяти формы приведены на рисунках 4 и 5 соответственно [37, 38].



ε_i - наведенная деформация; ε_r – обратимая деформация, T – температура

Рисунок 4 – Диаграмма деформации-разгрузки при реализации эффекта памяти формы [37]



ε_i - наведенная деформация; ε_r - обратимая деформация

Рисунок 5 – Диаграмма деформации-разгрузки при реализации сверхупругости [37]

В основе эффекта СУ и одностороннего ЭПФ лежит один и тот же структурный механизм. Отличие состоит лишь в причинах обратного мартенситного превращения. В

случае сверхупругости обратное мартенситное превращение происходит непосредственно после снятия нагрузки, при эффекте памяти формы для реализации обратного превращения необходим нагрев. В таблице 3 приведены структурные превращения, протекающие в сплавах с памятью формы. [37].

Таблица 3 – Структурные характеристики мартенситных превращений в сплавах с эффектами памяти формы (упорядоченная структура аустенита) [38]

Состав сплава	Тип упорядочения аустенита	Изменение структуры при мартенситном превращении	Обратимость неупругой деформации
1	2	3	4
AuCd	B2	B2→R, B2→2H,9R	+
AgCd,	B2	B2→m2H (B19')	+
CuZn, AgZn AuZn	B2	B2→2H, 3R B2→9R, m9R	+
CuAuZn ₂	L2 ₁	L2 ₁ →18R	+
Cu-Sn	DO ₃	β(DO ₃)→2H, 18R	+
Cu-Al, Cu-Al-Ni	DO ₃	β(DO ₃)→18R	+
TiAu, TiPt, TiPd	B2	B2→B19	+
TiNi	B2	B2→m2H (B19'), R	+
Fe ₃ Pt	L1 ₂	L1→БЦТ	+
Ni-Al	B2	B2→3R	+
Ni ₂ MnGa	L2 ₁	L2 ₁ →ОЦТ	+
Mn-Cu, Mn-Fe, Mn-Ni	Неупорядоченная A1	ГЦК→ГЦТ	+
In-Tl	Неупорядоченная A1	ГЦК→ГЦТ	+
Fe-Pd	Неупорядоченная A1	ГЦК→ГЦТ→ОЦТ	+
Fe-C	Неупорядоченная A1	ГЦК→ОЦТ	-
Fe-Mn, Fe-Ni	Неупорядоченная A1	ГЦК→ОЦК	-
Ti-Ta, Ti-Nb	Неупорядоченная A1	β-ОЦК→α''- ОР	+
Zr-Ta, Zr-Nb	Неупорядоченная A1	β-ОЦК→α''- ОР	+
Ti-V	Неупорядоченная A1	β-ОЦК→α''- ГПУ	-

Изменение формы присуще любому мартенситному превращению. Теоретический ресурс обратимой деформации ϵ_r (деформация, которая «возвращается» при восстановлении формы) определяется величиной деформации решетки при обратимом термоупругом

мартенситном превращении. Например, в сплавах на основе никелида титана исходная решетка B2 аустенита превращается в моноклинную решетку B19' мартенсита (табл. 3).

Поведение СПФ характеризуется дополнительными параметрами, такими как мартенситные точки, температуры начала и конца прямого и обратного мартенситных превращений (M_n, M_k, A_n, A_k), для описания необычного механического поведения используют величины функциональных свойств: обратимую деформацию и реактивное напряжение, генерируемое материалом при стремлении восстановить форму в заневоленном состоянии [37-41].

Для обеспечения наилучшей биомеханической совместимости материала замещающего костную ткань важна не только близость основных механических характеристик ($E, \sigma_{0,2}, \sigma_m, \sigma_e, \delta$) к характеристикам костной ткани (табл. 1, 2) но и крайне желательна схожесть их поведения во время деформации. Поведение биологических тканей в условиях воздействия внешнего напряжения характеризуется запаздывающей реакцией тканей, т.е. между величиной напряжения и деформацией тканей в условиях нагрузки и разгрузки существует гистерезисная зависимость, которая проявляется в возврате деформации и восстановлении формы тканей при более низких напряжениях, чем при напряжениях нагрузки [42]. Как показано на рисунке 6, СПФ с эффектом сверхупругости, в частности никелид титана, в отличие от большинства металлов проявляют наиболее близкое к костной ткани механическое поведение.

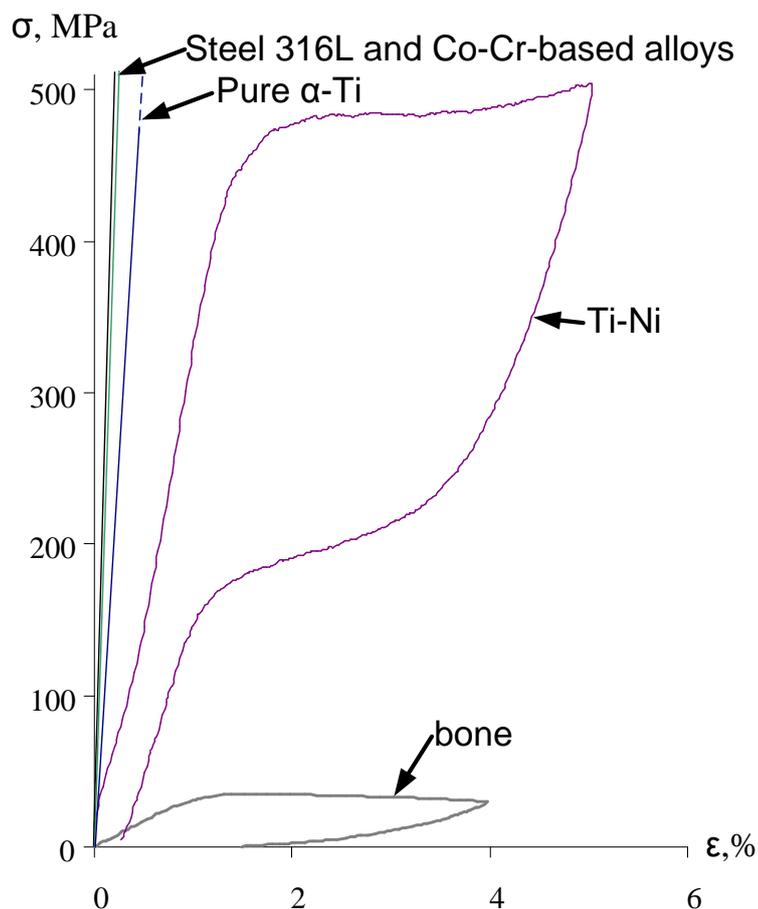


Рисунок 6 – Сравнение механических поведений аустенитной коррозионностойкой стали 316L, сплавов системы Co-Cr, чистого α -титана (grade 4), сплава с памятью формы Ti-Ni, с поведением костной ткани [43]

1.3.1 Сплавы на основе Ti-Ni

Наиболее распространенный СПФ в современной медицинской технике – сплав на основе интерметаллида Ti-Ni (никелид титана). Различные специализированные инструменты и изделия – сосудистые эндопротезы и фильтры, стенты, брекетты, экстракторы желчных и мочевых камней, ранорасширители, клипсы, зажимы и т.д. – вот небольшая часть типичных примеров применения сплавов на основе никелида титана в современной оперативной хирургии и малоинвазивной медицине [44].

Мартенситные превращения, фазы в сплавах на основе Ti-Ni

Впервые наличие эквиатомного интерметаллического соединения TiNi с B2-структурой было установлено Лавесом и Волбаумом [45]. Установлено, что интерметаллидная фаза TiNi с B2-структурой существует в широком температурном интервале, степень дальнего порядка достаточно высока (0,8 - 1) и незначительно

уменьшается при нагреве до 1000 °С [46]. Можно считать, что соединение B2 - TiNi не испытывает перехода порядок - беспорядок при нагреве вплоть до температуры плавления. При повышенных температурах существует постепенно расширяющаяся (в сторону больших концентраций никеля) область гомогенности B2 - TiNi. Сплавы на основе соединения TiNi в аустенитном высокотемпературном состоянии в пределах области гомогенности имеют ОЦК - решетку, упорядоченную по типу B2 (*CsCl*), и являются твердыми растворами замещения (рис. 7) [43].

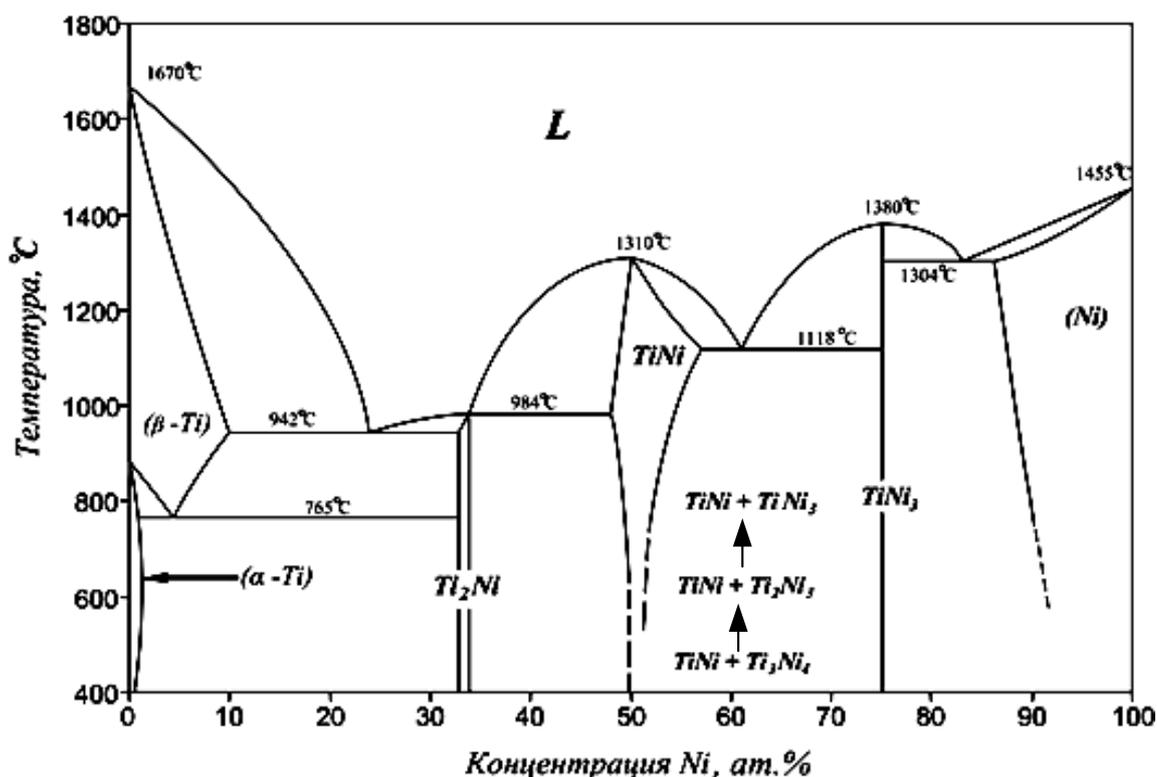


Рисунок 7 – Диаграмма фазового равновесия системы Ti-Ni [43, 44]

В сплавах Ti-Ni, обогащенных титаном, уже при высоких температурах происходит распад с образованием фаз B2 - TiNi и Ti₂Ni со сложной ГЦК-структурой типа Fe₃W₃C [46]. Следует отметить, что идентичный тип кристаллической структуры и очень близкие параметры, имеет соединение Ti₄Ni₂O_x, образование которого возможно в сплавах Ti-Ni, обогащенных никелем, при наличии в них даже незначительного количества кислорода [48, 49].

В хорошо отожженном сплаве эквиатомного или обогащенного титаном состава мартенситные превращения развиваются по следующим схемам: B2 → B19' или B2 → B2 + B19' → R + B19' → B19', т.е. мартенситное превращение либо происходит в один этап, либо начинается при M_n с образованием моноклинной структуры B19', затем продолжается

внутри двухфазной области формированием ромбоэдрической фазы R при T_R (рис. 8) [46, 50, 51].

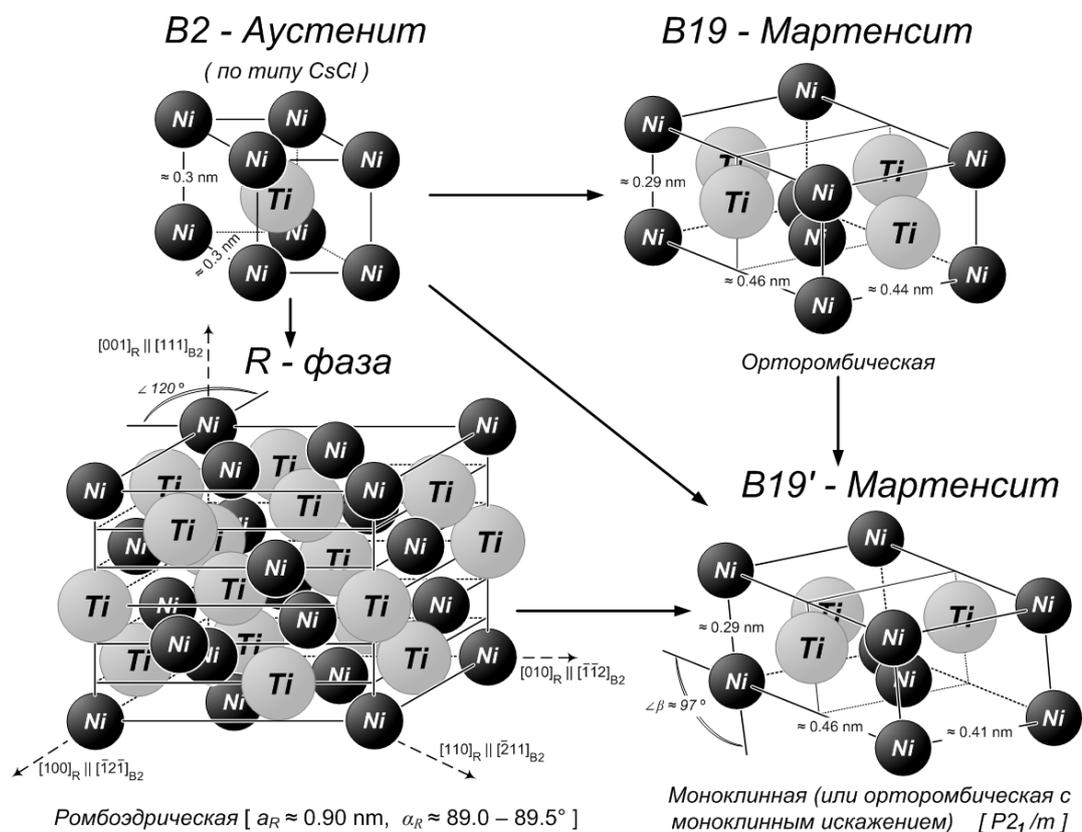


Рисунок 8 – Кристаллические решетки характерных фаз в сплавах Ti-Ni с памятью формы

В сплавах, обогащенных никелем, схема структурных фазовых переходов другая. Мартенситное превращение начинается с формирования R -фазы, которая практически сразу охватывает весь объем материала, затем образуется моноклинная структура т.е. $B2 \rightarrow R \rightarrow R+B19' \rightarrow B19'$.

Тройные и многокомпонентные B2-соединения титана, близкие по составу к TiNi испытывают цепочки из двух мартенситных превращений $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ и $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ или конечная моноклинная структура в них формируется сразу: $B2 \rightarrow B19'$ (объемное расширение составляет 0,22 %). Формирование цепочек фазовых переходов и конечной мартенситной фазы происходит постепенно при изменении состава сплава от TiPd, TiPt, TiAu к TiNi и далее к TiFe, TiCo. Мартенситное превращение $B2 \rightarrow B19$ постепенно усложняется на $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ и далее через $B2 \rightarrow B19'$ к $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. Такая эволюция мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19$ свидетельствует о постепенной дестабилизации исходной B2-структуры к новому мартенситному переходу, формирующему R-фазу. Превращение $B2 \rightarrow R$ происходит с малым температурным гистерезисом [46-51]. В общем

случае закономерность развития мартенситных превращений в В2-соединениях Ti-Ni следующая: $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ или $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$.

Теоретический ресурс максимальной полностью обратимой деформации в СПФ на основе Ti-Ni, определяемый максимальной линейной деформацией решетки при $B2 \leftrightarrow B19'$ мартенситном превращении: направление $\langle 110 \rangle$ в аустените переходит в направление $\langle 001 \rangle$ в мартенсите. Это изменение длины примерно равно 11 – 12 %, что и является пределом величины полностью обратимой деформации сплава [46-51]. Величина максимальной деформации решетки при $B2 \rightarrow R$ превращении достигает 1,0-1,5 % [46].

1.3.2 Сплавы на основе Ti-Nb как альтернатива сплавам Ti-Ni

В настоящее время ЭПФ, связанный с мартенситным превращением, наиболее полно изучен в сплавах на основе TiNi. Последние исследования показывают, что важнейшим фактором, ограничивающим возможности использования TiNi, являются аллергические и канцерогенные реакции, вызванные проникновением ионов никеля в живой организм [52]. Никель и его сплавы в настоящее время запрещены в ряде стран для медицинских применений. Сказанное в особенности относится к стоматологическим и ортопедическим имплантам. Таким образом, с точки зрения биохимической совместимости имплантов никелиду титана необходима замена [44]. Такой заменой могут служить сплавы с памятью формы нового поколения на основе системы Ti-Nb [53, 54].

Впервые эффект памяти формы в сплаве Ti-35Nb, основанный на обратимом $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращении, обнаружил Бейкер в 1971 г. [55]. В течение последних двадцати лет, сплавы тройных и четверных систем на основе Ti-Nb вызывают все больший интерес ученых в качестве перспективных заменителей никелида титана [53-58].

Легирование титана путем β -изоморфных элементов (Nb, Mo и, в частности, Ta) задерживает диффузию и приводит к образованию α'' -фазы по мартенситному механизму при закалке. Чем выше их концентрация, тем ниже температура стабильного состояния β -фазы. Как известно, легирование танталом обеспечивает максимальный диапазон концентрации α'' -мартенсита и самый высокий барьер для формирования ω -фазы чем другими β -стабилизаторами [59]. В непосредственной близости к $\alpha'' + \beta/\beta$ границе в закаленных сплавах на основе Ti-Nb наблюдается уменьшение модуля Юнга и проявление ЭПФ связанного с обратимым $\beta \leftrightarrow \alpha''$ мартенситным превращением [56, 60]. Кроме того, легирование Ti-(Nb, Ta) сплавов цирконием способствует упрочнению твердого раствора и

снижает вероятность образования хрупкой ω -фазы [29], тем самым улучшая функциональные свойства метастабильных сплавов с памятью формы на основе Ti-Nb [53].

При образовании α'' -мартенсита справедливы следующие ориентационные соотношения определенные Багаряцким [61]:

$$(110)_{\beta} \parallel (001)_{\alpha''}, [111]_{\beta} \parallel [110]_{\alpha''} \quad (1)$$

Схема Багаряцкого демонстрирует ориентационные соотношения между решетками β -, $\alpha(\alpha')$ - и α'' -фаз (рис. 9) [61].

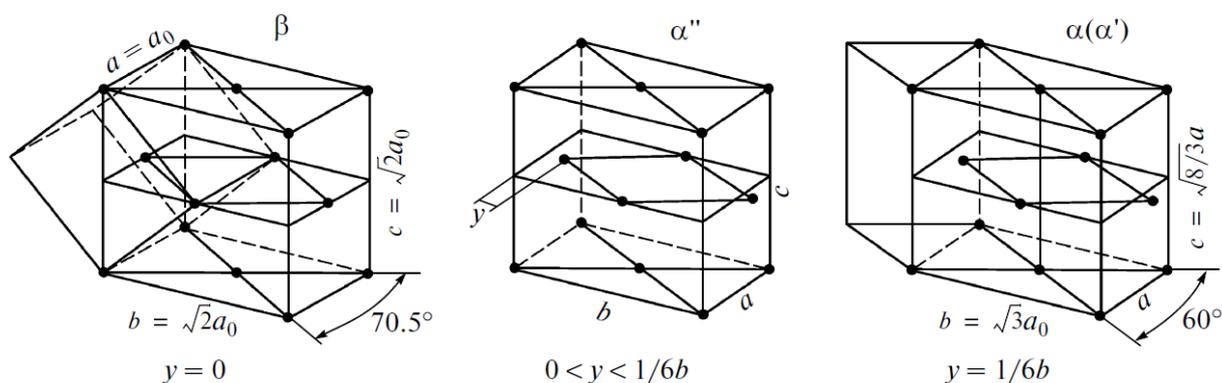


Рисунок 9 – Расположения атомов кристаллических решеток β -, α'' - и $\alpha(\alpha')$ – фаз на одну элементарную ячейку с орторомбической симметрией (схема Багаряцкого) [61]

α'' -мартенсит можно формально рассматривать как промежуточную фазу в $\beta \rightarrow \alpha'$ превращении, что приводит к неполному атомному сдвигу в средней плоскости орторомбической ячейки (рис. 9) [61, 62]. Этот сдвиг требует значительно меньших смещений чем атомные, которые происходят при формировании α' -фазы в ходе охлаждения.

Сплавы системы Ti-Nb-(Ta, Zr) можно рассматривать как модельные, повышение степени легирования которых приводит к монотонному снижению критических точек мартенситного превращения и изменению параметров кристаллической структуры продукта превращения ромбического α'' -мартенсита. Особенностью этой системы является близость атомных радиусов Ti и легирующих элементов ($R_{Ti}=0,146$ нм, $R_{Nb}=0,145$ нм, $R_{Ta}=0,146$ нм, $R_{Zr}=0,155$ нм). Значительный концентрационный интервал существования α'' -мартенсита предопределяет протяженную область существования, что удобно для изучения особенностей структуры этой метастабильной фазы.

Авторами работы [53] было исследовано влияние добавления циркония к двойному сплаву Ti-22%Nb на поведение памяти формы и механические свойства и получены следующие результаты.

- температура начала мартенситного превращения уменьшается на 38 К с увеличением содержания циркония на 1 %;

- эффект памяти формы и сверхупругость наблюдались в Ti-22Nb-(2-4)Zr сплавах и Ti-22Nb-6Zr сплаве, соответственно. Однако, ни эффект памяти формы, ни суперупругость не наблюдается в сплаве Ti-22Nb-8Zr;

- Ti-22Nb-(4-6)Zr сплавы показали максимальную общую обратимую деформацию выше, чем 4,3 % по сравнению с двойным сплавом Ti-26Nb это на 1,3 % больше. Таким образом увеличение содержания циркония эффективно увеличивает максимальную обратимую деформацию;

- Ti-22%Nb-(2-6)Zr, сплавы показали более устойчивый эффект памяти формы и суперупругое поведение чем двойные сплавы Ti-Nb при комнатной температуре.

1.3.3 Термомеханическая обработка сплавов с памятью формы на основе Ti-Ni

М.Л. Бернштейном была определена классическая ТМО как совокупность операций деформации, нагрева и охлаждения (в различной последовательности), в результате которых формирование окончательной структуры металлического сплава, а, следовательно, и его свойств, происходит в условиях повышенной плотности и закономерного распределения несовершенств кристаллического строения, созданных пластической деформацией [63].

К СПФ применяют обычно высокотемпературную и низкотемпературную ТМО, исходя из принципов, применяемых для сталей.

Классическая высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) заключается в горячей пластической деформации стабильной высокотемпературной фазы (аустенита) и последующей немедленной закалке на мартенсит. Температура деформации при этом лежит выше порога статической рекристаллизации, и немедленное быстрое охлаждение проводится с целью предотвращения статической рекристаллизации аустенита и таким образом сохранения в нем деформационной субструктуры к моменту начала мартенситного превращения [63].

Классическая низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО) подразумевает пластическую деформацию аустенита, в том числе и метастабильного, ниже порога рекристаллизации [63]. Пластическую деформацию мартенсита СПФ следует отнести к НТМО, из-за достаточно высокой пластичности мартенсита. Таким образом, различают НТМО с деформацией аустенита и НТМО с деформацией мартенсита [38, 39].

Высокотемпературная термомеханическая обработка СПФ

В настоящее время горячая деформация применяется к тройным сплавам Ti-Ni-Fe (Nb, Zr) из-за их низкой пластичности при холодной деформации, особенно в массивных образцах [40, 64]. ВТМО приводит к образованию в В2-аустените устойчивой динамически полигонизованной субструктуры с размером субзерен 1-2 мкм в широком интервале температур деформации от 600 до 900 °С [40]. Деформация при 500 °С формирует субструктуру горячего наклепа, а при 1000 °С сопровождается рекристаллизацией. Субструктура горячего наклепа в аустените приводит к снижению температур M_s , M_f , A_s , A_f и повышению температуры начала образования R-фазы. Максимальные значения предела текучести и реактивных напряжений (в 2,5 раза больше по сравнению с обычной закалкой) и величины обратимой деформации (10 % по сравнению с 7 % после обычной закалки) были получены после деформации аустенита сплава Ti-Ni-Fe при 500 °С, когда формируется субструктура горячего наклепа. В случае полигонизованной субструктуры реактивное напряжение и предел текучести в 1,5 раза, а обратимая деформация – на 1-2 % больше, чем после закалки.

Исследования сплава Ti-Ni-Fe, подвергнутого ВТМО, показали, что созданная при ВТМО субструктура (полигональные субграницы и индивидуальные дислокации) повышает предел текучести и предел прочности стабильной В2-фазы (при 200 °С) и весьма слабо влияет на относительное удлинение образцов, вырезанных вдоль направления прокатки. После деформации при 900 °С была обнаружена анизотропия механических свойств, которая возникает из-за строчечной структуры выделений второй фазы Ti_2Ni и текстуры горячей деформации [63].

Низкотемпературная термомеханическая обработка СПФ

НТМО с ПДО в настоящее время является наиболее распространенной схемой ТМО СПФ на основе Ti [38, 39, 44, 49, 50, 65, 66].

НТМО сплавов на основе Ti с деформацией мартенсита ниже точки M_d приводит к возникновению высокотемпературного ЭПФ – резкому расширению температурного интервала обратного мартенситного превращения: оно протекает в области до 300 °С вследствие стабилизации пластически деформированного мартенсита [65, 66].

ЭПФ, наведенный активной деформацией после НТМО, реализуется при нагреве также в широком интервале температур, что и обратное мартенситное превращение непосредственно после НТМО. Максимальная обратимая деформация при этом превышает 8 %, а степень восстановления формы составляет 70 % [65]. Показано также, что с ростом степени деформации при НТМО степень восстановления формы увеличивается [67].

С ростом степени деформации происходит увеличение прочностных характеристик сплава: напряжение переориентации мартенсита, «дислокационные» пределы текучести мартенсита и аустенита, фазовый предел текучести, а в ходе развития процессов разупрочнения (возврата, полигонизации и рекристаллизации) при отжиге после НТМО эти характеристики уменьшаются [68-70].

При повышении степени деформации при НТМО фазовый предел текучести и критическое напряжение сверхупругого возврата повышаются, в результате петля сверхупругого возврата сужается. Поэтому работа, совершаемая материалом в сверхупругом цикле, увеличивается [44, 49, 71]. С ростом числа сверхупругих механоциклов степень обратимой деформации уменьшается [71].

Установлено, что возврат деформации при восстановлении формы в свободном состоянии наиболее полно происходит при структуре В2-фазы, полученной в верхней части температурного интервала полигонизации (около 500 °С). При этом важной особенностью является возможность сохранения благоприятной текстуры деформации В2-фазы, необходимой для получения наибольших значений накопленной и восстанавливаемой деформации [72].

При восстановлении формы с внешним противодействием существенную роль играет пластическая релаксация, которая минимальна при высоком дислокационном пределе текучести В2-фазы. Поэтому при необходимости генерирования высоких реактивных напряжений наиболее благоприятна структура, сформировавшаяся в нижней части температурного интервала полигонизации. Такая же обработка позволяет стабилизировать характеристики эффекта сверхупругости по сравнению с рекристаллизованным состоянием при циклическом нагружении [72].

Для обеспечения наибольшей работоспособности при восстановлении формы с внешним противодействием наиболее благоприятной является структура, полученная в средней температурной области полигонизации (400 – 500 °С), хотя в отдельных случаях хорошие характеристики обеспечивает и структура верхней области полигонизации [46, 72, 73]. Сочетание высокого предела текучести и большой величины накопленной деформации в результате двухстадийности мартенситного превращения особенно благоприятно сказывается на работоспособности при обратимом эффекте памяти формы, реализуемом при циклировании под постоянной нагрузкой.

С помощью ПДО можно эффективно регулировать все функциональные свойства СПФ Ti-Ni.

Отжиг после НТМО с относительно небольшими степенями деформации приводит к формированию последовательно субструктуры возврата, полигонизации и рекристаллизованной структуры в аустените [39, 73, 74].

Так, в сплаве Ti-50,0Ni после НТМО с умеренной деформацией наблюдается развитая дислокационная субструктура, что видно на рисунке 10 [74]. ПДО приводит к формированию субструктуры возврата и полигонизации, и размер субзерен полигонизованной субструктуры колеблется в пределах от 40–100 нм (наносубзеренная субструктура) до 300–500 нм после отжига при 300 и 400 °С соответственно. Формирование наносубзеренной структуры позволяет получить полностью обратимую деформацию 7 % и реактивное напряжение 900 МПа, что в 2-3 раза превышает уровень, характерный для контрольной обработки – закалки [74, 75]. В случае большой пластической деформации при НТМО ($e=0,7-0,8$) после отжига формируется как полигонизованная субструктура, как в случае НТМО с умеренными степенями деформации, так и нанокристаллическая структура. Это приводит к еще более высокому комплексу функциональных свойств: 7 % и 1100 МПа. Интенсивная пластическая деформация ($e>1,5$) при НТМО приводит к формированию смешанной нанокристаллической и аморфной структуры (рис. 10). ПДО в таком случае приводит к формированию нанокристаллической структуры, размер зерен колеблется от 5–25 нм до 50–100 нм после отжига при 350 и 400 °С соответственно. Нанокристаллическая структура позволяет достигнуть предельно высоких значений «статических» функциональных свойств, таких как полностью обратимая деформация (8 %) и реактивное напряжение (более 1400 МПа), что превышает соответствующие величины для закаленных сплавов в 3–4 раза [6]. В то же время наиболее высокие «динамические» (усталостные) свойства СПФ Ti-Ni реализуются в результате ТМО, формирующей смешанную

нанокристаллическую + наносубзеренную структуру в примерно одинаковых количествах. Это относится как к различным видам термомеханической усталости, так и к усталости в условиях сверхупругого механоциклирования. При НТМО и последующим ПДО стареющих (заэквивалентных по никелю) СПФ Ti-Ni в интервале температур 200–500 °С могут протекать процессы старения. Образуется фаза Ti_3Ni_4 , которая замедляет протекание структурных превращений при нагреве и смещает их в сторону высоких температур, как продемонстрировано на рисунке 10 для сплава Ti-50,7Ni [75].

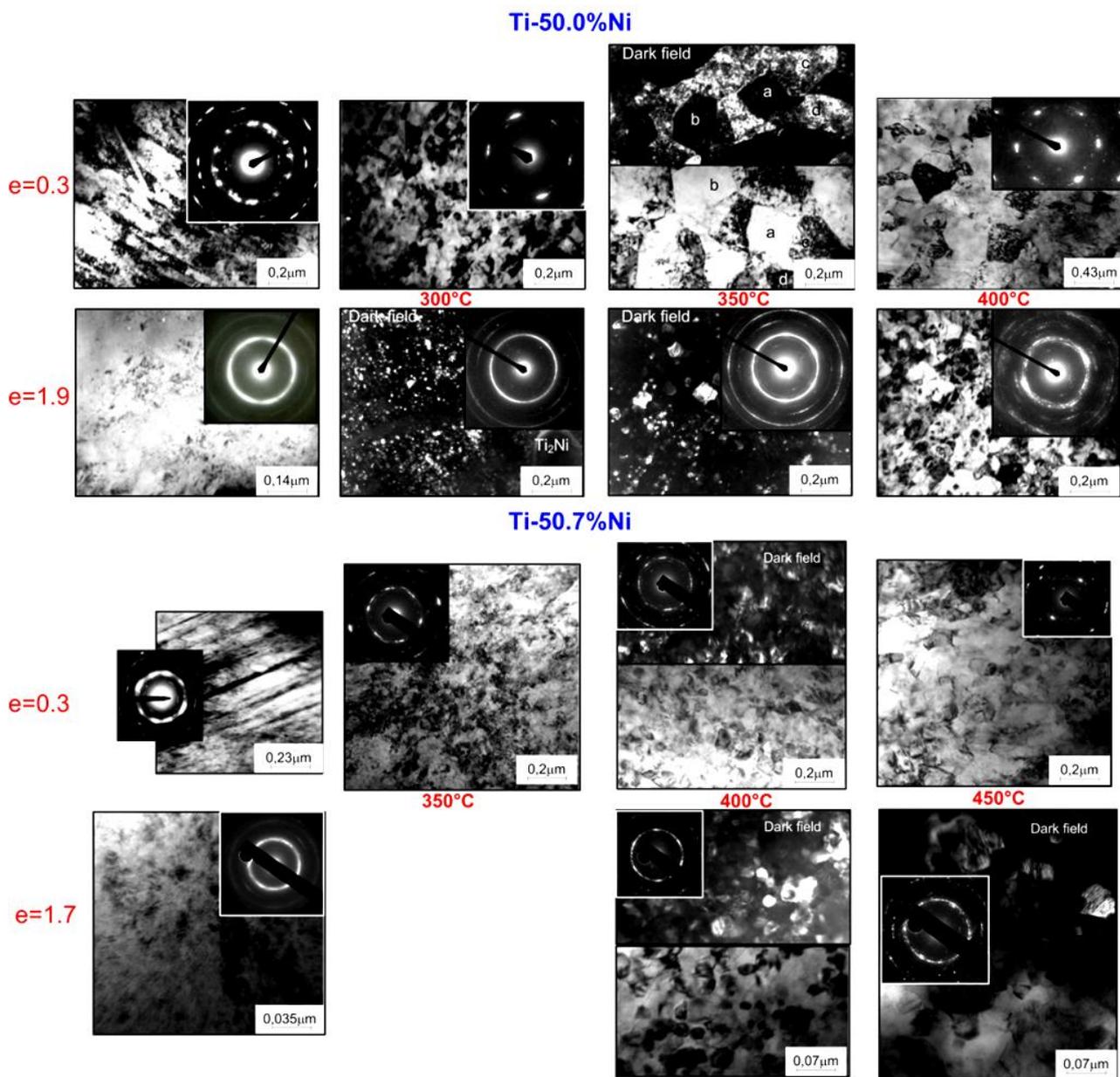


Рисунок 10 – Структура сплавов Ti–50,0 и 50,7%Ni, подвергнутых умеренной и интенсивной пластической деформации и ПДО [75]

1.3.4 Влияние ТМО на структуру и свойства СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta

Опыт управления структурой и функциональными свойствами СПФ на основе Ti-Ni методами термомеханической обработки авторами [28, 44, 76-87] в последние годы был успешно применен к сплавам нового поколения на основе систем Ti-Nb. С применением современных методов исследований и испытаний изучены особенности структурообразования, фазовых превращений, функциональных, механических и термомеханических характеристик СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta.

Структурообразование в СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta

Как показало исследование авторов [76], в исходном состоянии перед холодной прокаткой зеренная структура β -фазы сплавов Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta, полученных методами вакуумной индукционной и вакуумной электродуговой плавок, представляет собой равноосные зерна размером 200-500 мкм. В сплавах Ti-Nb-Zr после холодной прокатки с умеренной степенью деформации наблюдаются вытянутые зерна β -фазы (рис. 11). После отжига при 450 °С эта структура практически не изменяется. После отжига при 600 °С отмечается начало формирования рекристаллизованной структуры: внутри исходных зерен и по их границам появляются отдельные рекристаллизованные зерна размером 10–20 мкм (рис. 11). О начале процессов рекристаллизации в этих сплавах при 600 °С также свидетельствует резкое уменьшение ширины рентгеновских линий β -фазы после ПДО при этой температуре. При дальнейшем повышении температуры отжига происходит полная рекристаллизация (750 °С) и рост рекристаллизованных зерен (900 °С). Внутри зерен β -фазы наблюдаются отдельные кристаллы α -фазы и их группы.

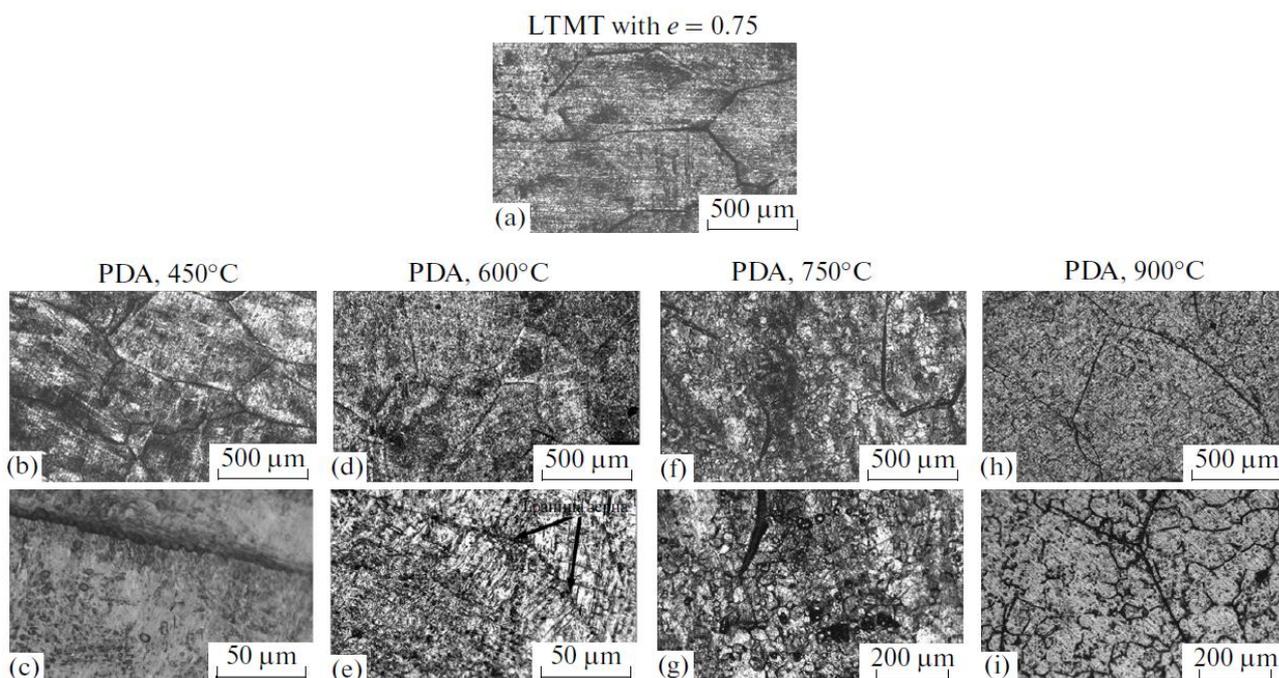


Рисунок 11 – Структура сплава Ti-18,3Nb-5,1Zr после деформации ($e=0,75$) и ПДО в течение 1 часа при 450, 600, 750 и 900 °С. Световая микроскопия [43, 76]

В сплавах Ti-Nb-Ta границы мелких зерен не вытравливаются после холодной деформации и ПДО при 450 и 600 °С, что свидетельствует об отсутствии рекристаллизации. Полностью рекристаллизованную β -фазу наблюдали после отжига при 700 °С (рис. 12). Параллельные полосы, имеющие разную ориентировку в разных зернах, представляют собой поверхностный мартенсит деформации, образовавшийся при механической шлифовке поверхности образца.

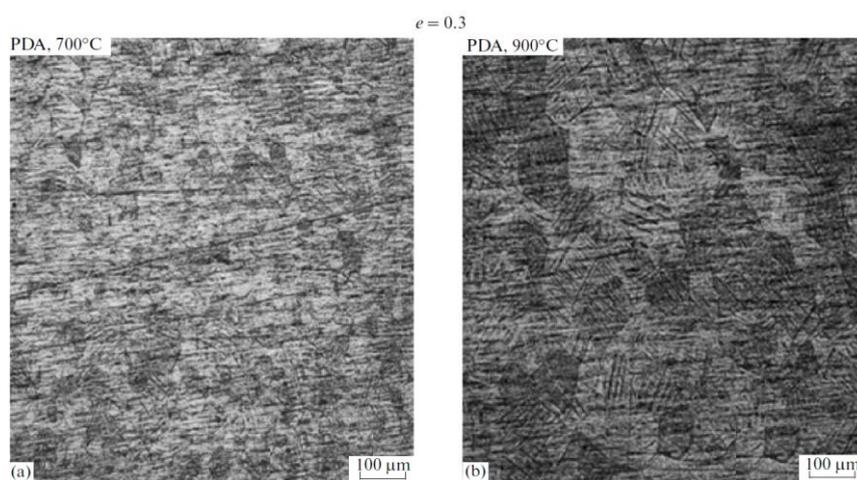


Рисунок 12 – Структура сплава Ti-19,5Nb-6,5Ta после деформации ($e=0,3$) и ПДО при 700 °С (1 ч) и 900 °С (30 мин). Световая микроскопия [43, 76]

Умеренная холодная деформация сплавов Ti-Nb-(Zr, Ta), как показало электронномикроскопическое исследование, приводит к формированию в матрице β -фазы и пластинах $\alpha(\alpha')$ -фаз развитой дислокационной субструктуры, наблюдаются деформационные полосы, присутствует ω -фаза. После ПДО при 450 °С существенных изменений в дислокационной субструктуре β -фазы и α -фазы не происходит: общий вид структуры сохраняется, но увеличивается количество ω -фазы. В ходе ПДО при 500 °С формируется полигонизованная субструктура («наносубзеренная»: размер субзерен 20–100 нм). При повышении температуры ПДО до 550 °С субзерна растут, достигая границы нано- и субмикронного интервала (средний размер около 100 нм), а после ПДО при 600 °С, 1 ч их размер увеличивается до субмикронного (200–500 нм). После ПДО при 600 °С, 1 ч в структуре наблюдаются и отдельные рекристаллизованные зерна β -фазы размером несколько микрон. После ПДО при 750 °С наблюдается уже рекристаллизованная структура β -фазы. α -фазу наблюдали во всем интервале температур ПДО 450–600 °С, в отличие от ω -фазы, частицы которой после ПДО при 600 °С в структуре отсутствуют [43, 76, 82].

При переходе к интенсивной пластической деформации вместе с развитием дислокационной субструктуры возможно локальное формирование НКС. ПДО при температурах 500–700 °С формирует смешанную наносубзеренную + нанокристаллическую структуру: преимущественно формируется полигонизованная наносубзеренная структура (НСС) β - и α -фаз. Аморфизация структуры в СПФ Ti-Nb-(Zr, Ta) в отличие от СПФ Ti-Ni, не происходит [43, 76, 82].

Параметры решетки α' -мартенсита деформации, образовавшегося в сплаве Ti-Nb-Ta, не зависят от температуры последеформационного отжига в интервале 600–900 °С, в котором происходит переход от полигонизованной субструктуры к рекристаллизованной структуре β -фазы. Кристаллографический ресурс обратимой деформации при этом не изменяется и составляет $\varepsilon_{max}=3,0\pm 0,2$ [43, 76].

Характеристики сверхупругого поведения и функциональные свойства СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta

Для полного изучения функциональных и механических свойств СПФ используют различные методики испытаний, в том числе статические, циклические и термомеханические:

1. Статические испытания на растяжение являются классическими механическими испытаниями и позволяют получить различные механические

характеристики: модуль Юнга (E), фазовый предел текучести (σ_ϕ), критическое напряжение переориентации мартенсита ($\sigma_{кр}^M$), дислокационный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности (σ_σ) и относительное удлинение до разрыва (δ). Для СПФ обычно меняют величину деформации и температуру проведения испытаний в зависимости от потенциального ресурса обратимой деформации и положения мартенситных точек соответственно.

2. Циклические (усталостные) испытания с деформацией 2–3 % (для сплавов на основе Ti-Nb) в каждом цикле являются самыми распространенными испытаниями СПФ. Они позволяют оценить не только такие функциональные свойства, как величину сверхупругой деформации, остаточную деформацию, форму сверхупругой петли, рассеянную энергию, но и стабильность этих свойств в ходе механоциклирования.

3. Термомеханические функциональные испытания включают испытания при свободном восстановлении формы, заключающиеся в наведении ЭПФ деформацией изгибом при минус 150 °С, разгрузке и отогреве до 200 °С в свободном состоянии, с последующим определением величины обратимой деформации; и испытания на генерацию-релаксацию реактивных напряжений, заключающийся в отогреве до 150 °С.

При изотермических испытаниях сплава Ti-Nb-Zr на растяжение (рис. 13) уже в первом цикле проявляется частичная сверхупругость, особенно после ПДО, приводящих к формированию ПСС с субзернами субмикронного размера и мелкой рекристаллизованной структуры в β -фазе (600 и 750 °С) [43, 76]. Изменение вида диаграммы деформации, т.е. проявление частичной сверхупругости и характер изменения предела текучести с изменением температуры механических испытаний (рис. 13) свидетельствует о протекании мартенситного превращения под нагрузкой. Для сплава Ti-Nb-Ta наблюдается аналогичная закономерность изменения механического поведения в зависимости от температуры ПДО.

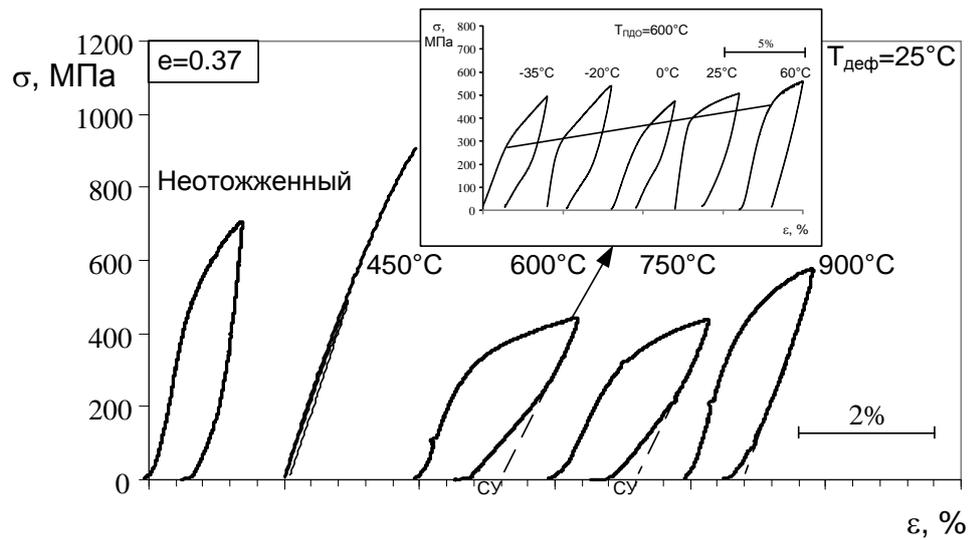


Рисунок 13 – Диаграммы деформации-разгрузки сплава Ti-20,9Nb-5,7Zr, отожженного в интервале 450 – 900 °С после умеренной пластической деформации. На вставке показаны диаграммы деформации-разгрузки при различных температурах испытаний после $e=0,37+600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [76]

По результатам изотермических циклических испытаний на растяжение наиболее благоприятная температура для лучшего проявления эффекта сверхупругости в СПФ Ti-Nb-Zr 75 °С. Испытаниям при этой температуре соответствует практически совершенная СУ-сплетля, с низким фазовым пределом текучести, модулем Юнга и самым высоким удлинением до разрушения (рис. 14) [79].

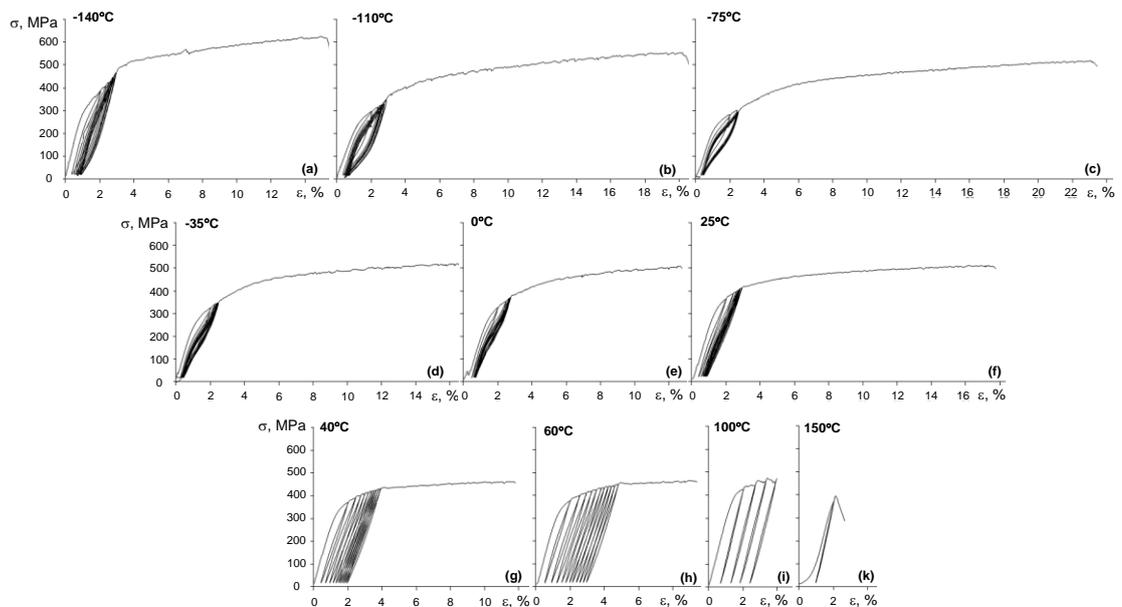


Рисунок 14 – Диаграммы деформации-разгрузки сплава Ti-21,8Nb-6Zr при температурах: -140 °С, -110 °С, -75 °С, -35 °С, 0 °С, 25 °С, 40 °С, 60 °С, 100 °С, 150 °С [79]

Основной целью изучения влияния ТМО на структуру и свойства сплавов новых композиций является определение оптимальных деформационных, температурных и временных условий (режимов), при которых материал проявляет свои лучшие характеристики. В работах [33, 82] оптимизация режимов ТМО для сплавов Ti-Nb-(Zr, Ta) проводилась в три этапа (рис. 15):

1. Оптимизация температуры отжига. Из сравнительного анализа диаграмм деформация-разгрузка сплавов после ПДО по разным режимам определяли оптимальные температуры отжига. Так, для сплава Ti-Nb-Zr, оптимальной температурой ПДО является 600 °С [31, 31, 74] (рис. 15). Для сплава Ti-Nb-Ta эта температура лежит несколько ниже, порядка 500 °С [82].
2. Оптимизация степени деформации. Анализ диаграмм деформации-разгрузки образцов, подвергнутых ХП с различными степенями накопленной деформации ($e=0,37, 0,75, 1,14$ и $1,65$) позволил выявить оптимальное для СПФ Ti-Nb-Zr значение этого параметра (рис. 15). Истинная накопленная деформация в ходе ХП $e=0,37$ является оптимальной благодаря наиболее стабильному сверхупругому поведению [33].
3. Оптимизация времени выдержки в ходе ПДО. Анализируя диаграммы деформации-разгрузки образцов из СПФ Ti-Nb-Zr с различным временем выдержки при 600 °С, удалось определить оптимальное значение этого параметра. Выдержка при 600 °С в ходе 30 минут приводит к проявлению наилучшей функциональной усталостной долговечности сплава (рис. 16) [33].

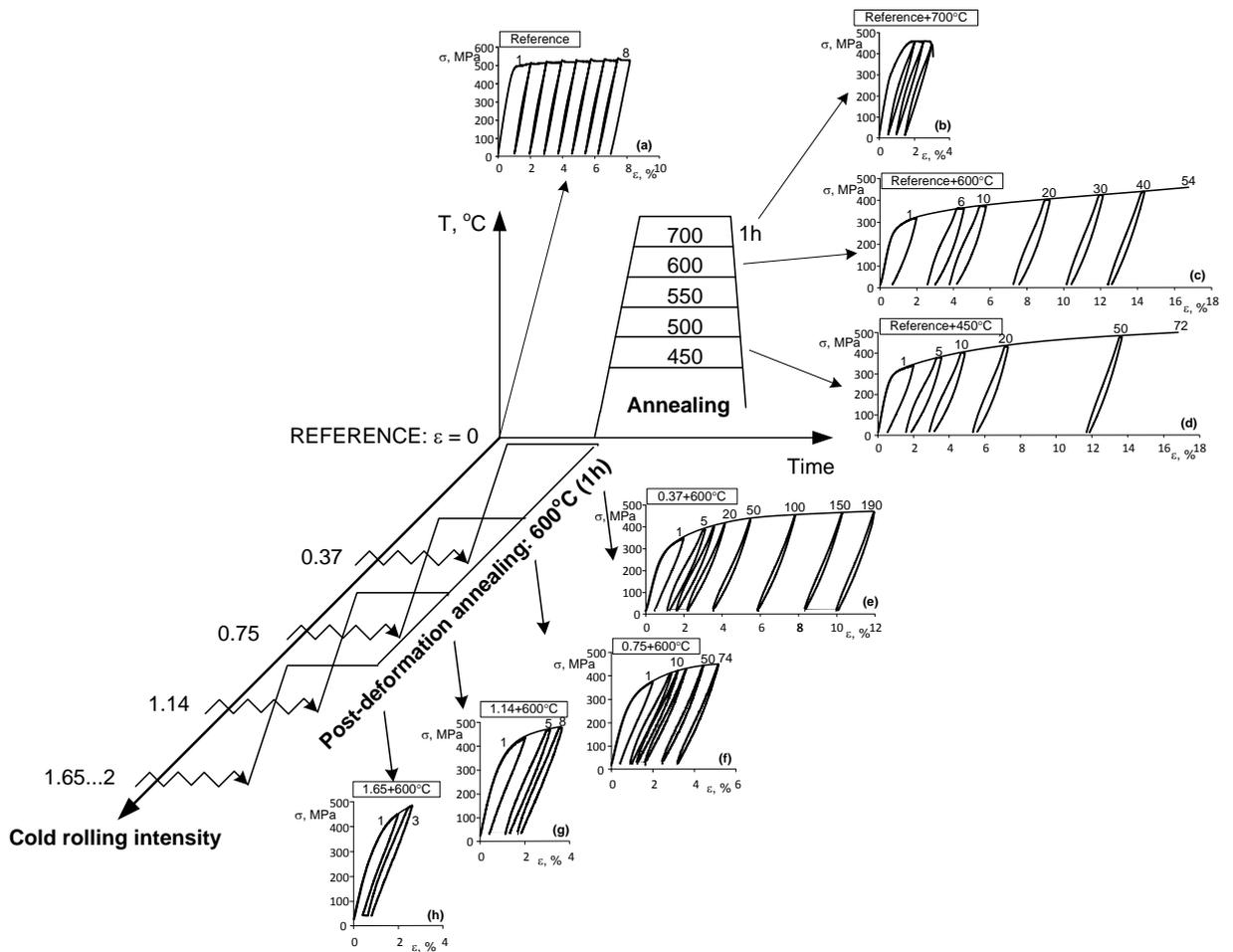


Рисунок 15 – Диаграммы деформации-разгрузки сплава Ti-21,8Nb-6Zr, подвергнутого ПДО и ХП по разным режимам [33]

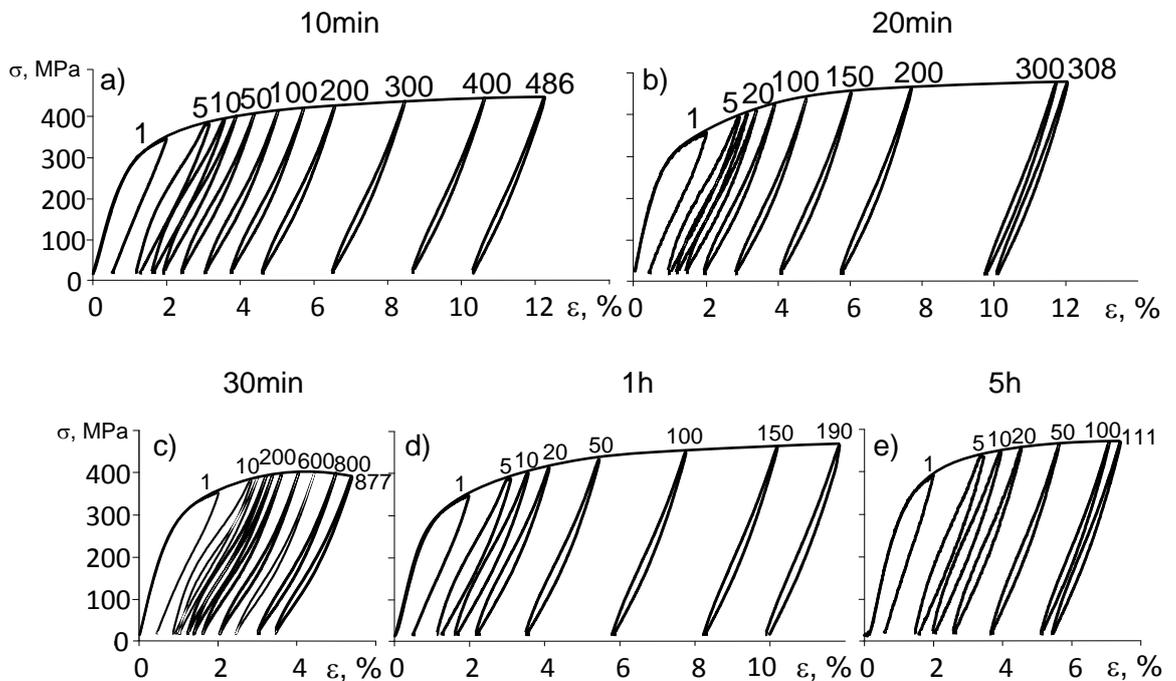


Рисунок 16 – Диаграммы деформации-разгрузки сплава Ti-21,8Nb-6Zr, подвергнутого ПДО при 600 °С в течении различных периодов времени [33]

Таким образом, усталостные испытания в условиях реализации сверхупругости позволили определить оптимальный режим ТМО для СПФ Ti-Nb-Zr: ХП ($e=0,37$) + ПДО 600 °С, 30 мин (рис. 17). Такому режиму ТМО соответствует формирование в сплаве НСС с размером субзерен менее 100 нм (рис. 18).

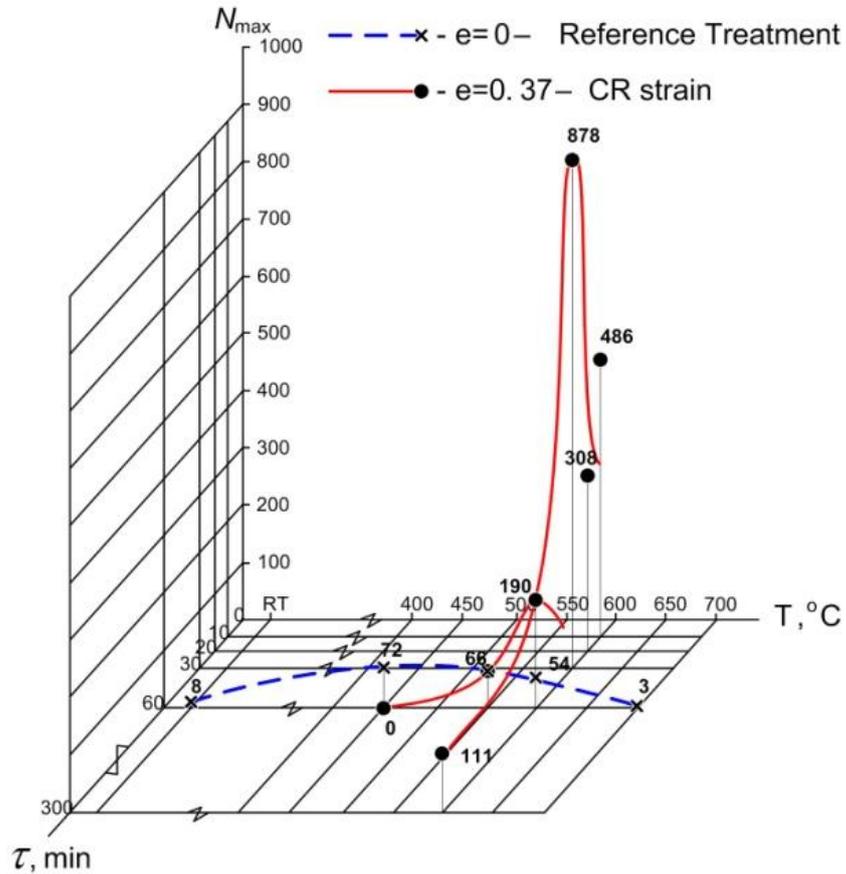


Рисунок 17 – Число циклов до разрушения в ходе сверхупругого механоциклирования сплава Ti-21,8Nb-6Zr после ТМО

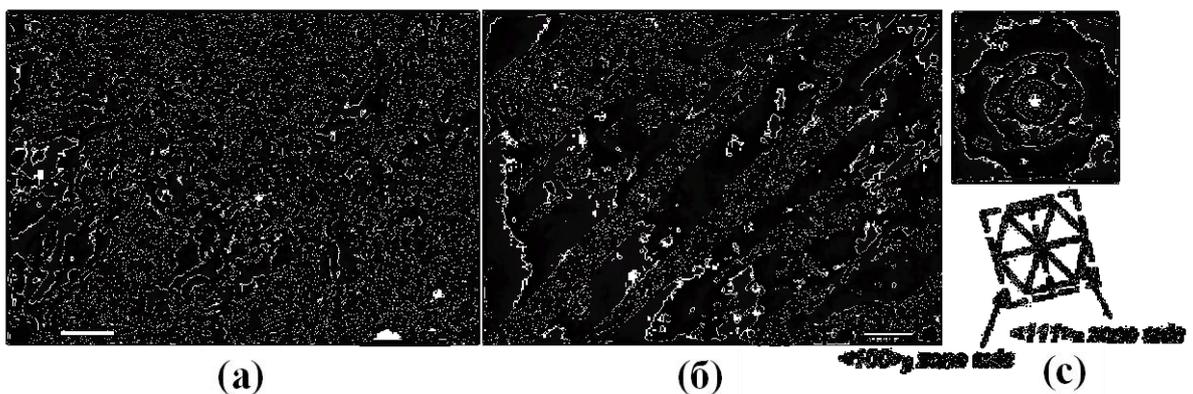


Рисунок 18 – Структура сплава Ti-21,8Nb-6Zr подвергнутого ХП, $e=0,37$ +ПДО 600 °С, 30 мин: (а) светлопольное изображение; (б) темнопольное изображение в рефлексе β -фазы ось зоны $\langle 111 \rangle$; (в) микродифракционная картина [43, 79, 81]

Увеличение срока службы материалов для имплантов, замещающих костную ткань является одной из важнейших задач современного медицинского металловедения. В этой связи, стабильность параметров сверхупругости и структуры в ходе многоцикловых испытаний, а также в ходе длительных изотермических выдержек, имеет большое значение с точки зрения использования материала в качестве костных имплантов. Однако, изучению стабильности характеристик сверхупругости СПФ на основе Ti-Nb уделено мало внимания. В частности, было выявлено постепенное уменьшение модуля Юнга, фазового предела текучести и величины остаточной деформации по мере увеличения числа циклов «деформация-разгрузка» [33, 43, 76, 79-81, 85]. В то же время в работе [86] на сплаве Ti-24Nb-4Zr-7,95Sn было показано, что при выдержке в течение 6 дней после циклических испытаний величина модуля Юнга частично восстанавливается. Авторами работы [87] на сплаве Ti-10Nb-10Zr-11Ta выявлено постепенное увеличение фазового предела текучести в ходе выдержек при комнатной температуре.

Влияние дополнительного старения на структуру и свойства СПФ Ti-Nb-(Ta, Zr)

Как было показано в работах [29, 43, 79, 82, 83], старение, приводящее к образованию ω -фазы, способно оказывать значительное влияние на свойства титановых сплавов, в частности СПФ Ti-Nb-(Zr, Ta).

Низкотемпературное старение (при 300 °C) сплавов на основе Ti-Nb увеличивает их «силовые» механические свойства: фазовый предел текучести, максимальное напряжение разрушения, достигаемое в ходе механоциклирования и модуль Юнга. С другой стороны, старение по-разному влияет на продолжительность жизни при усталостных испытаниях обоих сплавов: оно положительно для сплава Ti-Nb-Ta (20-кратное увеличение числа циклов до разрушения после часового старения при 300 °C), в то время как для сплава Ti-Nb-Zr старение приводит к ухудшению свойств в независимости от продолжительности технологической операции (рис. 19) [43, 83].

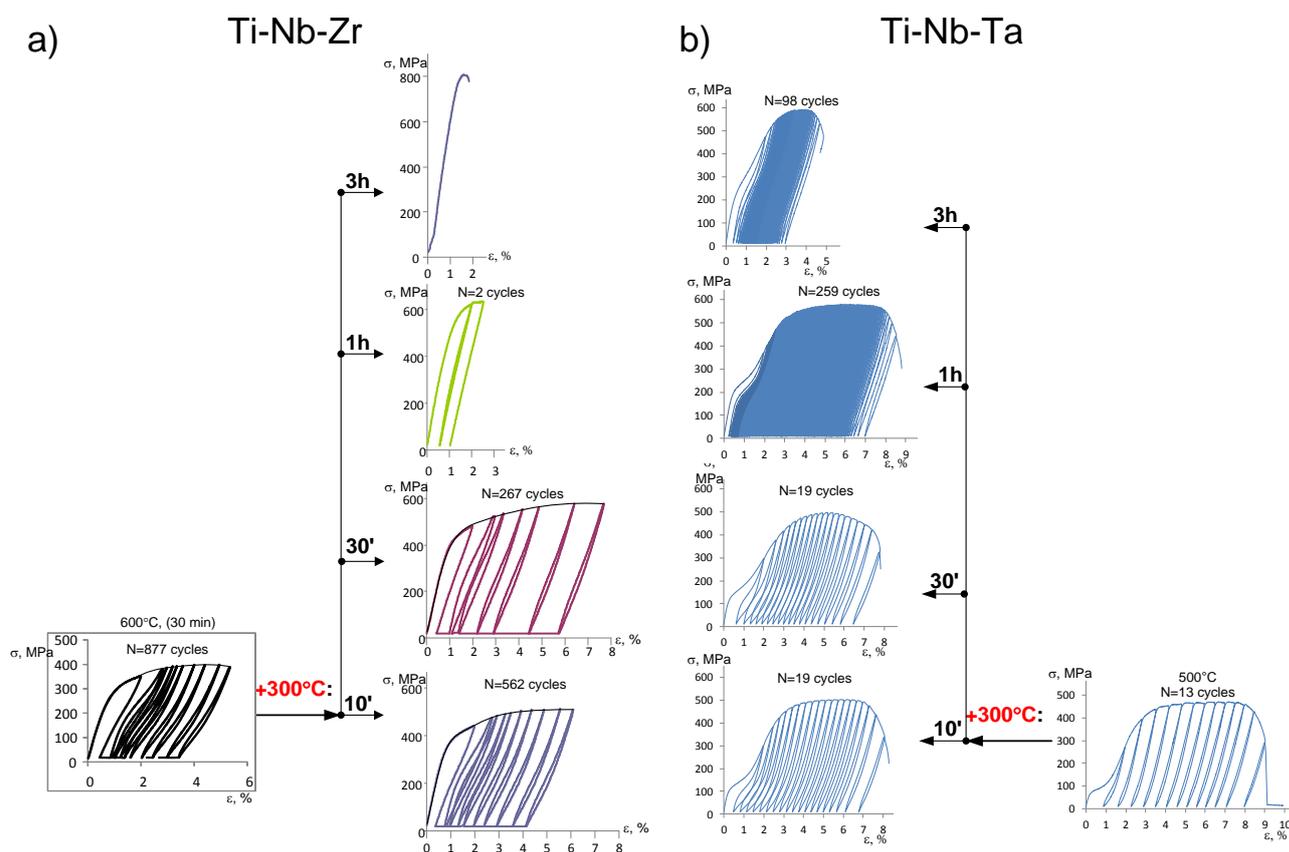


Рисунок 19 – Сравнение влияния изотермического старения на диаграммы механоциклирования сплавов Ti-19,7Nb-5,7Ta и Ti-21,8Nb-6Zr [43, 83]

Различия функционального усталостного поведения двух сплавов могут быть обусловлены различиями в кинетике выделения ω -фазы. В сплаве Ti-Nb-Ta частицы ω -фазы после ПДО 300 °С, 1 ч имеют равноосную форму и размеры в пределах 10 нм, их количество значительно меньше, чем в сплаве Ti-Nb-Zr после такой же обработки. Отжиг в течении 3-х часов приводит к значительному увеличению размера и количества частиц в сплаве Ti-Nb-Zr, в отличие от сплава Ti-Nb-Ta, где также происходит рост частиц, присутствие их в матрице β -фазы достаточно редкое. Очевидно, что СПФ Ti-Nb-Zr более склонен к образованию ω -фазы [43, 83]. Для СПФ Ti-Nb-Ta старение является дополнительным и эффективным инструментом управления структурой и свойствами.

Следует отметить, что любое сравнение механических свойств сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr не может быть сделано без учета того, что эти сплавы при одинаковой температуре испытания могут быть в разных фазовых и микроструктурных состояниях, а также того, что температура сверхупругого механоциклирования (комнатная температура) СПФ Ti-Nb-Zr располагается дальше от M_H , чем у СПФ Ti-Nb-Ta [43].

Формирование в результате ТМО СПФ Ti-Nb-(Ta, Zr) свойств поверхности

Все металлические материалы, находясь на воздухе, самопроизвольно покрываются окислами, которые определяют их коррозионное и электрохимическое поведение в агрессивных средах. Оксидные слои на поверхности импланта играют очень важную роль с точки зрения биосовместимости, а глубокие знания об их структуре и свойствах имеет существенное значение для развития новых технологий модификации поверхности.

Превосходная коррозионная стойкость чистого титана объясняется спонтанным образованием нанометрической оксидной пленки, препятствующей дальнейшему окислению [88]. Оксид, сформированный на поверхности титановых сплавов, как правило, состоит из смеси различных оксидов титана (TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO и т.д.) и оксидов других элементов подложки, в зависимости от химического состава сплава [88-91]. Оксид титана типа TiO_2 существует в трех кристаллических модификациях: брукит (ромбическая), анатаз (тетрагональная) и рутил (тетрагональная). Рутил является самым распространенным и изученным оксидом титана на сегодняшний день [92]. Кроме того, диоксид титана в различных модификациях широко используется в стоматологии и ортопедии благодаря его высокой биосовместимости [93, 94]. Одна из возможностей повышения коррозионной стойкости сплавов на основе титана – увеличение толщины пленки до определенного предела, сохраняя однородность и сплошность покрытия [93]. Это может быть достигнуто путем высокотемпературного окисления.

Последним этапом ТМО, формирующей наилучший комплекс функциональных свойств, является ПДО, в результате которой на поверхности СПФ Ti-Nb-(Zr, Ta) образуется оксидный слой. В дополнение к оксидам титана, этот слой, в зависимости от химического состава, может содержать другие оксиды (Nb_2O_5 , $TiNbO_4$, ZrO_2 , Ta_2O_5 и т.д.), которые также отличаются хорошей биосовместимостью [22, 94]. Таким образом, при помощи ТМО, в первую очередь являющейся инструментом для создания необходимых структуры и фазового состава СПФ Ti-Nb-(Zr, Ta), можно сформировать «дружественную» для тканей и жидкостей человеческого тела поверхность.

Методы исследования физико-механических свойств поверхности

Как уже было упомянуто выше, определение физико-механических и трибологических характеристик модифицированной поверхности импланта является важной задачей с точки зрения оценки его биосовместимости в целом. В последние годы ведущими производителями научно-исследовательского оборудования были разработаны

высокоточные приборы, предназначенные для количественного измерения и комплексной интерпретации физико-механических и трибологических свойств наноструктурированных поверхностей объемных материалов и покрытий на микро– и наноуровне [95, 96].

В основе рассматриваемых методов лежит аналитическое решение так называемой «задачи Герца» (1882 г.) [97] о взаимной деформации двух твердых шаров при их сжатии, которая подробно рассмотрена в [98]. Труды Герца послужили основой для развития теории и методов определения твердости. Под твердостью понимается свойство поверхностного слоя оказывать сопротивление упругой и пластической деформации (или разрушению) при местных контактных воздействиях со стороны другого, более твердого тела (индентора), имеющего определенную форму и размер [99].

Использование модели Герца для описания взаимодействия индентора и образца считается корректным в том случае, когда поверхностные силы пренебрежимо малы по сравнению с суммарными силами взаимодействия, а радиус площади контакта существенно меньше радиуса индентора. Именно эти условия лежат в основе рассматриваемых методов оценки функциональных свойств поверхностных слоев. Они реализованы в измерительных установках фирмы CSM (Швейцария) [100], разработанных в последние годы.

Современные методы изучения реакции поверхности на механический контакт с индентором (контртелом) представлены в таблице 4. Они включают в себя следующие этапы: непосредственно испытание с записью экспериментальных данных в реальном времени управляющим компьютером; последующий анализ данных, полученных при испытании, и изучение «следов» механического контакта при использовании оптической, зондовой, электронной микроскопии, контактной и бесконтактной профилометрии.

Таблица 4 – Методы изучения поверхности в условиях механического контакта с индентором (контртелом)

Схема механического контакта «образец – контртело»	Вдавливание	Царапание	Скольжение
Параметры, измеряемые в реальном времени	Нагрузка-глубина погружения	Нагрузка-перемещение-сила трения-акустическая эмиссия	Коэффициент трения-перемещение под постоянной нагрузкой
Рассчитываемые свойства	Твердость Модуль упругости Упругое восстановление	Твердость (Моос) Адгезионная/ когезионная прочность Стойкость к царапанию	Приведенный износ «Время жизни» покрытий

2 Материалы и методики исследования

2.1 Исследованные сплавы и их обработка

2.1.1 Выплавка, ковка, обточка и разрезка слитков

В качестве объектов исследования были выбраны следующие сплавы Ti-Nb-Ta (TNT), Ti-Nb-Zr (TNZ). Сплав Ti-Ni (TN) и технически чистый титан Ti-Grade 4 (Ti) выбрали в качестве контрольных материалов для сравнения. Химические составы сплавов приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав исследуемых сплавов

Сплав	Содержание элементов в ат.%										
	Ti	Nb	Zr	Ta	Ni	O	C	N	H	Fe	Ост.
TNZ	72,2	21,8	6,0	-	-	0,49	0,05	0,03	0,59	-	≤0,01
TNT	74,5	19,7	-	5,8	-	0,16	0,05	0,03	0,35	-	≤0,01
TN*	49,3				50,7						≤0,01
Ti*	Осн.					0,40	0,08	0,05	0,015	0,5	≤0,01

* – Контрольные материалы для сравнения

Слиток сплава TNT длиной 350 мм и диаметром 80 мм выплавляли в вакуумной дуговой печи с расходуемым электродом через лигатуру Nb+Ta в ЦНИИЧерМет. Полученный слиток массой около 7 кг подвергли горячей обработке на ротационно-ковочной машине при температуре 900 °С и обточили до диаметра 50 мм. Слиток сплава TNZ длиной 660 мм и диаметром 50 мм выплавлен методом индукционной гарнисажной плавки компанией Flowserve Corporation (США). Далее слиток массой около 7 кг подвергли горячему изостатическому прессованию при температуре 900 °С и давлении 100 МПа в течение двух часов. Сплав TN выплавляли методом индукционной гарнисажной плавки. Полученный слиток подвергли горячей ковке при температуре 950 °С, а затем горячему прессованию при той же температуре. Далее, в ходе горячей прокатки прессованной заготовки, получили пластину толщиной 5 мм. Пластины разрезали на заготовки для холодной прокатки. Технически чистый титан, согласно стандарту ASTM B265, был получен в отожженном состоянии в форме пластин размером 2×100×100 мм.

2.1.2 Термомеханическая обработка

В результате подробного литературного обзора были определены режимы ТМО для СПФ TNZ и TNT, включающей в себя холодную деформацию прокаткой и

последдеформационный отжиг, позволяющие контролировать формирование структуры, повышая комплекс функциональных и механических свойств. У сплава Ti-Nb-Zr оптимальным для проявления СУ при комнатной температуре режимом ТМО является комбинация ХП с умеренной степенью деформации ($e < 0,5$) и ПДО 600 °С (30 мин), с последующей закалкой в воду. Для сплава Ti-Nb-Ta к ХП ($e < 0,5$) и ПДО 500-600 °С (30–60 мин) добавляется еще старение при 300 °С, 1 ч.

Холодную прокатку плоских заготовок из сплавов TNT и TNZ осуществляли на лабораторном стане *ДУО 210* с накопленной истинной деформацией $e=0,3$. Полученные пластины толщиной 1,5 мм разрезали методом электроэрозионной резки на образцы размерами 1,5×1,5×50 мм и 1,5×3×50 мм (для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии после испытаний), а для исследования поверхности размерами 10×20 мм.

Для усталостных испытаний из слитка сплава TNZ методом электроэрозионной резки вырезали образцы размером 1×1×80 мм, которые далее подвергали ХП на лабораторном стане *FENN* со степенью деформации $e=0,3$. В результате получали образцы размерами 0,75×1,15×110 мм с длиной рабочей части 80 мм.

Заготовки из сплава TN деформировали ($e=0,9$) путем теплой прокатки с промежуточными отжигами при температуре 600 °С, 10 мин до толщины 2 мм. Методом электроэрозионной резки получали образцы для исследования поверхности размерами 10×20 мм.

2.1.3 Подготовка поверхности

Гладкую поверхность образцов после прокатки для изучения оксидных слоев получали путем многоступенчатой шлфовально-полировальной подготовки на шлифовальной машине *АТМ «Saphir 560»* по следующему режиму:

- 1, Выравнивание образцов. На SiC- бумаге с крупностью абразива 320 mesh. Шлифование до выравнивания, 2 мин при нагрузке 10 Н.

2. Шлифование на SiC-бумаге с крупностью абразива 600-1200-2400 mesh, по 2 мин при нагрузке 10 Н.

3. Полировка. На суспензии Erosil F на основе оксида кремния с размером частиц 0,1 мкм, нанесенной на сукно ATM Iota, в течение 20 мин, при нагрузке 30 Н. В процессе полировки в суспензию добавляются растворы аммиака, перекиси водорода, жидкое мыло и алмазный лубрикант.

2.1.4 Термическая обработка

Заключительным этапом обработки был ПДО в муфельной печи *СНОЛ-2* по разным режимам с последующей закалкой в воду.

Для исследования стабильности структуры и характеристик сверхупругости образцы (1,5×1,5×50 мм) из СПФ TNZ и TNT с длиной рабочей части 40 мм были подвергнуты ПДО при 500, 550, 600, 750 °С, 30 и 60 мин. Образцы из сплава TNT после отжига при 500 °С подвергли дополнительному старению при 300 °С, 1 ч. Для проведения рентгеноструктурных исследований с одной из боковых граней каждого образца после ПДО механически снимали оксидный слой, а затем и свежееобразованный наклепанный слой травлением в растворе 1HF:3HNO₃:6H₂O.

Для проведения усталостных испытаний образцы (0,75×1,15×110 мм) из сплава TNZ после прокатки подвергали ПДО при: 450 °С (60 мин), 600 °С (30 мин) и 750 °С (30 мин). Для проведения рентгеноструктурных исследований с одной, более широкой грани каждого образца после ПДО механически снимали оксидный слой, а затем и свежееобразованный наклепанный слой травлением.

Для формирования оксидного слоя на поверхности полированных образцов из сплавов TNZ и TNT были определены следующие температуры ПДО: 500, 600, 700, 800, 900 °С. Отжиг проводили в течение 60 минут, за исключением температуры 600 °С, при которой время выдержки варьировали от 15 до 60 минут. ПДО сплава TN осуществляли при 430 °С, 1 ч., что обеспечивало наилучший комплекс функциональных свойств этого сплава. Для формирования оксидного слоя на поверхности технически чистого титана проводили термическую обработку при 600 °С, 30 мин, соответствующую оптимальной для СПФ Ti-Nb-(Zr, Ta).

2.2 Методики исследований и испытаний

Методы исследований и испытаний выбраны согласно поставленным целям и ввиду необходимости наиболее полной и всесторонней оценки структурного, механического и функционального поведения исследуемых сплавов. При этом следует иметь в виду, что механические и функциональные свойства СПФ определяются их структурой и

субструктурой, в свою очередь зависящих от режимов термической и термомеханической обработки сплава.

2.2.1 Методики анализа структуры и фазового состава

Рентгеноструктурный анализ

Рентгенографические съемки до и после механических испытаний проводили на дифрактометре «*PANalytical X'pert Pro*» при комнатной температуре в интервале брэгговских углов 2θ от 30° до 100° . По дифрактограммам определяли условную ширину рентгеновских линий β -фазы, измеряя ее на половине высоты. По методикам, аналогичным описанным в [101–103], рассчитывали параметры решетки фаз и максимальную деформацию решетки при мартенситном превращении. Параметры a , b и c ромбической решетки α'' -мартенсита были рассчитаны по координатам его рентгеновских линий методом наименьших квадратов. Расчет параметров решетки мартенсита проводили для случаев, когда число отчетливых линий α'' -фазы было не меньше пяти из (020), (021), (022), (200), (130), (131), (220) и (132). Для оценки правильности расчета использовали критерий Фишера и обратный перерасчет положения рентгеновских линий α'' -мартенсита по рассчитанным параметрам его решетки. Параметры ОЦК решетки β -фазы, используемые в расчетах, определяли по линиям {110}, {200}, {211}, {220} и {310} методом экстраполяции на $\theta=90^\circ$. По относительной разности соответствующих параметров решеток β - и α'' -фаз рассчитывали кристаллографический ресурс обратимой деформации.

Фазовый состав поверхностных слоев, сформированных в результате ПДО исследовали на рентгеновском дифрактометре «*ДРОН-3*» с фокусировкой по Брэггу-Брентано с использованием Cu-K_α излучения. В качестве объекта исследования выступала функциональная поверхность образцов TNZ, TNT, TN и T. Рентгеновские дифракционные картины измерялись с вращением в диапазоне углов от 20° до 80° с шагом в $0,1^\circ$ и экспозицией 3 с. Для снижения уровня шума сигнала использовался монохроматор – графит.

Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование структуры и субструктуры образцов при комнатной температуре проводили на электронном микроскопе “*ЖЕМ-2100*” при ускоряющем напряжении 200 кВ. Заготовки для исследования получали механической шлифовкой образцов. Формирование лунки в центре проводили с помощью прибора “*Dimple Grinder*”. На последней стадии

утонения использовали ионное травление образца до образования отверстия. Травление проводили ионами аргона на установке «*PIPS*».

Сканирующая электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования поверхностных слоев, сформированных в результате ПДО, проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) *JEOL JSM-6610LV* при ускоряющем напряжении 20 кВ. Основной задачей использования СЭМ являлось определение толщины поверхностного слоя, для решения вопроса об использовании метода фазового анализа поверхностного слоя. Для этого был подготовлен поперечный шлиф. Образец был залит в протакрил, который не является токопроводящим. Далее последовали операции подготовки поверхности образца – шлифовка. В итоге на отшлифованную поверхность был нанесен слой графита, для проводимости тока. Так как при съемке в СЭМ на поверхность образца попадают электроны, которые должны стекать с поверхности.

Анализ химического состава образцов с модифицированной поверхностью проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, который используется при исследовании объектов в сканирующем электронном микроскопе, где производится исследование объекта с помощью сфокусированного высокоэнергетического пучка электронов. При облучении атом переходит в возбужденное состояние, сопровождающееся переходом электронов на более высокие квантовые уровни. В возбужденном состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). При этом электроны с внешних оболочек либо заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек (оже-электрон). При этом каждый атом испускает фотоэлектрон с энергией строго определённого значения. Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества. Из полученного спектра можно узнать об интенсивности пиков, атомном уровне элемента (К, М или L), количестве материала, присутствующем в слое.

2.2.2 Методы исследования функциональных и механических свойств

Сверхупругое механоциклирование с промежуточными выдержками

Механические испытания на растяжение образцов сплавов TNT и TNZ с длиной рабочей части 30 мм проводили при комнатной температуре на испытательной машине «*MTS MiniBionix 858*» по схеме «деформация растяжением на $\varepsilon_c=2\%$ – разгрузка» (10 циклов). Через 40 дней после проведения первой серии испытаний (рис. 20) эти же образцы подвергли повторным испытаниям по такой же схеме. Механические испытания повторили вновь спустя 365 дней после 2-й серии. Форму кривых деформации-разгрузки для каждого цикла анализировали и по ним определяли условный модуль Юнга E , остаточную деформацию в цикле ε_f , максимальное напряжение в цикле σ_{max} и фазовый предел текучести σ_{tr} по методике, описанной в [104]. В исходном состоянии и после первой серии испытаний (экспериментальные точки 1 и 2 на рисунке 20) проводили исследование методом электронной микроскопии. Рентгеноструктурный анализ проводили на всех этапах эксперимента (экспериментальные точки 1-6 на рисунке 20).

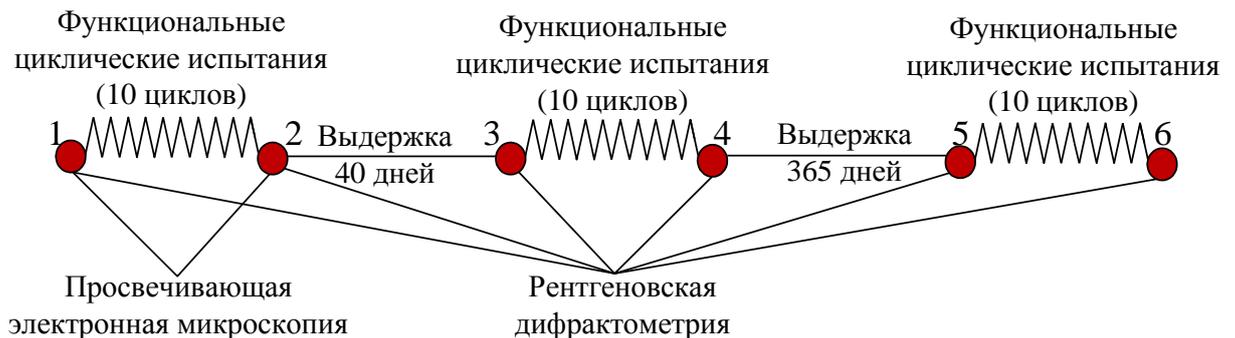


Рисунок 20 – Схема проведения эксперимента

Усталостные испытания

Усталостные испытания на растяжение образцов сплава TNZ с длиной рабочей части 80 мм проводили при комнатной температуре на испытательной машине «*MTS MiniBionix 858*» по схеме «деформация растяжением на $\varepsilon_c=0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 1$ и $1,5\%$ – разгрузка» до разрушения. Из полученных диаграмм деформации-разгрузки определяли условный модуль Юнга E , остаточную деформацию в цикле ε_f , максимальное напряжение в цикле σ_{max} и фазовый предел текучести σ_{tr} по методике, описанной в [104]. Кроме того, фиксировали количество циклов до разрушения (N_{max}) и накопленную в ходе механоциклирования до разрушения остаточную деформацию (ε_{acc}).

2.2.3 Методы исследования характеристик поверхности

Определение толщины покрытия методом шар-шлиф

Принцип метода заключается в следующем. Вращающийся шар известного диаметра ($\varnothing_{шара}$) давит на поверхность с известной силой. Положение шара относительно образца и сила контакта являются постоянными. В зону контакта вращающегося шара и образца добавляют водную суспензию абразива. При этом на поверхности образца возникает сферическая выемка в покрытии и подложке. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 21.

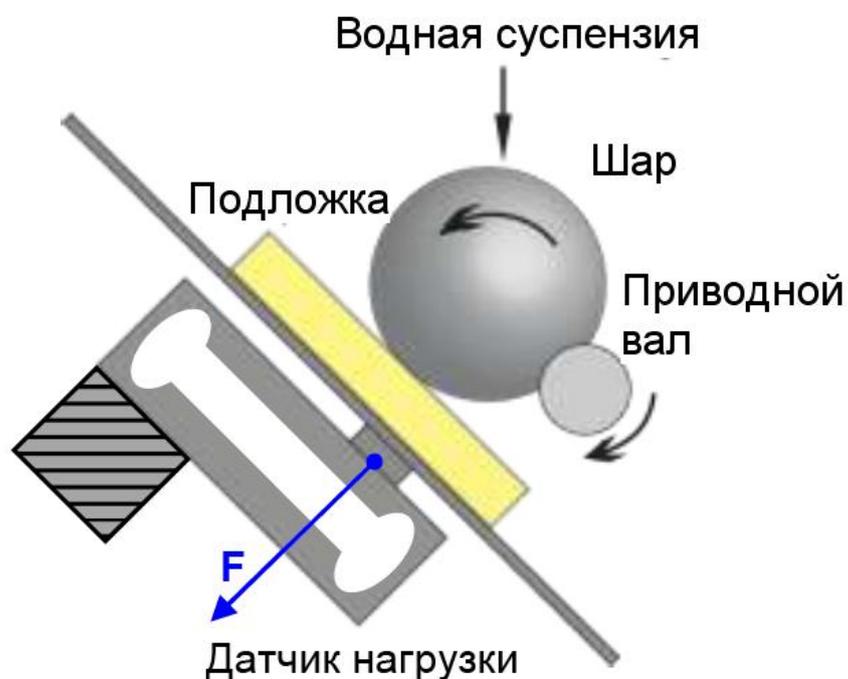


Рисунок 21 – Схема установки для определения толщины покрытия методом сферического шлифа

Для определения толщины покрытия на плоской поверхности пользуются следующим способом расчета толщины покрытия, основанным на стандарте EN 1071-2 [105]. В этом случае используется модель «шар-плоскость» (рис. 22).

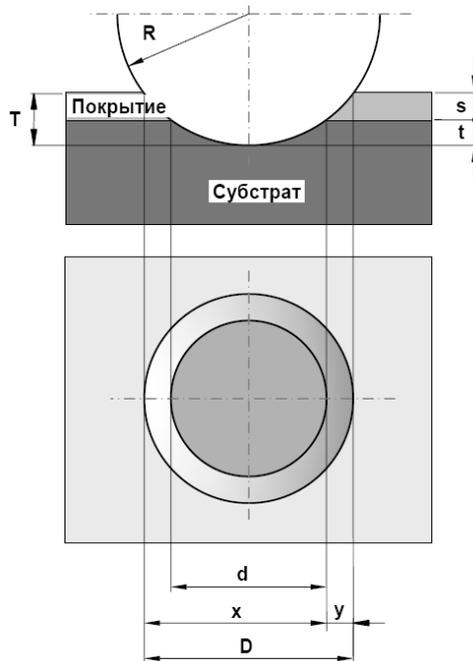


Рисунок 22 – Модель «шар-плоскость»

Если толщина покрытия:

$$S = T - t, \quad (2)$$

где T – общая глубина сферической выемки:

$$T = R - \left(\frac{1}{2}\sqrt{4R^2 - D^2}\right), \quad (3)$$

тогда t – глубина проникновения в подложку будет:

$$t = R - \left(\frac{1}{2}\sqrt{4R^2 - d^2}\right), \quad (4)$$

В этом случае уравнение (1) примет вид:

$$S = \frac{1}{2}(\sqrt{4R^2 - d^2} - \sqrt{4R^2 - D^2}), \quad (5)$$

Для тонких пленок глубина проникновения ничтожно мала по сравнению с радиусом шара R . Поэтому уравнение можно упростить до:

$$S = \frac{D^2 - d^2}{8R}, \quad (6)$$

или, заменяя $D = x + y$ и $d = x - y$

$$S = \frac{x \cdot y}{2R} \quad (7)$$

Условия испытаний методом сферического шлифа представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Условия испытания

Усилие, Н	10
Диаметр шара, мм	19
Среднее время истирания, мин	10

Измерительное индентирование

Одним из самых распространенных в настоящее время методов определения твердости и модуля упругости поверхностных слоев является измерительное индентирование (ИИ) - испытание вдавливанием, при котором сила, приложенная к индентору и получающееся в результате этого перемещение индентора вглубь образца, записываются в процессе нагружения и разгружения и служат для последующих вычислений значений твердости по вдавливанию и модуля упругости по выдавливанию.

Измерения твердости (H), модуля Юнга (E) проводили на наноиндентометре Nano-Hardness Tester (CSM Instruments), технические характеристики которого представлены в таблице 7. Результаты расчета этих характеристик по методу Оливера-Фара [106] (ISO 14577) усредняли по 6-12 измерениям методом дисперсионного анализа. По данным опытов также рассчитана величина упругого восстановления (R) материала как отношение упругой деформации к общей.

Таблица 7 – Технические характеристики прибора Nano-Hardness Tester

Нагрузка(min/max)	0,1-300 мН
Глубина проникновения индентора (min/max)	30 нм-500 мкм
Погрешность вертикального позиционирования индентора	0,3 нм
Шаг горизонтального позиционирования предметного столика	250 нм

Нанотвердомер конструктивно объединяет прецизионный твердомер и оптический микроскоп, которые используют один и тот же предметный столик с программируемым цифровым моторизованным приводом. Процесс перемещения в горизонтальной плоскости (позиционирование) и в вертикальной плоскости (измерение) управляются персональным компьютером с использованием прецизионных датчиков и программного обеспечения с весьма высокой точностью. Условия проведения испытаний для данной работы представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Условия проведения индентирования

Максимальная нагрузка, мН	1, 120
Скорость нагружения, мН/сек	2
Выдержка, сек	5

Измерительное царапание

Для испытаний покрытий с целью определения адгезионной/когезионной прочности, стойкости к царапанию и определения механизма разрушения использовали прибор РЕВЕСТЕСТ (REVETEST, CSM Instruments). Испытания проводились согласно международному стандарту ASTM_C1624-05.

Этот метод основан на особенностях микродеформации в условиях вдавливания и перемещения вдоль поверхности образца твердого наконечника – алмазного конуса типа Роквелла при непрерывно увеличивающейся приложенной нагрузке. Индентор вдавлируется по нормали к испытываемой поверхности с начальной нагрузкой, а затем перемещается по касательной к поверхности в заданном направлении и на определенное расстояние с равномерно нарастающей нагрузкой. Принципиальная схема измерительного царапания представлена на рисунке 23.

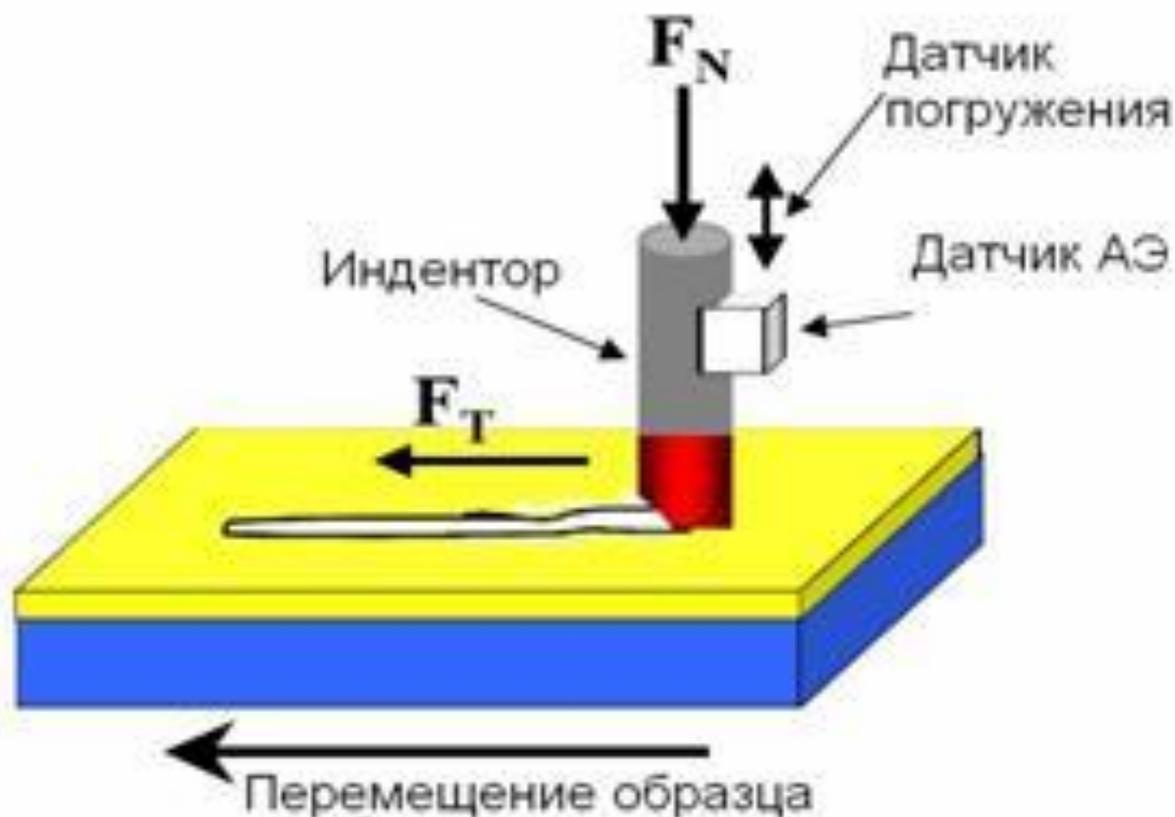


Рисунок 23 – Принципиальная схема измерительного царапания

Прибор в ходе царапания фиксирует значения силы трения (F_T), коэффициента трения (КТ), глубины проникновения (ГП) и акустической эмиссии (АЭ), по которым строит кривые зависимости этих параметров от приложенной нагрузки и длины царапины. По анализу формы кривых "свойство-нагрузка" и наблюдению следов разрушения покрытия в оптическом микроскопе определяют, какая минимальная (критическая) нагрузка (L_c) привела к разрушению, и определяют его механизм. Критическая нагрузка характеризует уровень когезионной прочности оксидной пленки. Таким образом, используя этот метод можно определить прочность оксидной пленки по отношению к основе, оценить ее толщину и сделать выводы о механизме разрушения покрытия [96].

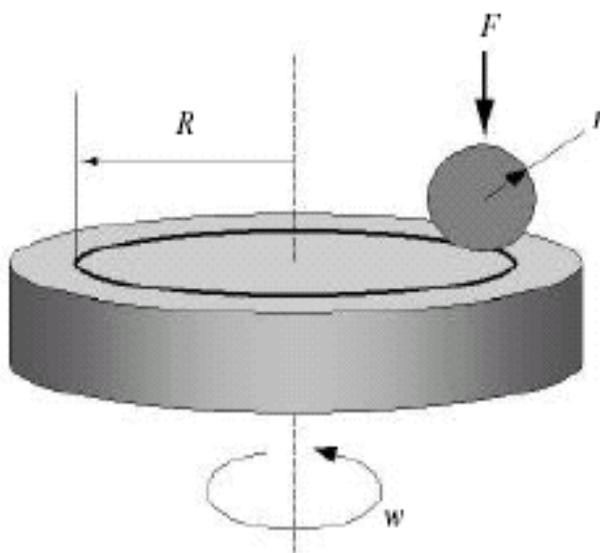
Испытания проводились следующим образом: образец закреплялся на предметный столик прибора, а затем подвергался измерительному царапанию при постоянно возрастающей нагрузке. Далее момент разрушения определялся по скачку коэффициента трения, силы трения и при наблюдении следов разрушения в оптический микроскоп. Условия испытаний при измерительном царапании представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Условия испытаний

Стартовая нагрузка, Н	0,9
Максимальная нагрузка, Н	60
Скорость нагружения, Н/сек	5
Скорость царапания, мм/сек	0,5
Длина, мм	4

Трибологические испытания

Трибологические испытания функциональных поверхностей по схеме «стержень-диск» (рис. 24) проводили на автоматизированной машине трения марки «TRIBOMETER», CSM Instr. в среде физиологического раствора NaCl 9 % (9 % NaCl 91 % H₂O(дист.)). Эти испытания соответствуют международным стандартам ASTM G99-959 и DIN50324 и могут быть использованы для оценки износостойкости образца и контртела [95].



F – нормальная нагрузка, r – радиус шарика,

R – радиус кольца износа, w – частота вращения

Рисунок 24 – Схема испытания на установке TRIBOMETER

Непосредственно в процессе испытаний определяют коэффициент трения трущейся пары. Контртело в виде шарика изготавливают из сертифицированного материала (табл. 10). При испытании шарик фиксируют в держателе из нержавеющей стали, который передает ему заданную нагрузку и связан с датчиком силы трения [96].

Для изучения механизма разрушения покрытия анализировали строение бороздки износа на образце, продукты износа, и пятна износа на контртеле. Для этого применяли микроскопические наблюдения и измерения профиля бороздки износа. Комплексное трибологическое исследование включало непрерывную запись значений коэффициента трения при испытании по схеме «неподвижный стержень - вращающийся диск», а также фрактографическое исследование, в том числе измерения профиля бороздки и пятна износа, по результатам которого проводят расчет износа образца и контртела. Приведенный износ покрытия и контртела не зависит от пути пробега и нагрузки и позволяет сравнивать трибологические испытания, проведенные при разных условиях. Количественно потерю объема при изнашивании проводят по следующим формулам:

а) потеря объема образца, мм³:

$$\Delta V_{обп} = S \cdot l, \quad (8)$$

где l – длина бороздки (мм), S – площадь сечения бороздки износа (мм²).

б) потеря объема контртела, мм³:

$$\Delta V_{шар} = \pi \cdot h^2 (r - 1/3h), \quad (9)$$

где $h = r - (r^2 - [d/2]^2)^{1/2}$, (мм); d - диаметр пятна износа, r - радиус шарика, h – высота стесанного сегмента.

Приведенный износ I (величину, обратную износостойкости) рассчитывают, используя нормировку потери объема при испытании ΔV на величины пробега N (м) и приложенной нагрузки:

$$P(H): I = \Delta V / (N \cdot P) \quad (10)$$

Непосредственно при испытании определяли коэффициент трения трущейся пары «изучаемое покрытие – шарик», изготовленный из сертифицированного материала.

Таблица 10 – Условия испытаний на установке «TRIBOMETR»

Контртело	Шарик диаметром 3 мм
Материал контртела	Al ₂ O ₃
Нормальная нагрузка	1 Н
Радиус кольца износа	2,52 мм
Линейная скорость	5 см/сек
Среда испытания	Раствор NaCl 9 %

Профилометрия

Определение шероховатости поверхности образцов исследуемых сплавов проводили на оптическом профилометре «WYKO NT1100», фирмы Veeco (США), № 42997-09 в Государственном реестре средств измерений (ГРСИ). Оптические профилометры такого типа относятся к классу бесконтактных оптических приборов, принцип действия которых основан на интерференции белого света. Для вычисления высоты элементов поверхности по интерференционным данным существует несколько общепринятых методик. Процесс получения интерференционной картины практически одинаков во всех интерференционных методиках. Оптический профилометр объединяет в себе интерферометр и микроскоп. В оптическом профилометре (интерференционном микроскопе) свет проходит через делительную призму, после чего одна часть пучка попадает на образец, а другая – на опорное зеркало. Когда лучи, отраженные от этих поверхностей, встречаются и интерферируют, получается интерференционная картина, состоящая из набора полос. В процессе измерений серия таких интерференционных картин регистрируется с помощью цифровой видеокамеры, затем по ним вычисляется высота каждой точки на поверхности.

Для измерения шероховатости проводили на поверхности образца выбирали минимум два участка площадью 1,2×0,9 мкм. Параметр шероховатости R_a рассчитывали как среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины согласно государственному стандарту ГОСТ 25142-82.

Измерение краевого угла смачивания

Смачиваемость поверхности оценивали по краевому углу смачивания. На рисунке 25 изображена схема определения краевого угла смачивания.

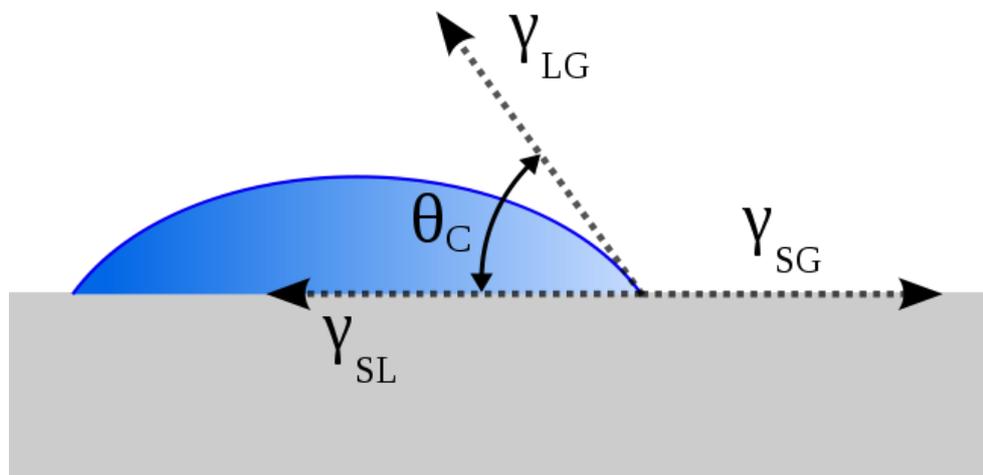


Рисунок 25 – Схема определения краевого угла капли, смачивающей поверхность

Косинус угла смачивания определяли по формуле (11):

$$\cos\theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2} \quad (11)$$

где d – диаметр капли, мм

h – высота капли, мм

θ – краевой угол смачивания

Все измерения проводили на установке CAM 200 по методу лежащей капли. В качестве жидкости во всех опытах использована дистиллированная вода. Все расчеты и измерения проводятся с использованием программного обеспечения (KSV CAM Optical Contact Angle and Pendant Drop Surface Tension Software) на компьютере и выдаются в электронном виде.

3 Исследование стабильности структуры и характеристик сверхупругого поведения СПФ Ti-Nb-(Zr, Ta)

3.1 Структурные исследования

В результате рентгенографических исследований были получены дифрактограммы сплавов TNT и TNZ после ТМО в исходном состоянии (см. рис. 20, поз.1), после 1-й серии испытаний (см. рис. 20, поз.2), выдержки в течение сорока дней (см. рис. 20, поз.3), после 2-й серии испытаний (см. рис. 20, поз.4), выдержки в течении 365 дней (см. рис. 20, поз.5) и 3-й серии испытаний (см. рис. 20, поз.6) (рис. 26 и 27).

Во всех случаях основной фазовой составляющей была ОЦК β -фаза. По данным проведенных ранее электронномикроскопических исследований ПДО при разных температурах после ХП, $e=0,3$ приводит к формированию следующих структур в β -фазе [43, 76, 82]: 450 °С (1 ч) – развитой дислокационной субструктуры на стадии возврата; 500 °С – 550 °С (1 ч) – 600 °С (30 мин) – полигонизованной (наносубзеренной) субструктуры; 600 °С (1 ч) – полигонизованной и частично рекристаллизованной структуры; 750 °С (30 мин) – рекристаллизованной структуры. Дополнительное старение сплава TNT при 300 °С (1 ч) привело к эффективному дополнительному упрочнению β -фазы наноразмерными частицами изотермической ω -фазы. В сплаве TNT в результате ТМО с ПДО при 600 °С, 1 ч кроме основной β -фазы присутствует значительное количество α'' -мартенсита охлаждения (см. рис. 26а), кристаллы которого в ходе первой серии циклических механических испытаний переориентируются под воздействием растягивающих поверхностных напряжений. Это следует из изменения соотношения интенсивностей рентгеновских линий α'' -фазы: наблюдается резкое усиление линий (200), (220) и ослабление линий (020), (021), (022), (130), (131), (132). При этом соотношение интенсивностей линий β -фазы существенно не изменяется. Об изменении количества мартенсита в ходе всего эксперимента судить с достаточной определенностью трудно, однако, похоже, что оно также существенно не изменяется. Аналогичные особенности изменения рентгенограммы наблюдаются в сплаве TNT и после ТМО с ПДО при 500 °С, 1 ч (см. рис. 26б). В случае же ТМО по этому режиму, но с дополнительным старением при 300 °С, 1 ч мартенсит охлаждения отсутствует в исходном состоянии, а мартенсит напряжений не обнаруживается после механоциклирования и последующих изотермических выдержек (см. рис 26в). Это обусловлено тем, что в результате старения температуры начала и окончания обратного мартенситного превращения при нагреве смещаются ниже комнатной температуры вследствие упрочнения β -фазы когерентными выделениями ω -фазы [82] и возможного обогащения β -фазы ниобием и танталом [29].

В сплаве TNZ как в исходном состоянии, так и на последующих этапах эксперимента мартенсит не обнаружен (рис. 27). Соотношение интенсивностей рентгеновских линий β -фазы в ходе испытаний изменяется мало, что свидетельствует о стабильности ее текстуры. Механизмом же сверхупругой обратимой деформации в этом случае может быть только обратимое $\beta \leftrightarrow \alpha$ превращение, как и в состаренном сплаве TNT с пониженным температурным интервалом мартенситных превращений.

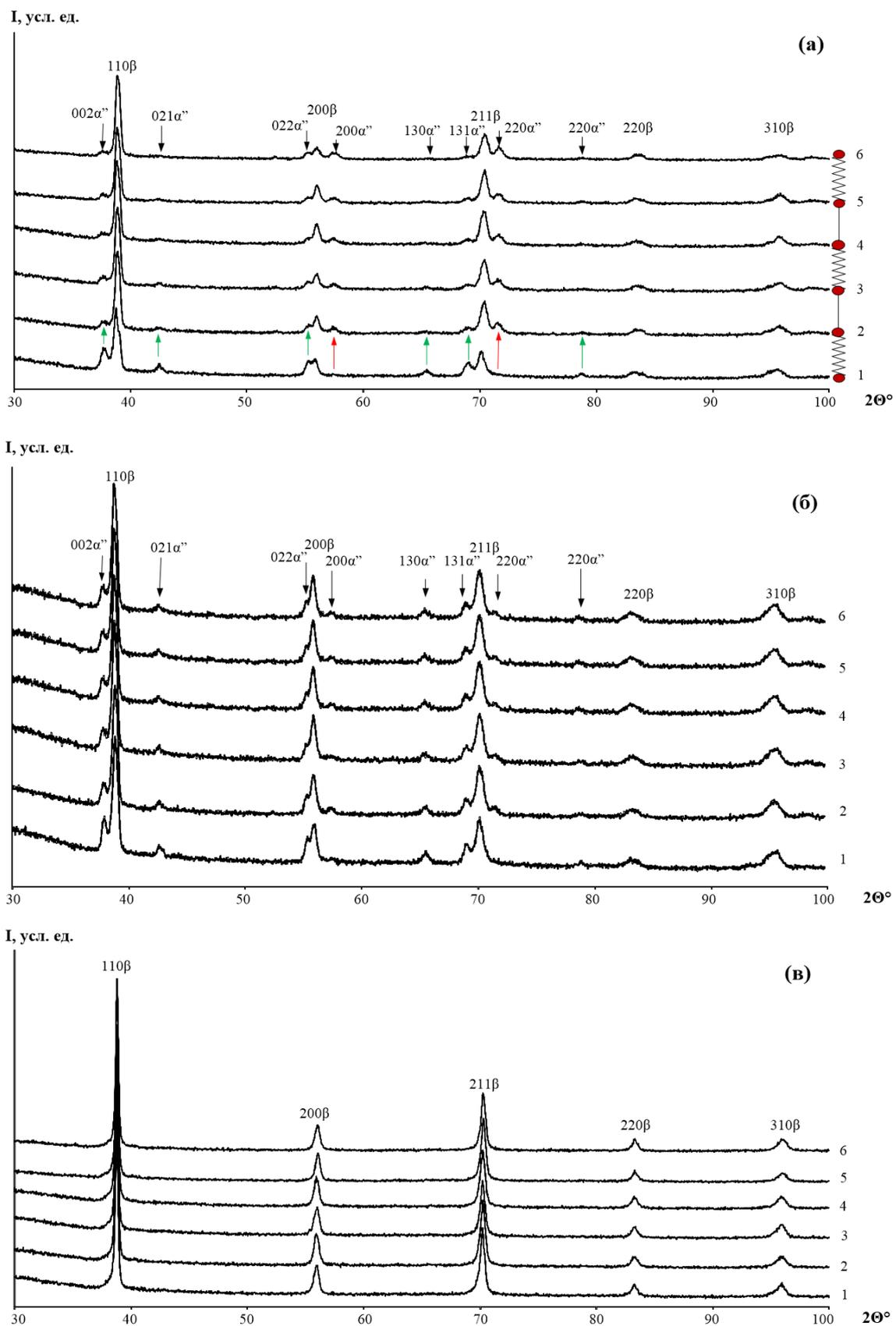


Рисунок 26 – Рентгеновские дифрактограммы, полученные в шести экспериментальных точках согласно схеме на рисунке 18. Сплав TNT после ПДО при 600°C , 1 ч (а), 500°C , 1 ч (б) и 500°C , 1 ч + 300°C , 1 ч (в)

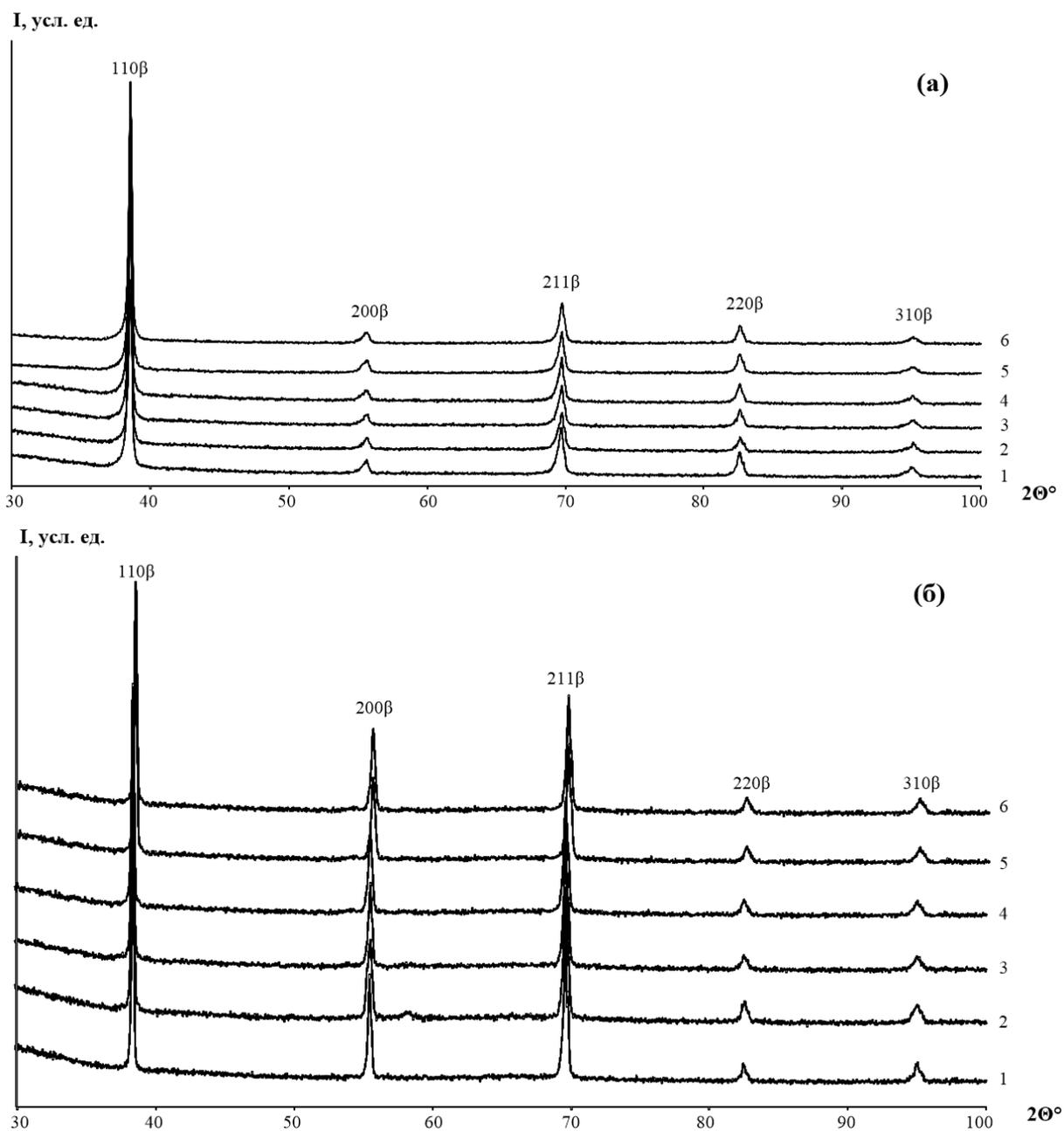


Рисунок 27 – Рентгеновские дифрактограммы, полученные в шести экспериментальных точках согласно схеме на рисунке 18. Сплав TNZ после ПДО при 600 °С, 30 мин (а) и 750 °С, 30 мин (б)

Судя по изменению относительных интенсивностей линий мартенсита сплава TNT после ПДО по режимам 500 °С, 1 ч и 600 °С, 1 ч переориентация мартенсита происходит только в ходе первой серии механических испытаний (рис. 28). Дальнейшие испытания на интенсивность линий мартенсита влияют незначительно. Очевидно, первые механические циклические воздействия привели к стабилизации новой преимущественной ориентировки α'' -фазы.

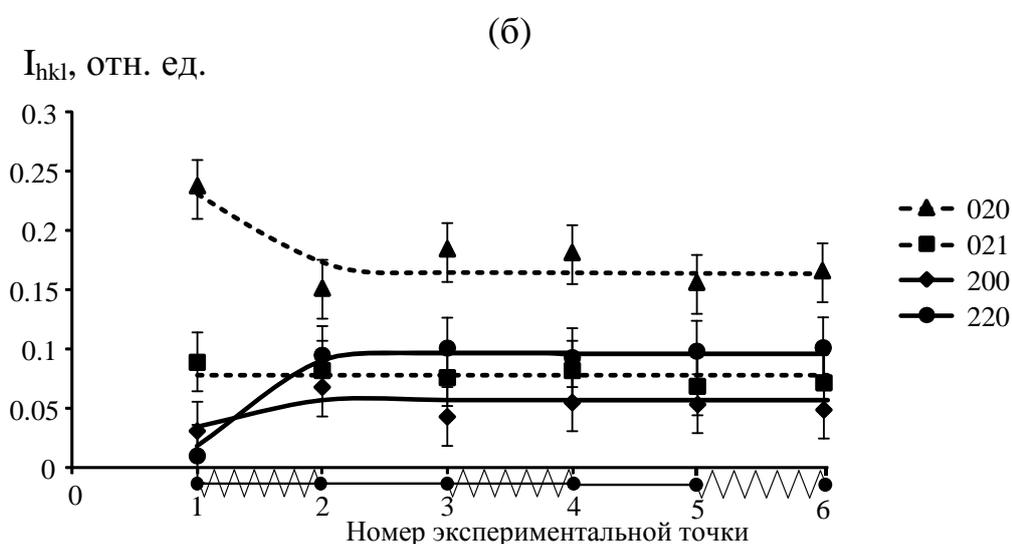
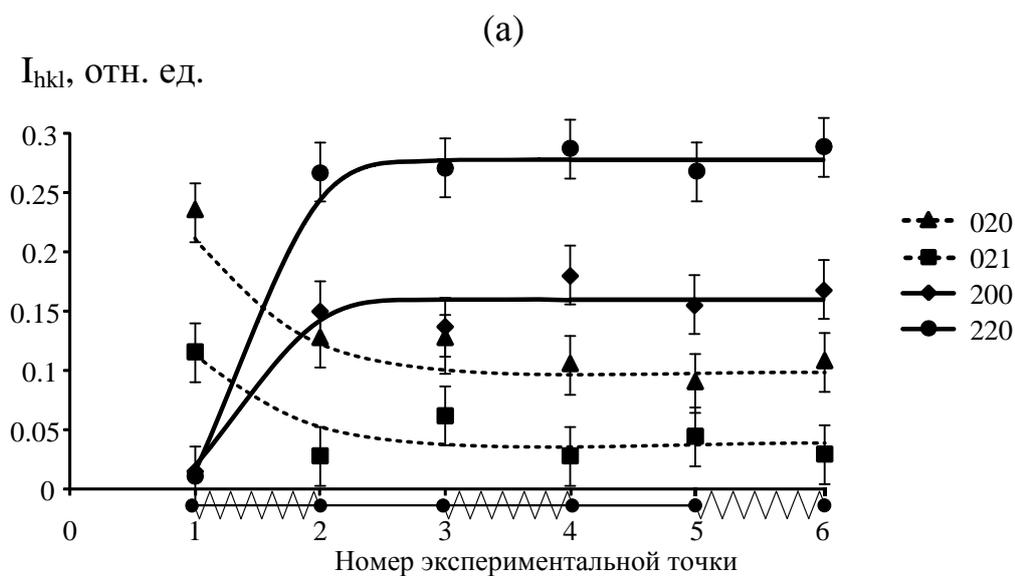


Рисунок 28 – Изменение относительной интенсивности линий α'' -мартенсита в зависимости от номера экспериментальной точки сплава TNT после ПДО при 600 °С, 1 ч (а) и 500 °С, 1 ч (б)

Таким образом, структурный механизм обратимой деформации при сверхупругом механоциклировании СПФ TNT после ТМО с дополнительным старением вполне ясен. Это обратимое мартенситное превращение $\beta \leftrightarrow \alpha''$. Механизм же обратимой деформации этого сплава при механоциклировании в несостаренном состоянии нуждается в дополнительном исследовании. Действительно, в ходе первого механоциклирования происходит накопление и стабилизация новой ориентации переориентированного «остаточного» мартенсита. О вкладе же обратимого мартенситного превращения и обратимой переориентации мартенсита в сверхупругую обратимую деформацию можно судить только по данным рентгеновского эксперимента *in situ*.

В таблице 9 представлены рассчитанные на разных этапах эксперимента параметры орторомбической решетки α'' -мартенсита a , b , c , объем элементарной ячейки ω и

максимальная деформация решетки при мартенситном превращении ε_{max} сплава TNT после ПДО по режимам 500 °С, 1 ч и 600 °С, 1 ч. Параметры решетки мартенсита и, как следствие, максимальная деформация решетки при мартенситном превращении, представляющая собой кристаллографический ресурс обратимой деформации, практически не изменяются в зависимости от номера экспериментальной точки. Однако обнаружено различие ε_{max} в зависимости от температуры ПДО: $\approx 2,6 \pm 0,03$ % для 500 °С и $\approx 3,0 \pm 0,03$ % для 600 °С (табл. 9). Подобное изменение кристаллографического ресурса обратимой деформации в зависимости от степени дефектности высокотемпературной фазы было обнаружено на сплавах Ti-Ni.

Таблица 9 – Параметры решетки α'' -мартенсита и максимальная деформация при мартенситном превращении сплава Ti-Nb-Ta

Режим ПДО	Номер эксперим. точки	Параметры решетки α'' -мартенсита				ε_{max} , %
		a , нм	b , нм	c , нм	ω , нм ³	
500 °С, 1 ч	1	0,3206	0,4759	0,4630	0,07066	2,56±0,20
	2	0,3206	0,4758	0,4626	0,07055	2,56±0,22
	3	0,3206	0,4758	0,4626	0,07055	2,58±0,15
	4	0,3205	0,4761	0,4628	0,07061	2,64±0,15
	5	0,3205	0,4759	0,4629	0,07057	2,63±0,21
	6	0,3206	0,4758	0,4627	0,07056	2,61±0,17
600 °С, 1 ч	1	0,3207	0,4776	0,4626	0,07085	2,95±0,29
	2	0,3206	0,4776	0,4627	0,07086	3,01±0,25
	3	0,3206	0,4776	0,4632	0,07094	3,00±0,13
	4	0,3207	0,4778	0,4635	0,07103	3,04±0,23
	5	0,3207	0,4777	0,4634	0,07097	3,02±0,21
	6	0,3205	0,4778	0,4632	0,07095	2,97±0,19

По дифрактограммам была определена ширина рентгеновских линий β -фазы. Как видно из графиков, представленных на рисунке 29, ширина линий β -фазы сплава TNZ возрастает после первой серии механоциклирования в случае ПДО по режиму 750 °С, 30 мин (рис. 29а), что объясняется накоплением остаточных микронапряжений вследствие увеличения плотности дислокаций и деформационной переориентации мартенсита. Действительно,

прямое наблюдение субструктуры сплава TNZ, подвергнутого ПДО при 750 °С, 30 мин, до и после механоциклирования (рис. 30) показывает, что сверхупругое механоциклирование приводит к повышению плотности дислокаций в β -фазе (рис. 30б). Такое накопление дефектов решетки наблюдается обычно при циклическом повторении мартенситных превращений в СПФ Ti-Ni и на основе меди [107-110] и согласуется с уширением рентгеновских линий (рис. 29а) и уменьшением фазового предела текучести (рис. 35б) вследствие ориентирующего влияния полей напряжений от дислокаций на мартенситное превращение. Затем ширина линий стабилизируется на уровне, близком к наблюдаемому в этом же сплаве в случае ПДО при 600 °С, т.е. в сильно упрочненном наносубзеренном состоянии (рис. 29б), и в дополнительно состаренном наносубзеренном сплаве TNT (рис. 29в). В этих исходных наносубзеренных состояниях концентрация дефектов решетки уже весьма велика, а по тому и дополнительный фазовый наклеп не развивается в связи с высоким исходным сопротивлением пластической деформации.

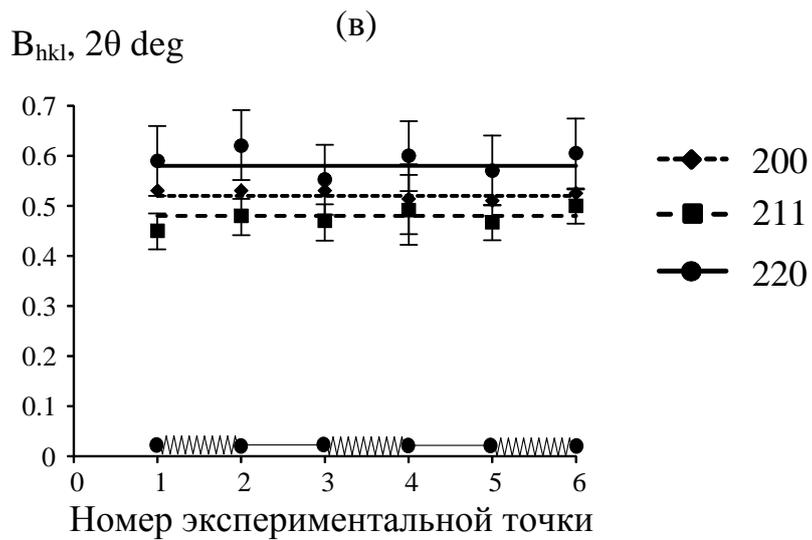
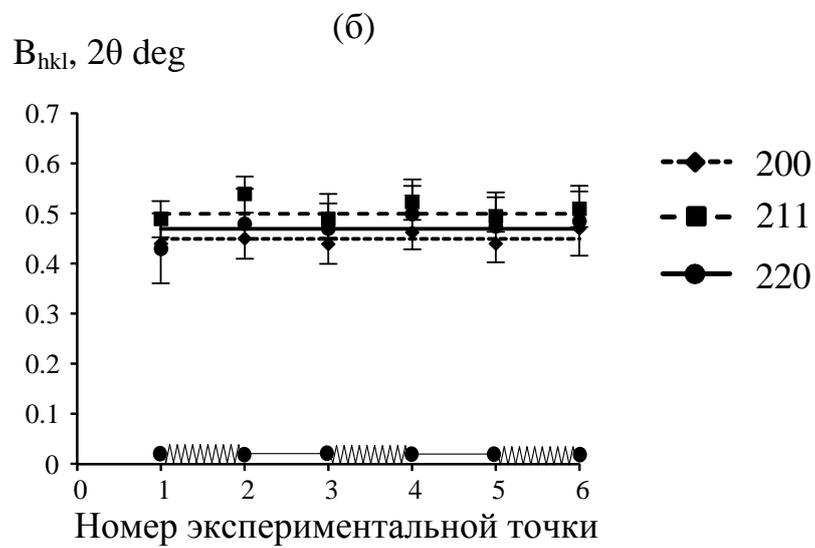
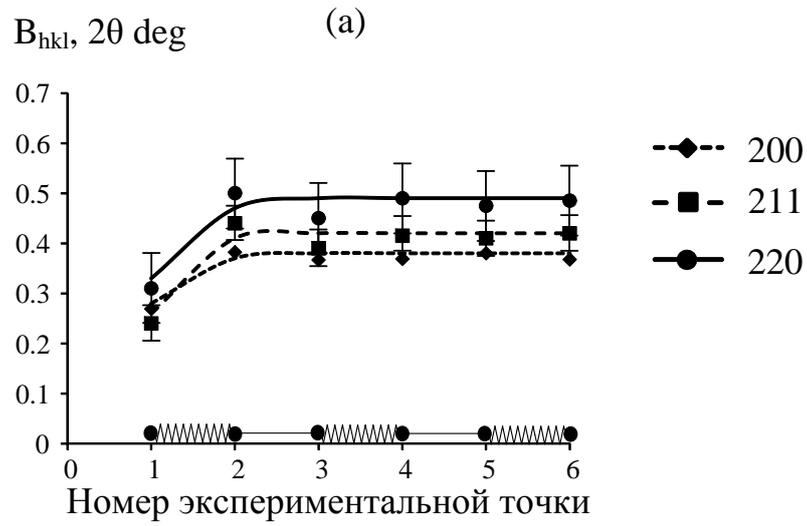


Рисунок 29 Изменение ширины рентгеновских линий β -фазы сплава TNZ после ПДО при 750 °C 30 мин (а) 600 °C 30 мин (б) и сплава TNT после ПДО при 500 °C 1 ч + 300 °C 1 ч (в) в зависимости от номера экспериментальной точки

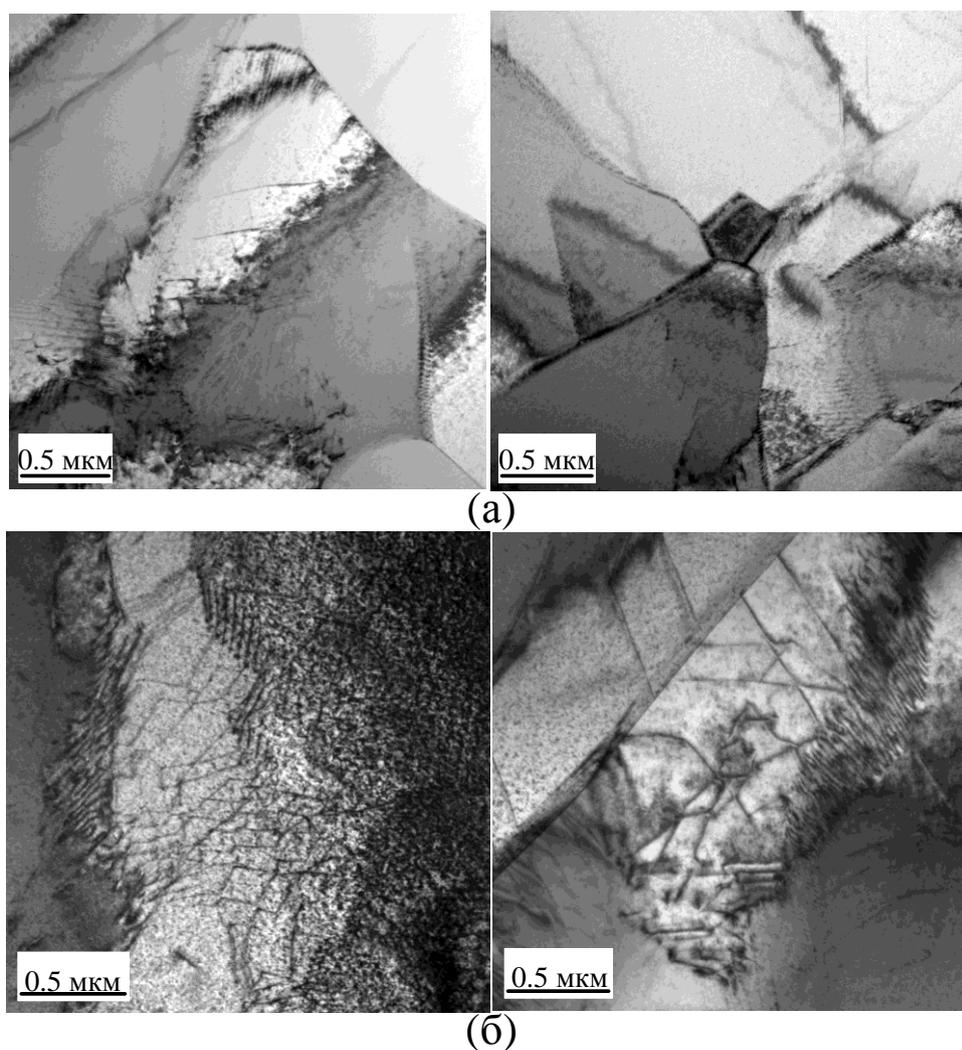


Рисунок 30 – Светлопольные изображения структуры сплава TNZ после ПДО при 750 °С в исходном состоянии (а) и после сверхупругого механоциклирования (10 циклов) (б)

Экстраполированная величина периода решетки β -фазы сплавов TNT и TNZ (рис. 31), измеренная по отражениям от плоскости прокатки, после первой серии механических испытаний уменьшается, что указывает на возникновение в ходе механоциклирования поверхностных растягивающих напряжений, способствующих уменьшению фазового предела текучести и стимулирующих ориентированное образование мартенсита. Этот эффект практически не проявляется в случае упрочнения β -фазы полигонизованной (наносубзеренной) субструктурой и/или когерентными выделениями ω -фазы (последнее – в сплаве TNT после ПДО при 500 °С, 1 ч и при 500 °С, 1 ч с дополнительным старением). Дальнейшие испытания на величину периода решетки влияют незначительно.

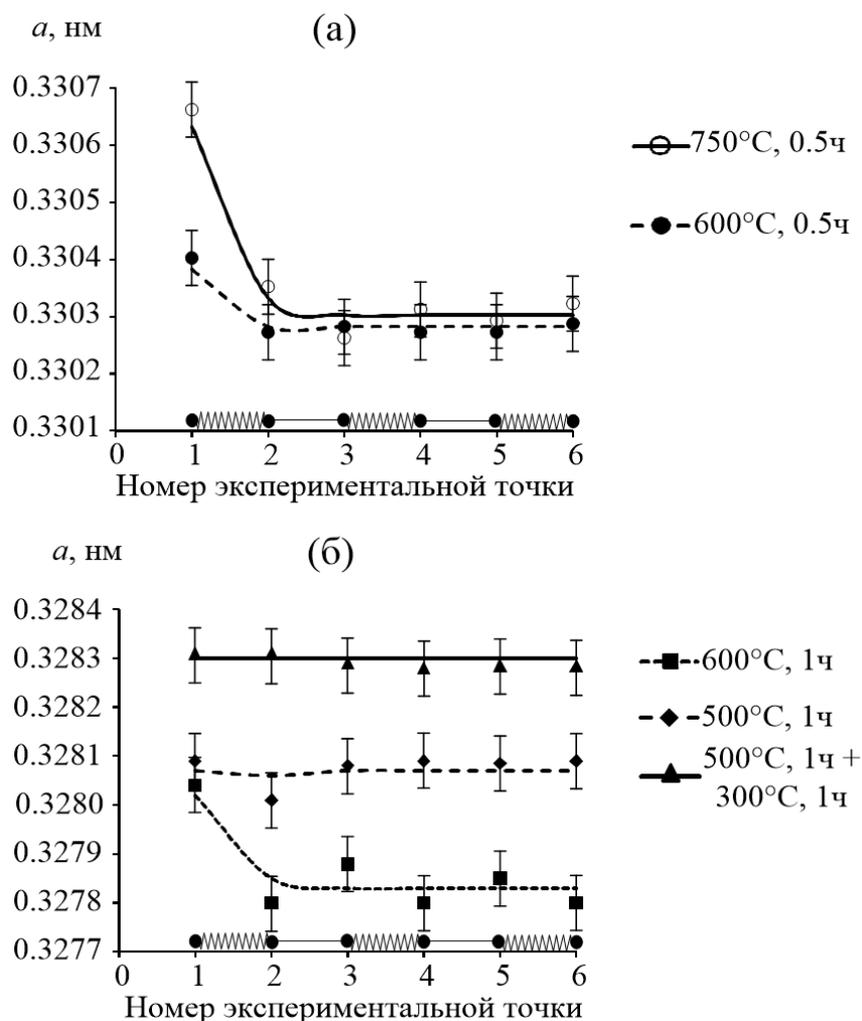


Рисунок 31 – Изменение периода решетки β -фазы сплавов TNZ (а) и TNT (б), измеренного по отражениям от плоскости прокатки, в зависимости от номера экспериментальной точки после ПДО по разным режимам

3.2 Функциональные механические испытания

В результате 3-х серий функциональных механических испытаний с промежуточными выдержками 40 и 365 дней были получены диаграммы нагружения-разгрузки, приведенные на рисунках 32 и 33. Во всех случаях в первых циклах наблюдается несовершенное сверхупругое поведение, о чем можно судить по незамкнутой сверхупругой петле. По мере увеличения количества циклов сверхупругое поведение сплавов совершенствуется, причем в ходе повторных испытаний этот процесс развивается быстрее.

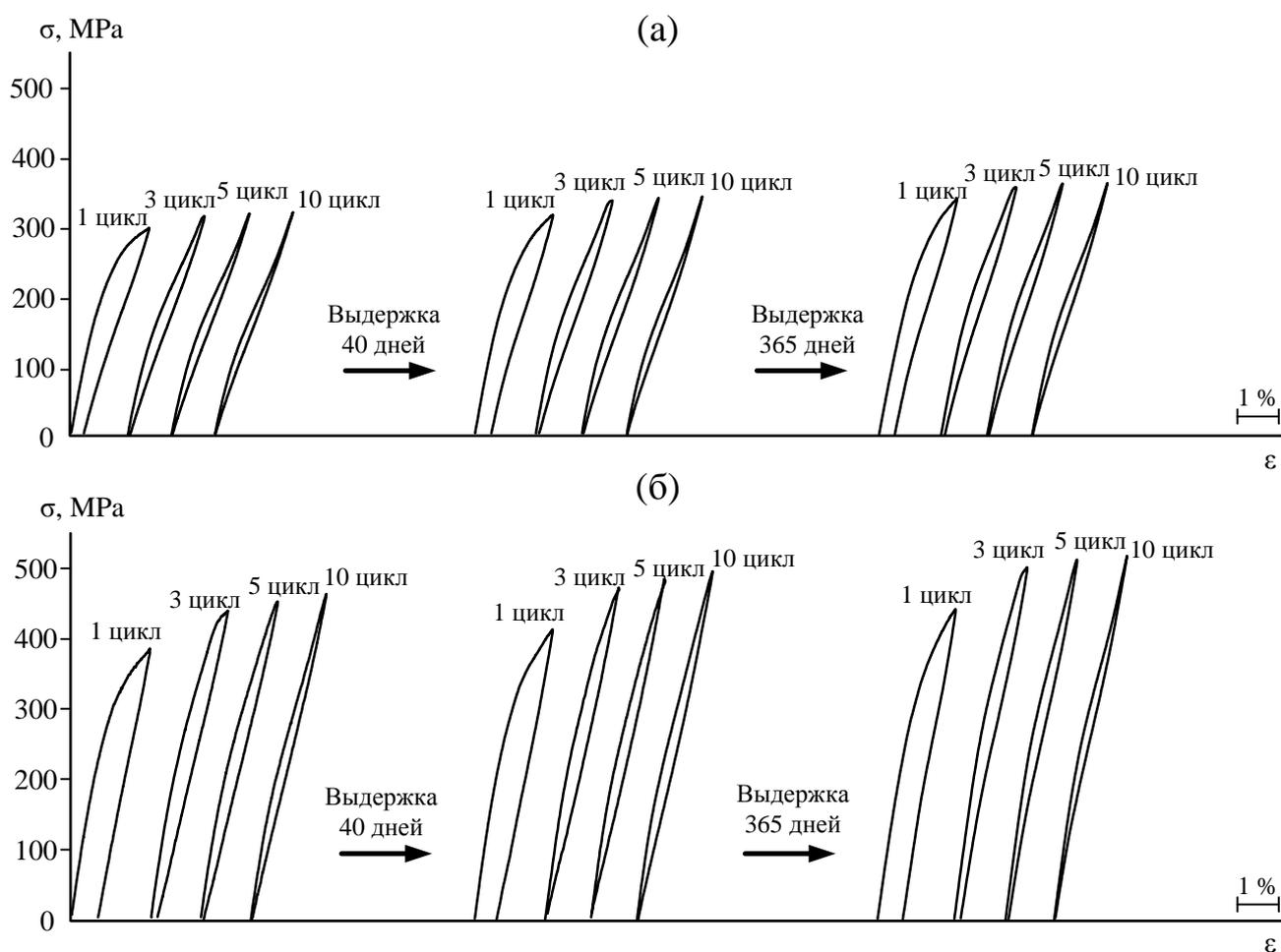


Рисунок 32 – Изменение диаграмм нагружения-разгрузки при циклических испытаниях сплава TNZ после ПДО при 600 °С 30 мин (а), 750 °С 30 мин (б)

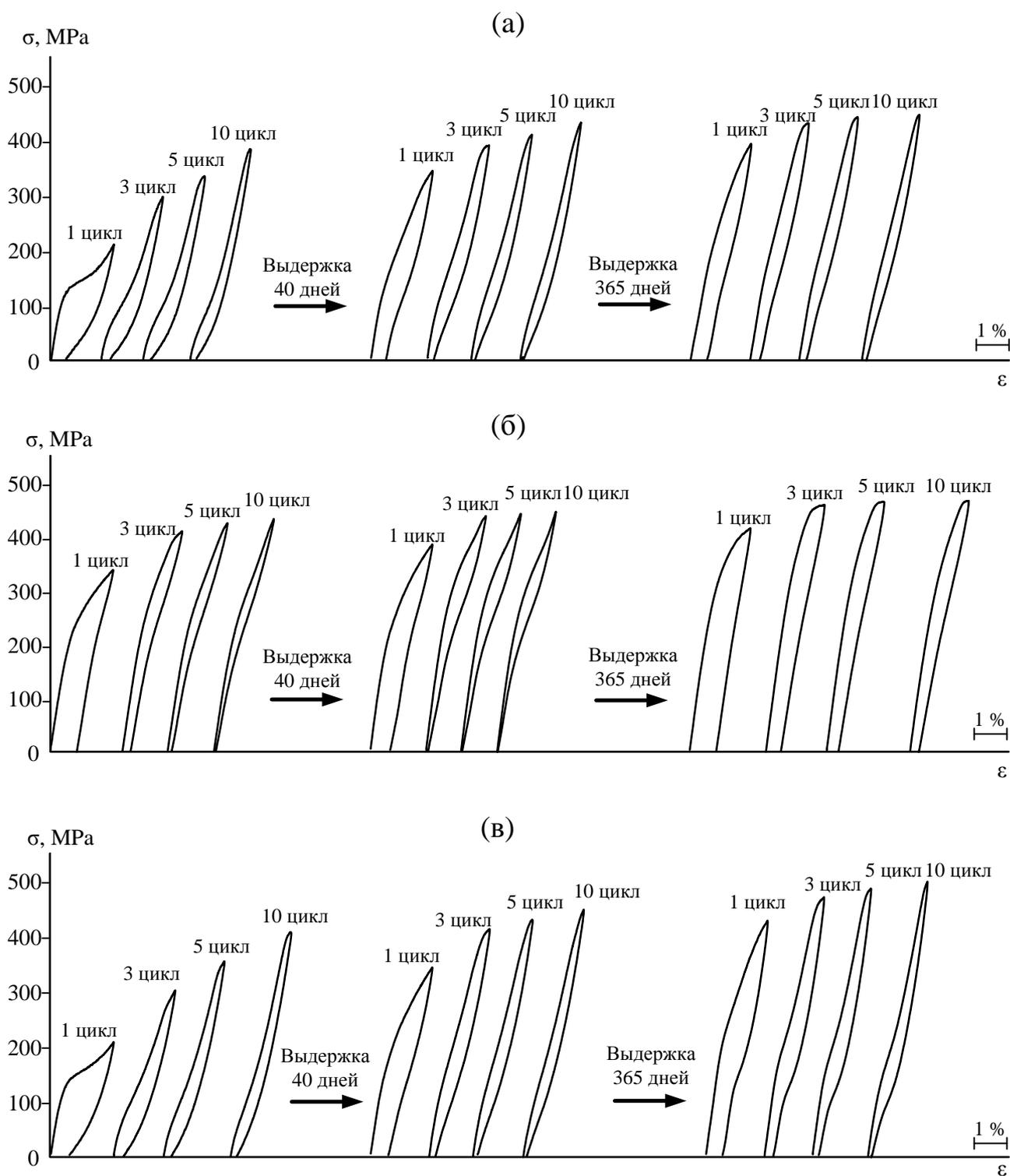


Рисунок 33 – Изменение диаграмм нагружения-разгрузки при циклических испытаниях сплава TNT после ПДО при 500 °C 1 ч (а), 500 °C 1 ч + 300 °C 1 ч (б) и 600 °C 1 ч (в)

Из полученных диаграмм нагружения-разгрузки были определены параметры «сверхупругой петли»: модуль Юнга (E), остаточная деформация в каждом цикле (ϵ_f), фазовый предел текучести (σ_{tr}) и максимальное напряжение в цикле (σ_{max}). По этим данным были построены зависимости, характеризующие изменения параметров сверхупругости на всех этапах проведения испытаний (рис. 34 и 35).

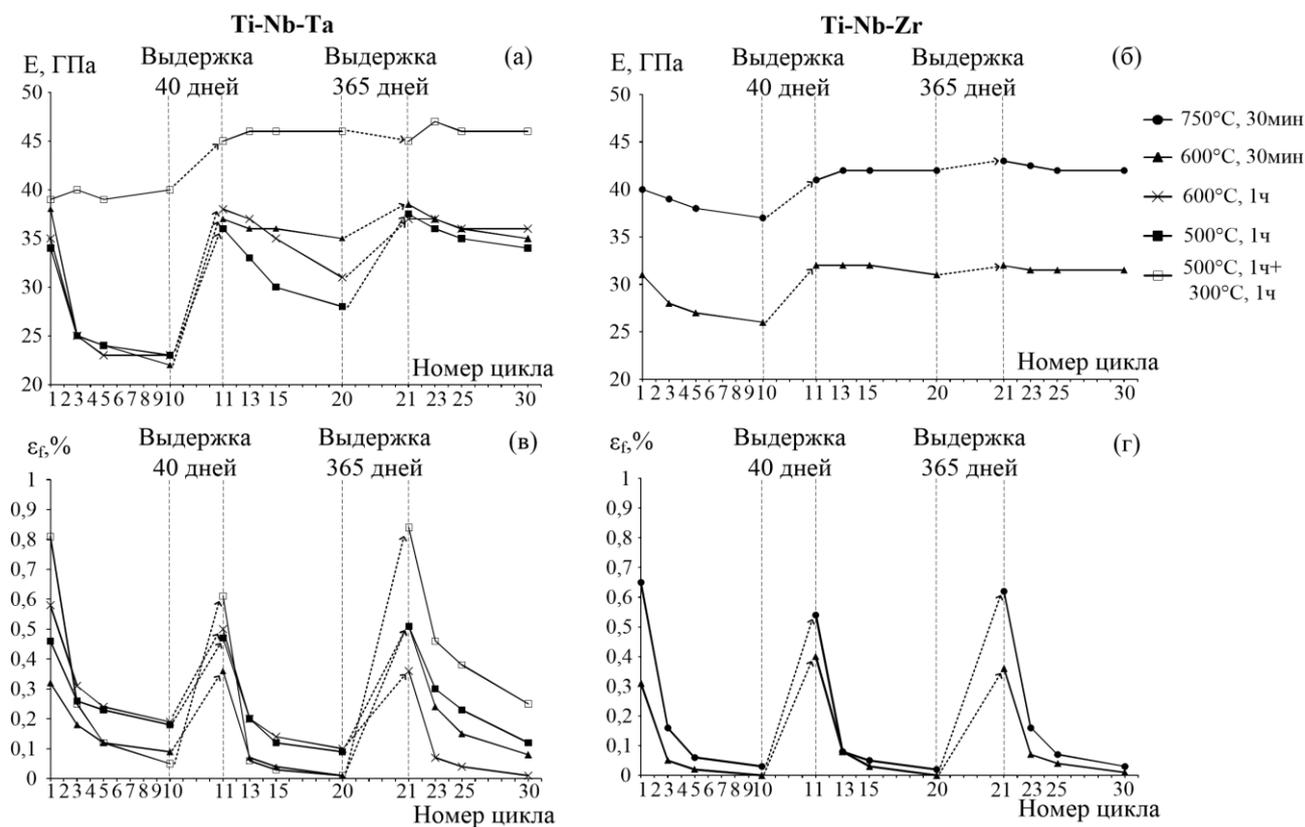


Рисунок 34 – Изменение параметров диаграммы нагружения-разгрузки термомеханически обработанных сплавов TNT (а, в) и TNZ (б, г) при первичных циклических испытаниях, после выдержки в течение 40 дней и при повторных испытаниях. а, б – модуль Юнга; в, г – остаточная деформация в цикле после ПДО по разным режимам.

Модуль Юнга обоих сплавов непосредственно после ТМО низкий (35-45 ГПа) (рис. 34а, б). В сплаве TNT при всех режимах ТМО, кроме режима с дополнительным старением при 300 °С, он уменьшается при механоциклировании до 22-25 ГПа, но восстанавливает свое значение при последующей выдержке в течение 40 дней. При повторном механоциклировании он уменьшается, но в меньшей мере, чем в ходе первой серии испытаний (до 30-40 ГПа). Модуль Юнга сплава TNT после ТМО по режиму с дополнительным старением при 300 °С в ходе механических испытаний не изменяется, однако немного (на 5-7 ГПа) увеличивается после первой выдержки (рис. 34а). Модуль Юнга сплава TNZ при первом механоциклировании уменьшается не так резко как у TNT, а после выдержки восстанавливает свое исходное значение и в дальнейшем стабилен (рис. 34б) в отличие от сплава TNT (рис. 34а). **Наименьшее стабильное значение модуля Юнга наблюдается у сплава TNZ после ПДО при 600 °С, 30 мин (рис. 34б), в наносубзеренном состоянии, когда он приобретает наилучшую функциональную усталостную**

долговечность. В итоге это сочетание определяет наилучшую биомеханическую совместимость материала в условиях реализации СУ поведения.

Остаточная деформация сплавов TNT и TNZ в ходе механоциклирования уменьшается, при выдержке восстанавливает свое значение, а при повторном циклировании опять уменьшается, причем быстрее, чем в ходе первой серии испытаний (рис 34в, г). В ходе третьей серии испытаний у сплава TNZ наблюдается аналогичное с предыдущими испытаниями уменьшение остаточной деформации в отличие от сплава TNT, у которого изменение этой характеристики отличается от 1-ой и 2-ой серий испытаний. Более выражено это проявляется в случае режима ПДО с дополнительным старением. Наименьшее значение остаточной деформации у обоих сплавов наблюдается после ПДО при 600 °С, 30 мин. У сплава TNZ совершенствование сверхупругого поведения (уменьшение остаточной деформации) происходит быстрее, чем у сплава TNT.

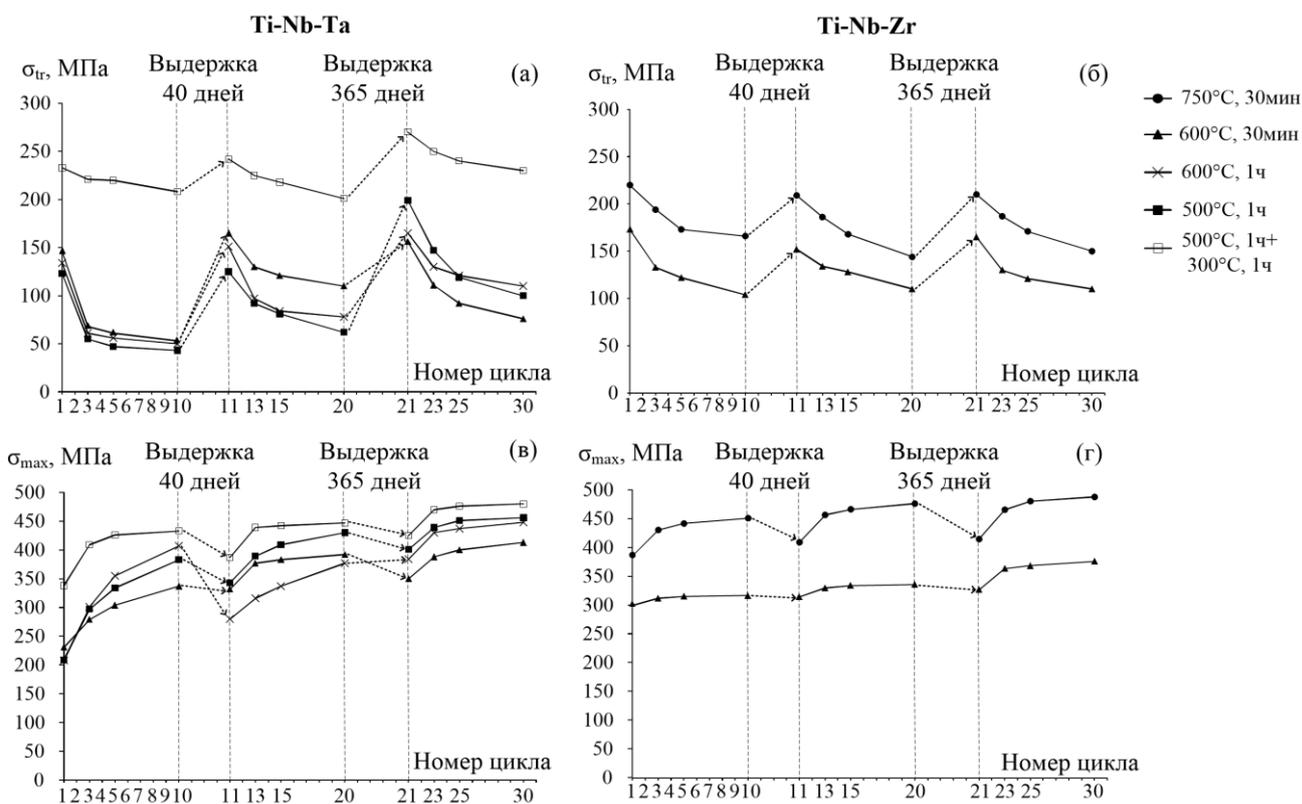


Рисунок 35 – Изменение параметров диаграммы нагружения-разгрузки термомеханически обработанных сплавов TNT (а, в) и TNZ (б, г) при первичных циклических испытаниях, после выдержки в течение 40 дней и при повторных испытаниях. а, б – фазовый предел текучести; в, г – максимальное напряжение в цикле после ПДО по разным режимам.

Фазовый предел текучести сплава TNT (рис. 35а) изначально более низкий и уменьшается в ходе первых трех циклов механических испытаний интенсивнее, чем у сплава TNZ, при всех режимах ТМО кроме режима с дополнительным старением при 300 °С (рис. 35а). Более высокий уровень фазового предела текучести сплава TNT после ТМО по режиму с дополнительным старением при 300 °С объясняется более низкими температурами начала и окончания мартенситного превращения. Наблюдаемое уменьшение фазового предела текучести (рис. 35а, б) при одновременном увеличении дислокационного предела текучести означает увеличение разности между ними, что способствует совершенствованию сверхупругого поведения СПФ за счет подавления необратимой пластической деформации. Выдержка в течение 40 дней приводит к восстановлению величины фазового предела текучести, а при повторении механических циклических испытаний его величина уменьшается уже не так интенсивно.

Обращает на себя внимание отсутствие видимого соответствия изменений параметров диаграмм деформации-разгрузки наблюдаемым структурным изменениям в результате длительных выдержек. По-видимому, развивающиеся при длительной выдержке релаксационные процессы в силу своей локальности не сказываются на величине определяемых рентгенографически структурных характеристиках в пределах погрешности их измерения, либо затрагивают в большей мере внутренние области образца.

Различия в изменении характеристик сверхупругого поведения сплавов Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta могут быть обусловлены не только разным химическим составом этих сплавов. Важной причиной этих различий является различие в условиях испытаний, поскольку разность между температурой испытания и температурой M_s в исследуемых сплавах неодинакова. В сплаве Ti-Nb-Ta температура начала обратного мартенситного превращения лежит выше комнатной температуры, а в сплаве Ti-Nb-Zr – ниже [84]. Это замечание относится и к разным режимам ТМО одного сплава.

4 Исследование усталостных характеристик СПФ Ti-Nb-Zr при механоциклировании в разных деформационных условиях

Сплав TNZ, проявивший более стабильное и совершенное СУ поведение был выбран для проведения сравнительных усталостных испытаний в сверхупругой и условно-упругой областях деформаций.

4.1 Структурные исследования

4.1.1 Структурное состояние сплава Ti-Nb-Zr после ТМО

Рентгенограммы термомеханически обработанных образцов из сплава TNZ в исходном состоянии представлены на рисунке 36. Основной фазой после всех режимов ТМО является β -фаза. После ПДО при 450 °С, 1 ч наблюдается значительное количество α -фазы (рис. 36а).

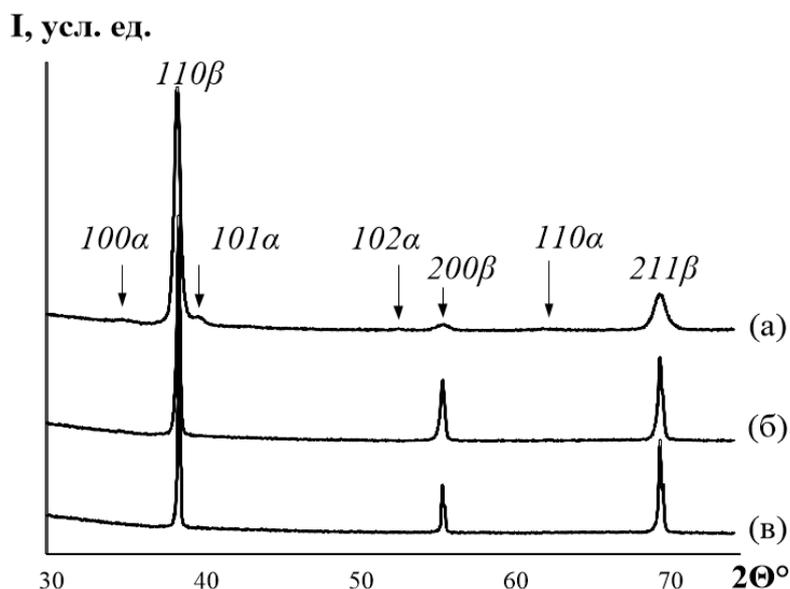
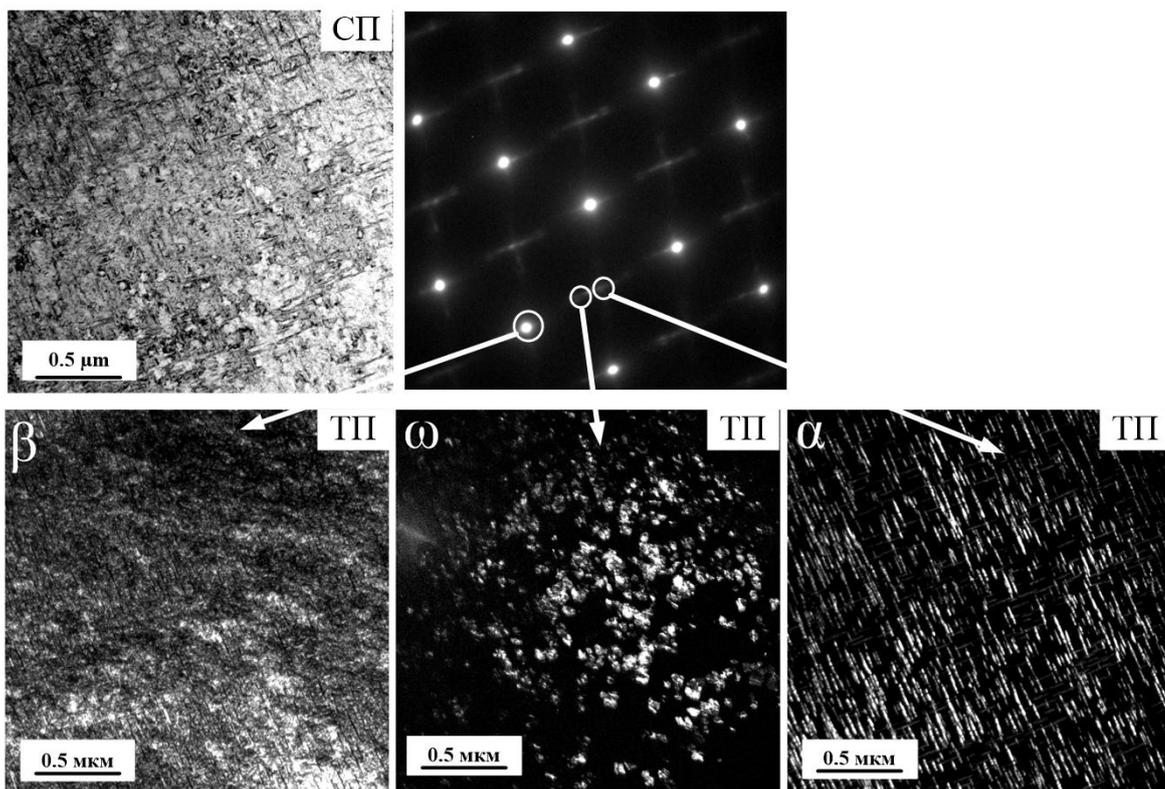


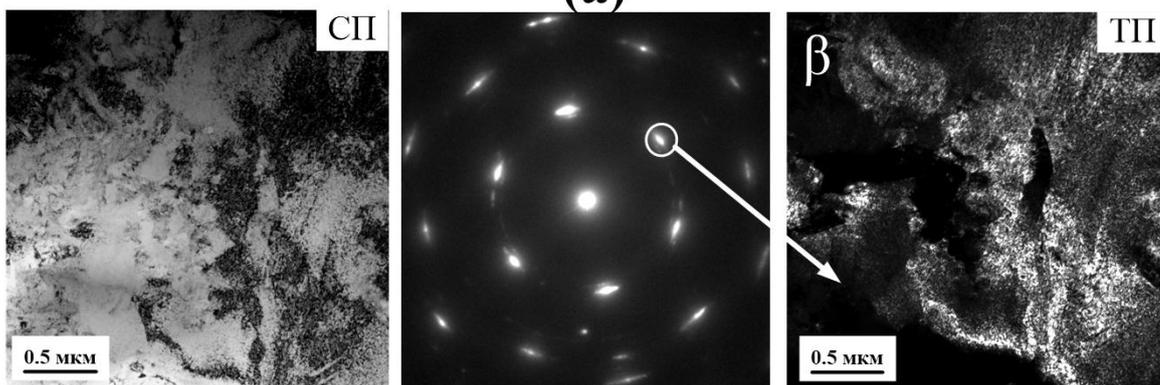
Рисунок 36 – Рентгеновские дифрактограммы сплава TNZ после ПДО по разным режимам:

(а) 450°С, 1 ч, (б) 600 °С, 30 мин, (в) 750 °С, 30 мин

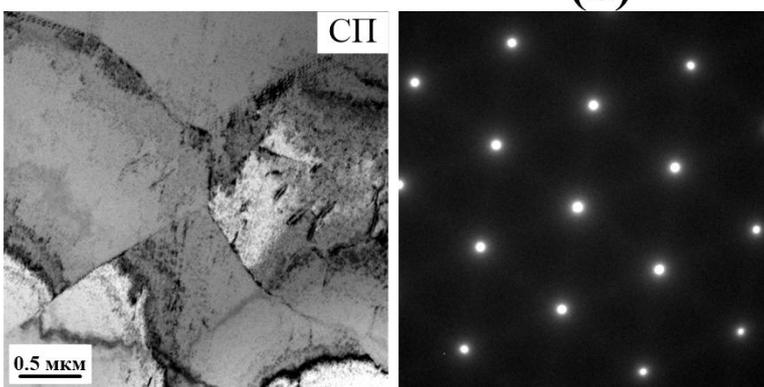
Электронномикроскопическое исследование сплава TNZ (рис. 37), после ТМО по режиму ХП, $e=0,3+450$ °С, 1 ч выявило развитую дислокационную субструктуру β -фазы на стадии возврата с небольшим количеством α - и ω -фаз (рис. 37а). После ПДО при 600 °С, 30 мин формируется полигонизованная субструктура β -фазы с размером субзерен 50-200 нм, сохраняющая довольно высокую плотность свободных дислокаций (рис. 37б), дающая характерную дифракционную картину: небольшое азимутальное размытие дифракционных пятен на выбранной площадке. После ПДО при 750 °С наблюдается рекристаллизованная структура β -фазы с размером зерен в пределах нескольких микрон (рис. 37в).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 36 – Структура сплава TNZ после ПДО по разным режимам: 450 °С, 1 ч (а), 600 °С, 30 мин (б), 750°С, 30 мин (в)

4.1.2 Структурные изменения сплава Ti-Nb-Zr в ходе усталостных испытаний

Фрагменты рентгенограмм, полученных в результате рентгеноструктурного исследования сплава TNZ в исходном состоянии ($N=0$) и после ($N=N_{max}$) механоциклирования до разрушения представлены на рисунке 37. После ПДО при 450 °C и 750 °C механоциклирование не приводит к изменению исходного фазового состава (рис. 37а, б, д, е). В результате механоциклирования до разрыва ($\varepsilon_c=1,5$) в сплаве после ПДО при 600 °C на дифрактограммах наблюдаются линии остаточного α'' -мартенсита напряжения (рис. 37г), что подтверждает вклад механизма СУ в процесс деформации. После циклирования с $\varepsilon_c=0,2$, ПДО при 600 °C изменения фазового состава не наблюдали (рис. 37в).

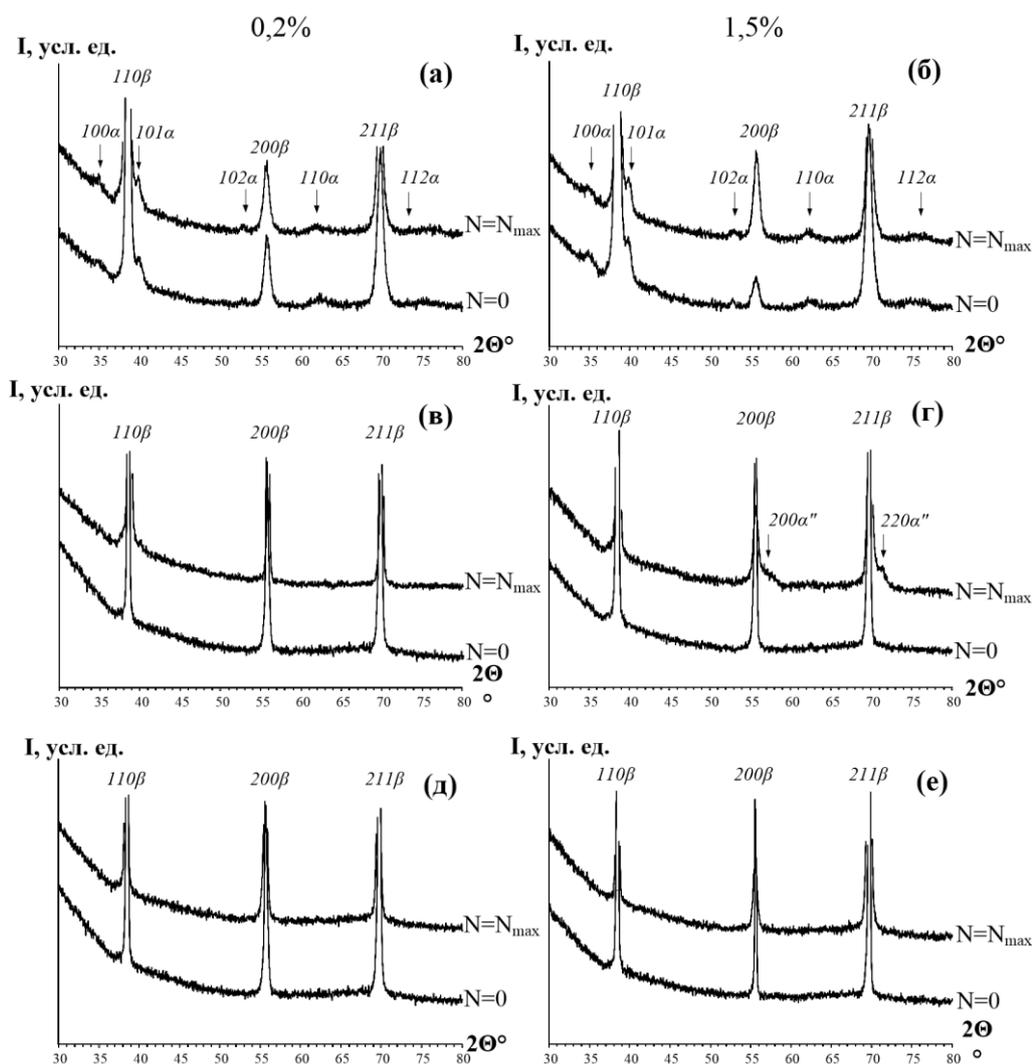


Рисунок 37 – Укрупненные фрагменты рентгенограмм сплава TNZ до ($N=0$) и после ($N=N_{max}$) механоциклирования до разрушения с $\varepsilon_c=0,2$ (а, в, д) и 1,5 % (б, г, е) после ПДО при 450 °C (а), 600 °C (б), 750 °C (в)

Значения ширины рентгеновских линий β -фазы в исходном состоянии перед усталостными механическими испытаниями и после разрушения образца в результате механоциклирования с различными степенями деформации ($\varepsilon_c=0,2$ и $1,5\%$) в цикле приведены на рисунке 38. После ПДО при $450\text{ }^\circ\text{C}$ рентгеновские линии β -фазы сильно уширены, что свидетельствует о высокой степени дефектности кристаллической решетки (рис. 38). Механоциклирование как при большой, так и при малой деформации в цикле не приводит к значительным изменениям ширины рентгеновских линий в этом структурном состоянии. В случаях, когда исходная дефектность кристаллической решетки значительно меньше (после ПДО при $600\text{ }^\circ\text{C}$ и $750\text{ }^\circ\text{C}$), механоциклирование в большей степени влияет на изменение рентгеновских линий β -фазы (рис. 38). Значения исходной ширины линий после ПДО по этим режимам существенно меньше, их уширение после механоциклирования значительное и более выраженное в случаях: (1) высокой температуры ПДО ($750\text{ }^\circ\text{C}$) и (2) высокой ε_c ($1,5\%$). Следует особо отметить, что после усталостных испытаний с малой ε_c ($0,2\%$), наблюдается небольшое увеличение ширины линий. Поскольку при этом накапливается небольшая остаточная деформация, причиной которой может быть как пластическая релаксация, так и стабилизация пластически деформированного мартенсита напряжений, условия механоциклирования при деформации $0,2\%$ уместно относить к области условно упругой деформации. В этом случае, время от времени локальные концентраторы напряжений превышают фазовый предел текучести, что означает возможность вовлечения в процесс деформации механизма сверхупругости. Ширина рентгеновских линий β -фазы увеличивается в наибольшей степени после механоциклирования с $\varepsilon_c=1,5\%$ (рис. 38б).

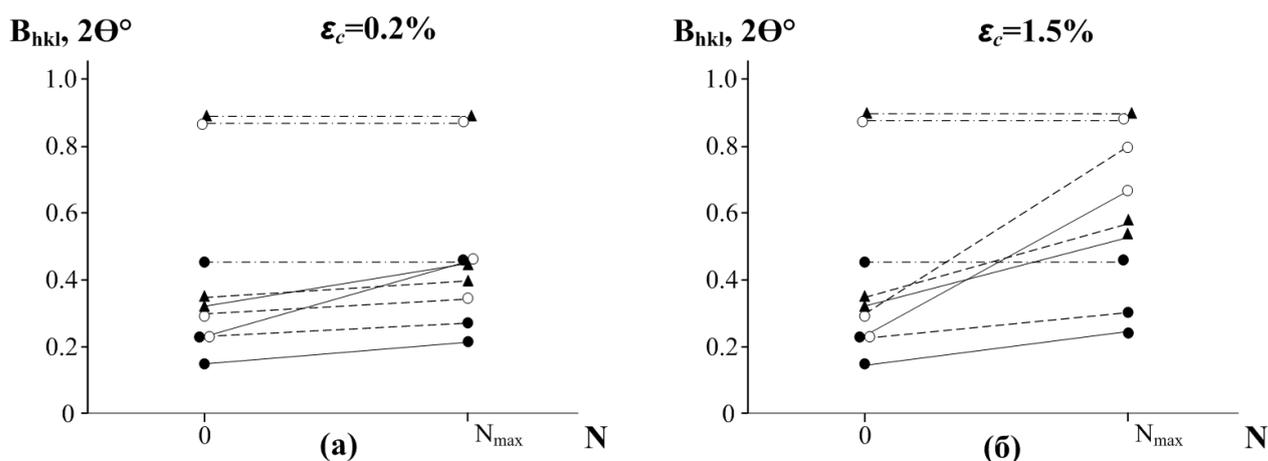


Рисунок 38 Изменение ширины рентгеновских линий (\bullet)- $\{110\}_\beta$, (\circ)- $\{200\}_\beta$, (\blacktriangle)- $\{211\}_\beta$ β -фазы сплава TNZ после ПДО при $450\text{ }^\circ\text{C}$, (-·-·-), $600\text{ }^\circ\text{C}$ (- - -), $750\text{ }^\circ\text{C}$ (—) после механоциклирования до разрушения с $\varepsilon_c=0,2\%$ (а) и $1,5\%$ (б)

Накопление остаточных ориентированных микронапряжений на поверхности образца согласуется с уменьшением периода решетки β -фазы измеренного по отражениям от плоскости прокатки (рис. 39). Уменьшение периода решетки β -фазы происходит в большей степени в случаях, когда исходное состояние структуры менее упрочненное (после ПДО при 600 °С, 750 °С). В случае наиболее упрочненного состояния (после ПДО при 450 °С) наблюдается менее значительное уменьшение периода решетки.

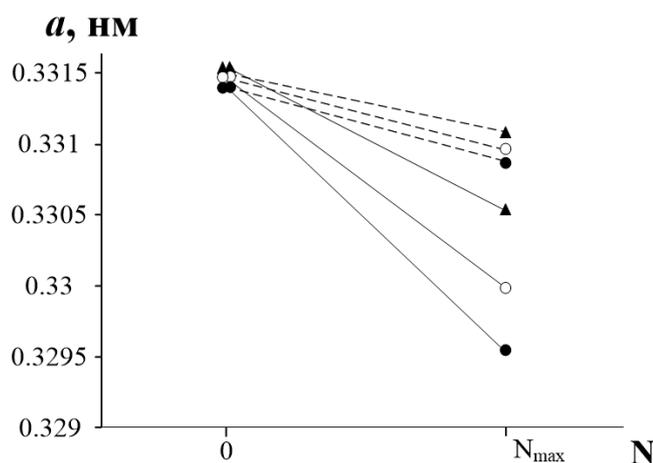


Рисунок 10 – Изменение периода решетки β -фазы сплава TNZ после механоциклирования до разрушения с $\epsilon_c=0,2$ % (- - -) и 1,5 % (—) в цикле после ПДО по разным режимам: 450 °С (●), 600 °С (○) 750 °С (▲)

Электронномикроскопические изображения структуры СПФ TNZ в исходном состоянии после ПДО при 750 °С, 30 мин, после механоциклирования с низкой ($\epsilon_c=0,4$ %) и высокой ($\epsilon_c=1$ %) деформацией в цикле представлены на рисунке 40. Очевидно, что механоциклирование до разрушения при низкой деформации в цикле не приводит к заметному увеличению плотности дислокаций (рис. 40б) в отличие от испытаний с высокой величиной деформации в цикле, когда плотность дислокации заметно возрастает (рис. 40в).

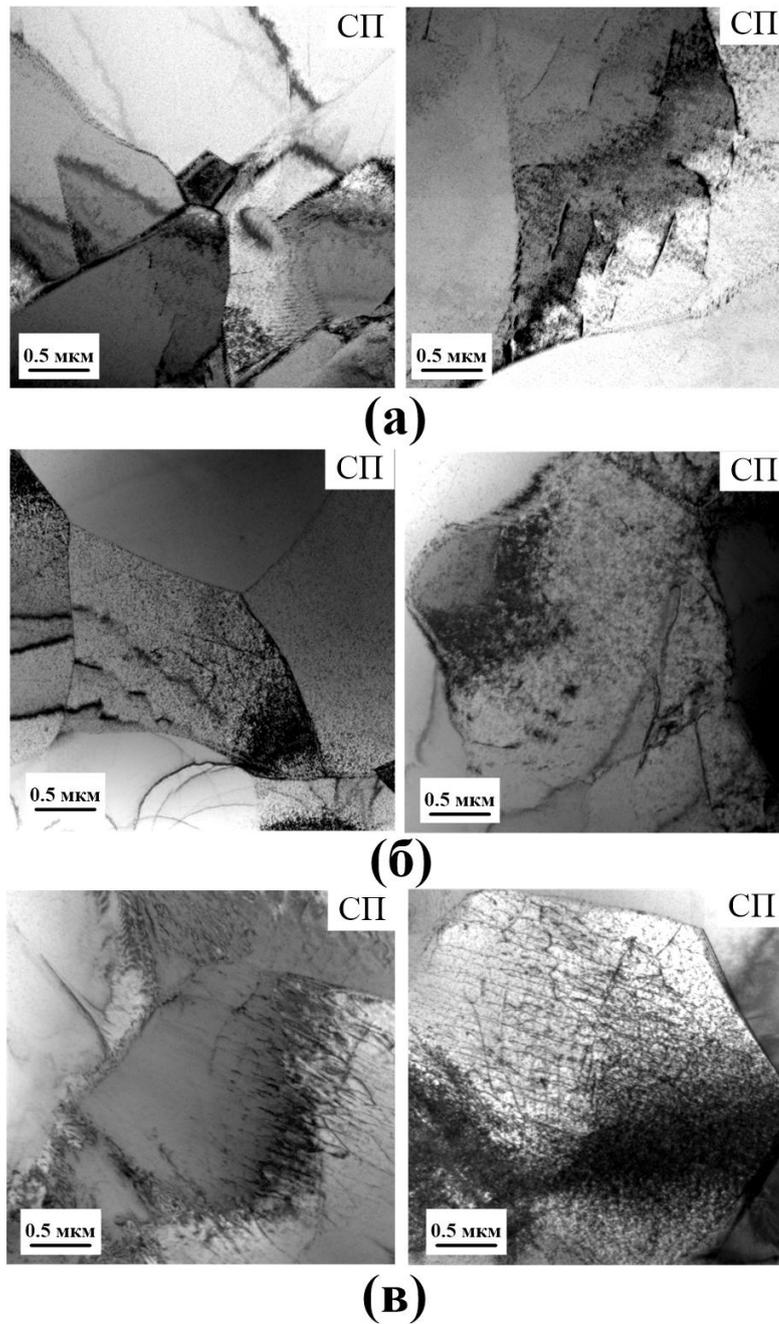


Рисунок 40 – Светлопольные изображения структуры сплава TNZ после ПДО при 750 °С в исходном состоянии (а) и после механоциклирования до разрушения $\varepsilon_c=0,4\%$ (б) и 1 % (в)

4.2 Усталостное поведение и механические характеристики

Статические испытания на растяжение до разрушения показали (рис. 41), что после ПДО при 450 °С сплав Ti-Nb-Zr находится в наиболее упрочненном состоянии ($\sigma_{max}=660$ МПа), в то же время проявляя наименьшую пластичность ($\delta=2,5\%$). Наибольшей пластичностью ($\delta=15\%$, при $\sigma_{max}=390$ МПа) отличается образец сплава после ПДО при

600 °С. Стоит особо отметить наименьшую величину модуля Юнга при этом режиме ТМО ($E=40$ ГПа против 54 и 48 ГПа после ПДО при 450 и 750 °С соответственно).

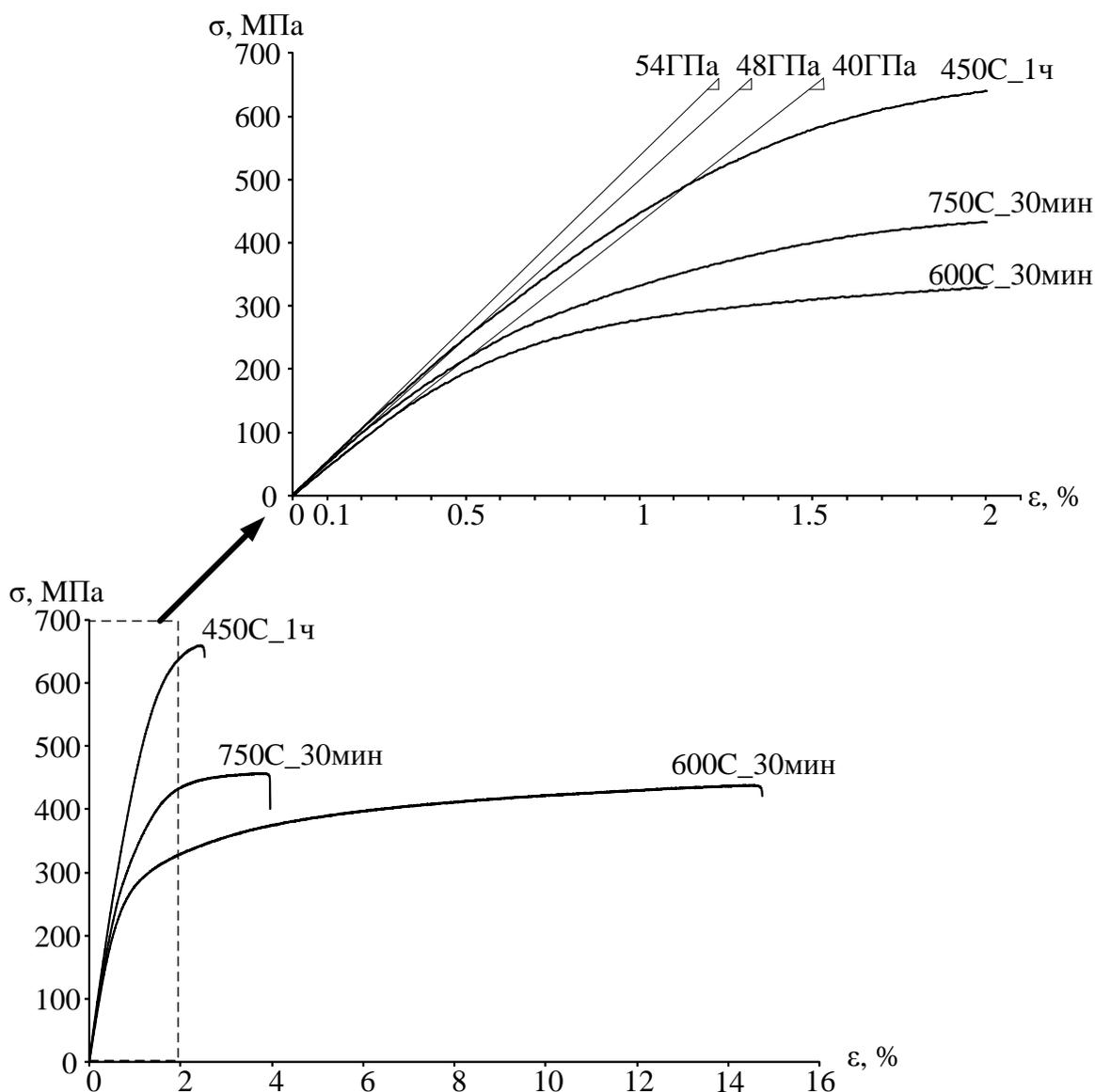


Рисунок 41 – Диаграммы деформации растяжением до разрушения сплава TNZ после ПДО по разным режимам

Основным результатом усталостных испытаний является долговечность, определяемая числом циклов приведших до разрушения N_{max} . N_{max} увеличивается с уменьшением степени деформации в цикле (рис. 42). При минимальной деформации в цикле ($\epsilon_c=0,2\%$) сплав TNZ после ПДО при 450 °С демонстрирует наилучшее усталостное поведение ($N_{max}>1\times 10^6$). В случае ПДО при 600 °С N_{max} меньше ($\sim 6\times 10^5$). Однако при увеличении ϵ_c до 0,3% N_{max} у обеих обработок одинаковы. При $\epsilon_c>0,3\%$ наибольшая усталостная долговечность наблюдается после ПДО при 600 °. Причем чем больше ϵ_c тем больше преимущество ПДО при 600 °С по N_{max} : при $\epsilon_c=1,5\%$ на порядок (рис. 42). Это естественно объясняется тем, что с

повышением вклада в процесс деформации механизма сверхупругости при увеличении ε_c , все большее преимущество получает структурное состояние после ПДО при 600 °С. После ПДО при 750 °С наблюдается наименьшая усталостная долговечность при всех ε_c (рис. 42).

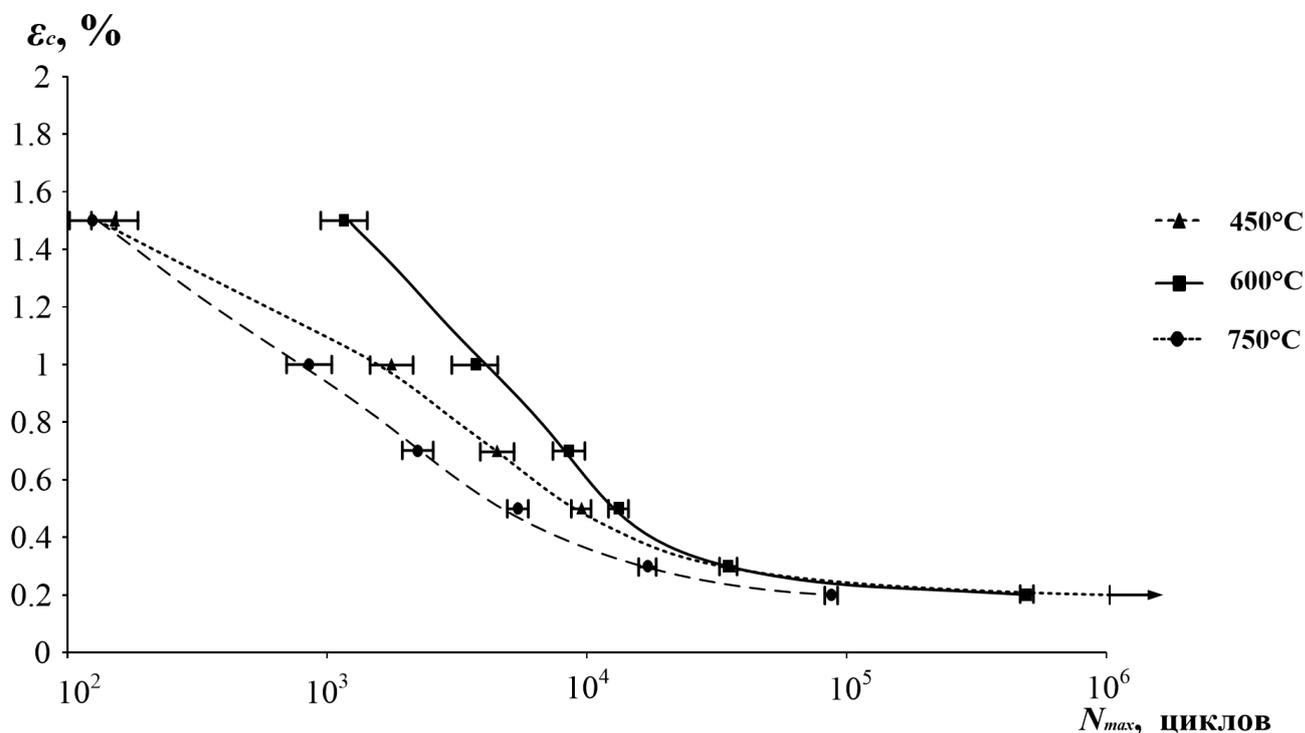


Рисунок 42 – Сравнение числа циклов до разрушения сплава TNZ после ПДО по разным режимам при разных значениях деформации в цикле

На рисунке 43 представлены наборы диаграммы деформации-разгрузки, полученных на механоциклировании при различных значениях ε_c . Если судить по виду диаграмм, механоциклирование с $\varepsilon_c=0,2-0,3$ % после ПДО по всем выбранным режимам проходит в упругой области деформации. Однако минимальное накопление остаточной деформации, к тому же коррелирующее с ростом ширины рентгеновских линий, при этом все же происходит (рис. 43а, в, д). Т.е. это область условно упругой деформации. При увеличении ε_c наблюдается переход в область СУ деформации области. Это достаточно хорошо видно по появлению механического гистерезиса, который служит индикатором эффекта сверхупругости. Механический гистерезис начинает проявляться в достаточной степени в ходе механоциклирования с $\varepsilon_c=0,5$ % после ПДО при 750 °С (рис. 44а), 0,7 % после ПДО при 600 °С (рис. 44б) и 1,5 % после ПДО при 450 °С (рис. 44в).

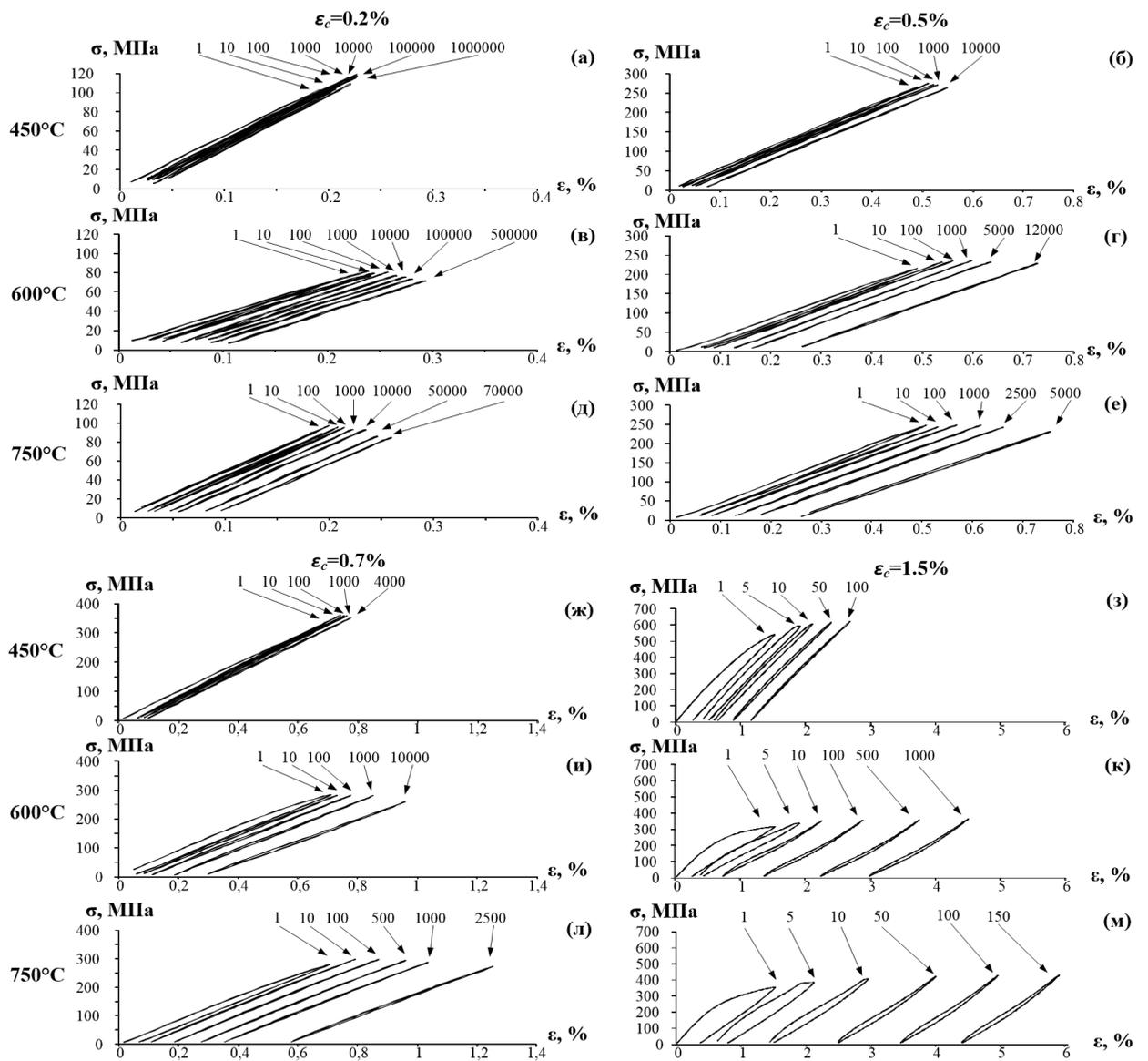


Рисунок 43 – Диаграммы деформации-разгрузки образцов из сплава TNZ полученные в результате механоциклирования с $\epsilon_c=0,2\%$ (а, в, д), $0,5\%$ (б, г, е), $0,7\%$ (ж, н, л), $1,5\%$ (з, к, м) после ПДО при температурах $450\text{ }^\circ\text{C}$ (а, б, ж, з), $600\text{ }^\circ\text{C}$ (в, г, и, к) и $750\text{ }^\circ\text{C}$ (д, е, л, м). Числа и стрелки над графиками обозначают количество циклов, соответствующее данной диаграмме деформации-разгрузки

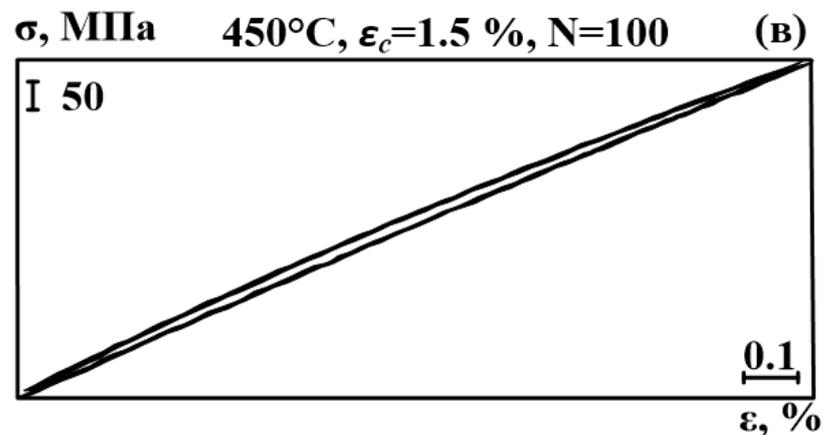
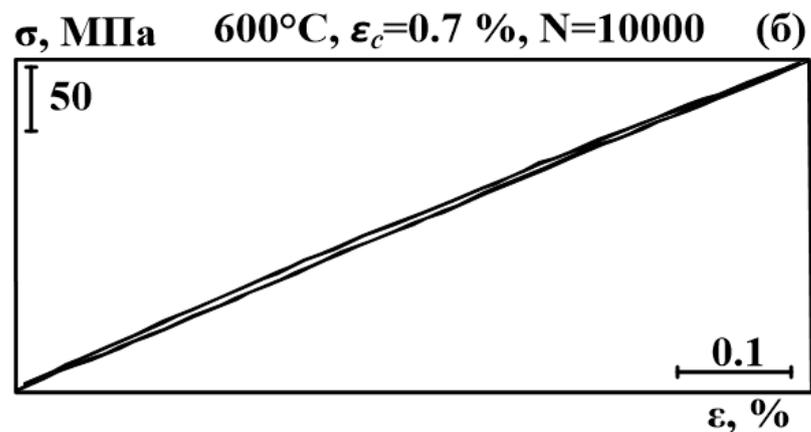
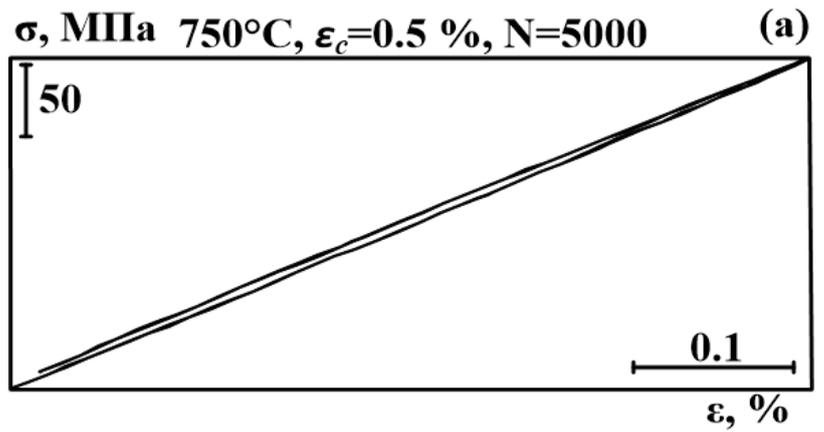


Рисунок 44 – Циклы диаграмм деформации-разгрузки: 5000-й с $\varepsilon_c=0,5$ % после ПДО при 750 °С (а), 10000-й с $\varepsilon_c=0,7$ % после ПДО при 600 °С (б) и 100-й с $\varepsilon_c=1,5$ % после ПДО при 450 °С (в).

Величина модуля Юнга, как показано на рисунке 45а, б стабильна на исходном уровне в ходе механоциклирования с минимальной ε_c (0,2-0,3 %). Испытания после ПДО при 600 и 750 °С с $\varepsilon_c=0,5$ % сопровождаются небольшим (~5 ГПа) уменьшением модуля Юнга (рис. 45в). Механоциклирование при повышенных (0,7-1,5 %) деформациях в цикле приводит к значительному уменьшению величины модуля Юнга, в случае ПДО при 600 °С с

40 до <30 ГПа (рис. 45д, е). Такое уменьшение модуля Юнга характерно для функциональных механических испытаний (рис. 34а, б), когда в более полной мере реализуется механизм СУ деформации в ходе механоциклирования. Уменьшение модуля Юнга после ПДО при 450 °С наблюдается только в случае циклирования с $\varepsilon_c=1,5\%$ (рис. 45е), что обусловлено весьма высоким фазовым пределе текучести в этом наиболее упрочненном состоянии.

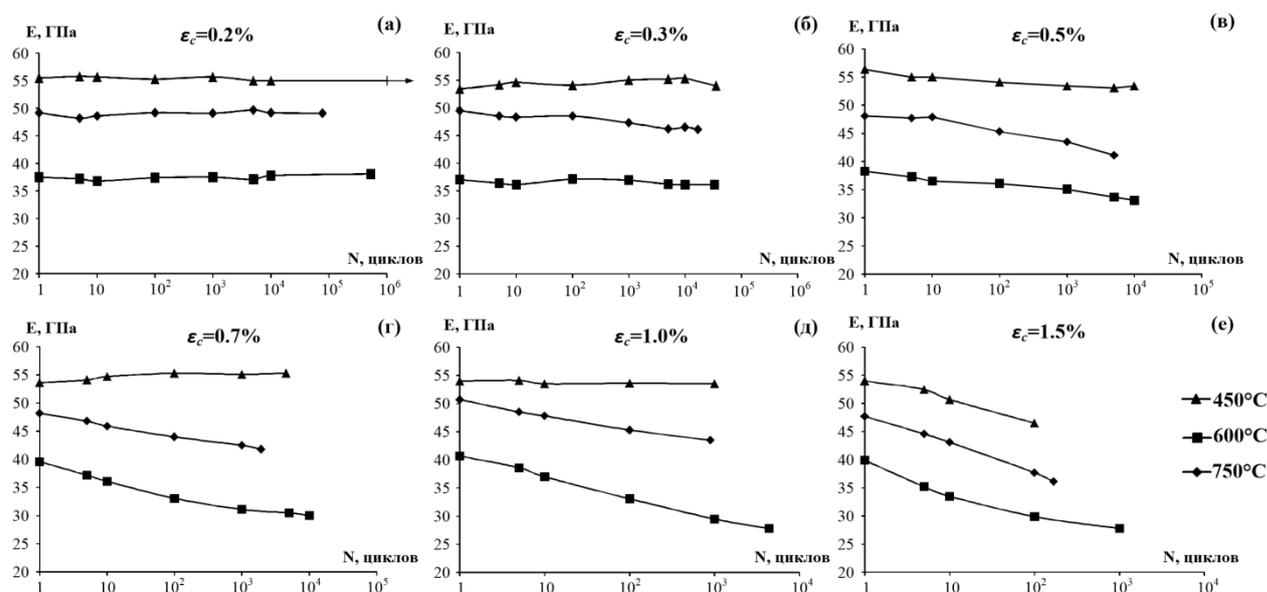


Рисунок 45 – Изменение модуля Юнга сплава TNZ после ПДО по разным режимам при усталостных механоциклических испытаниях с $\varepsilon_c=0,2\%$ (а), $0,3\%$ (б), $0,5\%$ (в), $0,7\%$ (г), $1,0\%$ (д), $1,5\%$ (е).

Таким образом, формирование при ТМО СПФ Ti-Nb-Zr полигонизованной (наносубзеренной) дислокационной субструктуры β -фазы обеспечивает наиболее благоприятное сочетание биомеханической совместимости материала (по модулю Юнга и совершенству СУ поведения) с его долговечностью в реальных условиях функционирования импланта, которые не ограничиваются деформацией в условно упругой области.

5 Исследование характеристик поверхности СПФ Ti-Nb-(Zr, Ta), сформированной в результате ТМО по разным режимам

Как было сказано выше, весьма важной задачей изучения материалов для имплантов является исследование характеристик их поверхностного слоя, который непосредственно взаимодействует с тканями и жидкостями человеческого тела. В этой связи было проведено комплексное исследование поверхности сплавов TNZ и TNT, сформированной в результате ТМО по разным режимам, по сравнению с поверхностью контрольных материалов СПФ TN и технически чистого титана, которые широко используются в практической имплантологии.

5.1 Определение толщины поверхностного слоя методом сферического шлифа

Оксидный слой, образовавшийся на поверхности исследуемых сплавов в результате ПДО по разным режимам, различный по цвету в зависимости от $T_{\text{ПДО}}$. Она однородна и имеет яркий окрас (желто-золотой, сине-фиолетовый, зелено-красный) в интервале температур 500-800 °С (рис. 46). При 900 °С поверхность имеет серо-коричневый цвет и выглядит неоднородной. Кроме того, судя по микроскопическим изображениям лунок, полученных методом сферического шлифа, (рис. 46) оксидный слой, образовавшийся при температуре 900 °С, значительно толще. Результаты расчета толщины покрытия в зависимости от $T_{\text{ПДО}}$ и времени выдержки при $T_{\text{ПДО}}=600$ °С представлены на рисунке 47.

В интервале температур ПДО от 500 °С до 800 °С происходит монотонное увеличение толщины (h) оксидного слоя от ~1 мкм до ~2 мкм, причем при низких температурах (500-600 °С) толщина слоя на сплаве TNZ систематически больше (рис. 47а). После 900 °С оксидный слой резко (в несколько раз) утолщается, поверхность приобретает серо-коричневый цвет, а слой становится неоднородным и рыхлым снаружи. В ходе ПДО при 600 °С с увеличением времени выдержки от 10 до 60 мин наблюдается нарастание толщины оксидного слоя, которое с учетом погрешности измерения можно считать незначительным (рис. 47б).

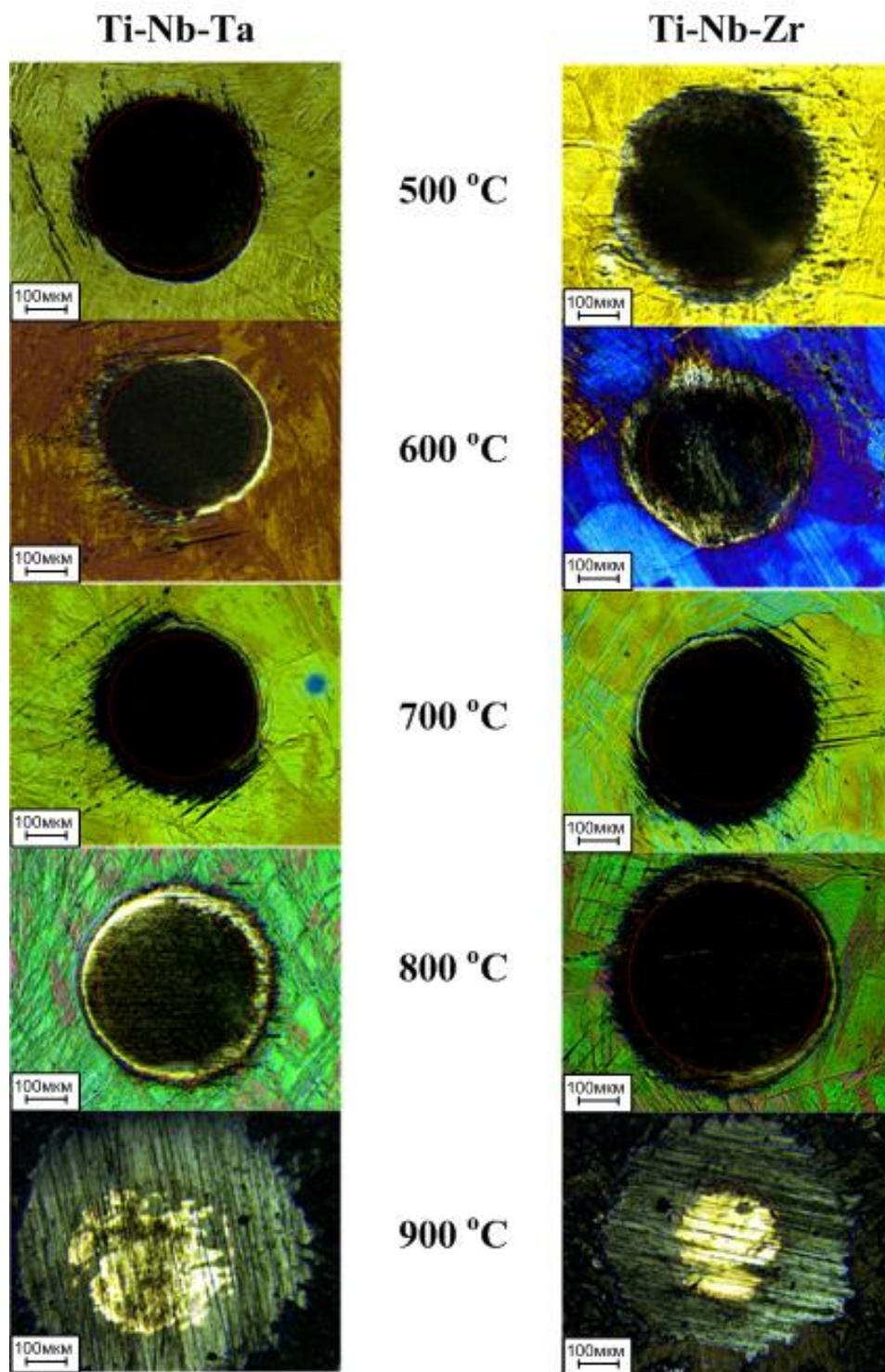


Рисунок 46 – Микроскопические изображения лунок, полученных методом сферического шлифа, на поверхности образцов из сплавов TNT и TNZ подвергнутых ПДО по разным режимам в течении 1 ч

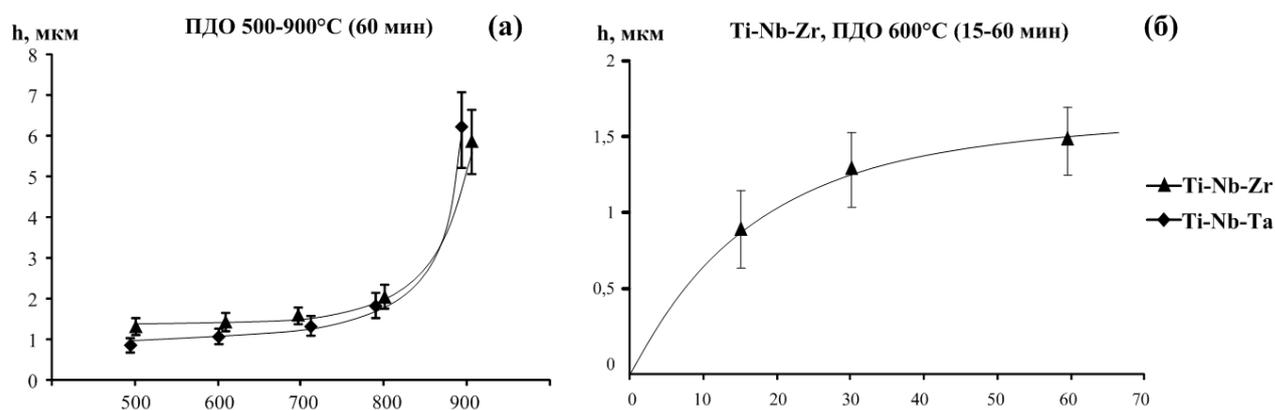


Рисунок 47 – Изменение толщины покрытия на поверхности сплавов TNT (а) и TNZ (а, б) в зависимости от температуры (а) и времени (б) ПДО

Микроскопические изображения лунок, полученных методом сферического шлифа, на поверхности сплавов TNT, TNZ, TN и технически чистого титана подвергнутых термомеханической обработке по оптимальным режимам представлены на рисунке 48. Оксидный слой синего цвета, сформировавшийся на поверхности СПФ TN и технически чистого титана плотный и однородный.

Толщина оксидных слоев, сформированных в результате ТМО по оптимальным режимам, приведена на рисунке 49. Минимальное значение толщины окисла ($h \approx 0,5$ мкм) наблюдается на поверхности технически чистого титана, максимальное – на поверхности сплава TNZ ($h \approx 1,2$ мкм). Оксидный слой на поверхности СПФ TNT и TN обладает примерно одинаковой толщиной ($h \approx 0,8$ мкм).

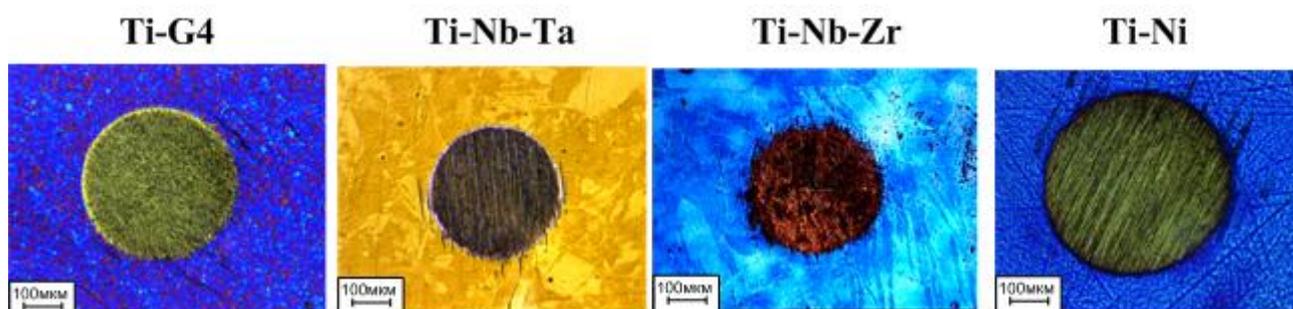


Рисунок 48 – Микроскопические изображения лунок полученных методом сферического шлифа на поверхности сплавов TNT, TNZ, TN и технически чистого титана подвергнутых термомеханической обработке по оптимальным режимам

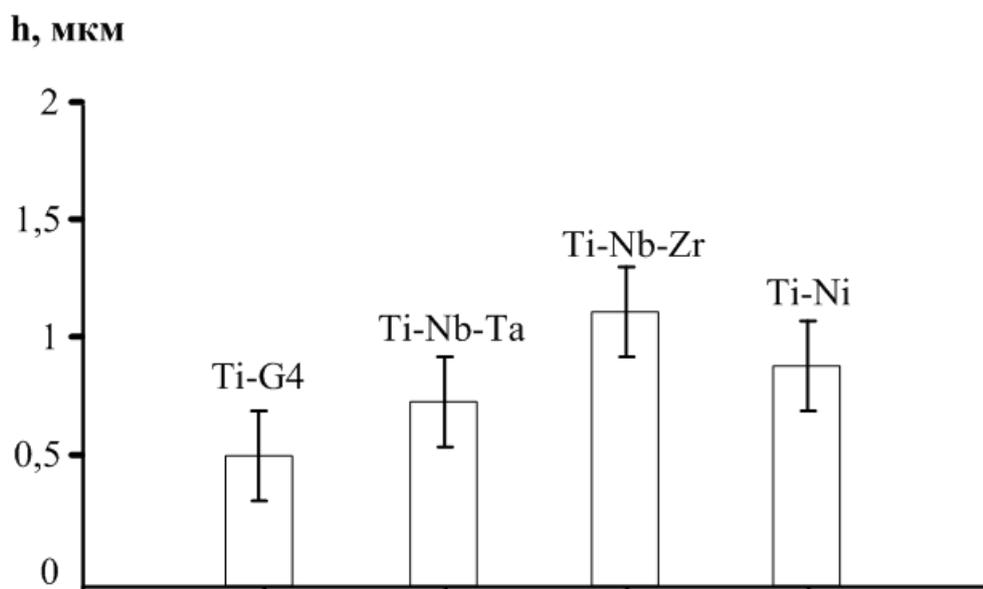


Рисунок 49 – Толщина оксидных слоев на поверхности СПФ TNT, TNZ, TN и технически чистого титана подвергнутых термомеханической обработке по оптимальным режимам

5.2 Фазовый и химический состав поверхностных слоев

5.2.1 Исследование поверхности методом рентгеноструктурного анализа

В результате рентгеноструктурного исследования исследуемых сплавов после ПДО в двух состояниях поверхности: с оксидным слоем и после его удаления получены рентгеновские дифрактограммы, которые представлены на рисунках 50-55.

Перед термической обработкой, как и после ПДО при температурах 500-800 °С основной фазой в составе СПФ TNZ является β -фаза (рис. 50). В исходном состоянии (до ПДО) также присутствует небольшое количество ω -фазы. ПДО по режимам 500 °С, 1 ч и 600 °С, 30 мин приводит к появлению на рентгенограмме рефлексов α -фазы, а также слабых линий диоксида титана TiO_2 в модификациях рутила и анатаза. Кроме того, в случае TNZ наблюдали дополнительные линии, которые исчезли после удаления оксидного слоя. Возможно, они принадлежат ZrO_2 или другой фазе внедрения на основе Zr. С повышением $T_{пдо}$ 500→800 °С линии рутила и анатаза усиливаются, причем линии рутила усиливаются гораздо быстрее, их положение остается неизменным, в отличие от линий α -фазы, центры тяжести которых смещаются в сторону малых углов 2θ . ПДО при 900 °С приводит к существенному изменению рентгеновской дифрактограммы: резкое уменьшение интенсивности линий α - и β -фаз, значительное усиление линий рутила, отсутствие линий

анатаза и появление большого числа новых линий, которые могут принадлежать другим фазам внедрения.

На поверхности СПФ TNZ с удаленным оксидным слоем определили отсутствие линий оксидов и α -фазы после ПДО при 700-900 °С, т.е. на рентгенограммах присутствуют только линии β -фазы (рис. 51). После ПДО при 500-600 °С на рентгеновских дифрактограммах кроме линий β -фазы также присутствуют слабые линии α -фазы, которые не принадлежат поверхностному слою, сформированному в результате ТМО.

Перед ПДО в сплаве TNT кроме линий основной β -фазы присутствуют также линии α'' -мартенсита деформации (рис. 52). При повышении температур ПДО от 500 °С до 900 °С наблюдается схожая с сплавом TNZ картина: увеличение интенсивности линий рутила и анатаза, незначительное увеличение интенсивностей и смещение линий α -фазы в сторону меньших углов θ . После ПДО при 900 °С, также как и в случае сплава TNZ, наблюдается появление ряда новых линий. После удаления оксидного слоя при всех температурах ПДО на рентгенограмме присутствуют только линии двух фаз: основной β -фазы и дополнительной α'' -мартенсита охлаждения (рис. 53).

После ПДО при 430 °С на рентгеновской дифрактограмме, полученной с поверхности СПФ TN помимо линий основной β -фазы присутствуют также линии рутила (рис. 54а), которые исчезают после удаления оксидного слоя (рис. 54б). Аналогичную, в отношении фазового состава оксидного слоя, картину наблюдали на поверхности технически чистого титана: наличие линий рутила после ПДО при 600 °С, 30 мин (рис. 55а) и их отсутствие после снятия оксидного слоя (рис. 55б)

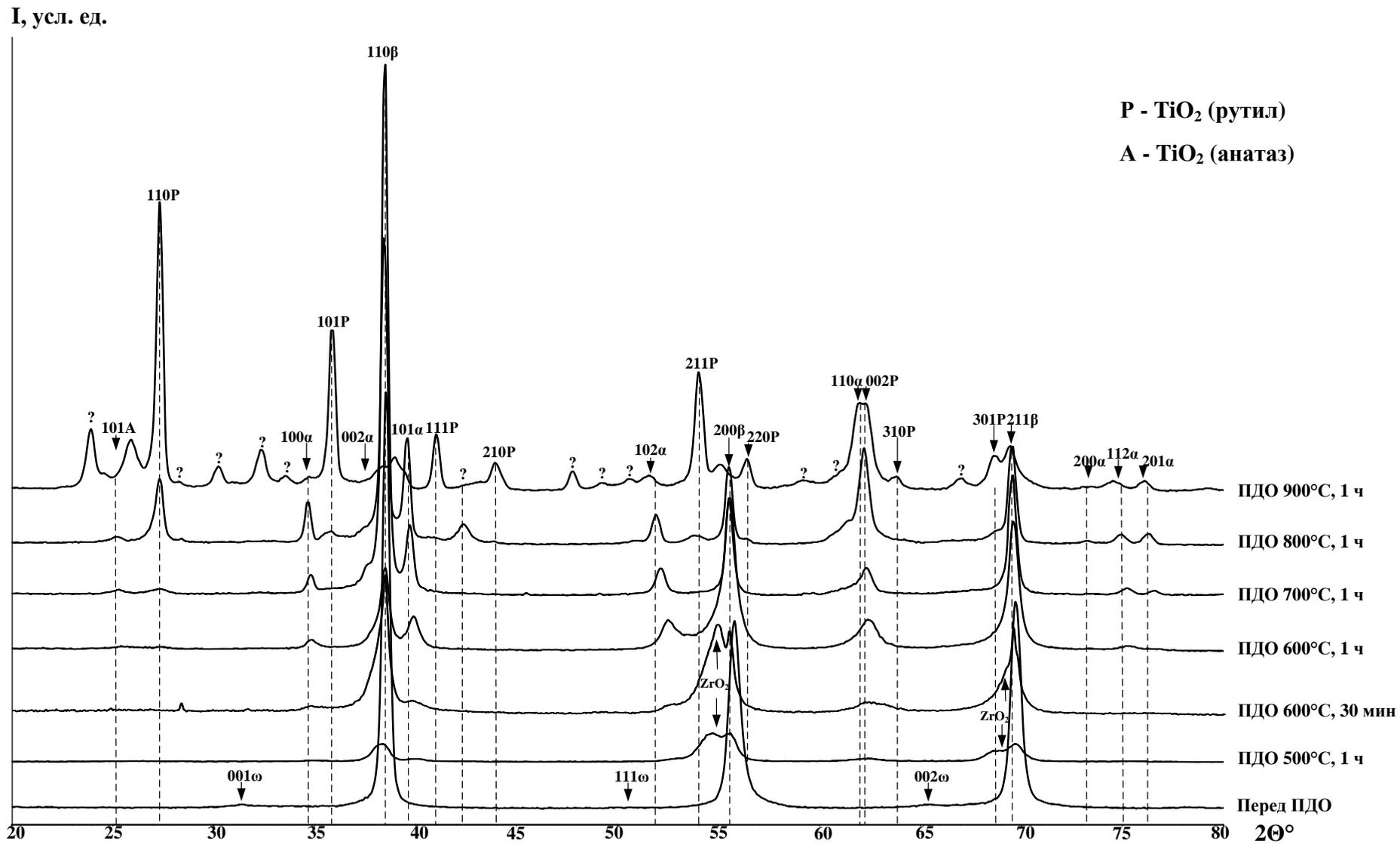


Рисунок 50 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности сплава TNZ после ПДО по разным режимам

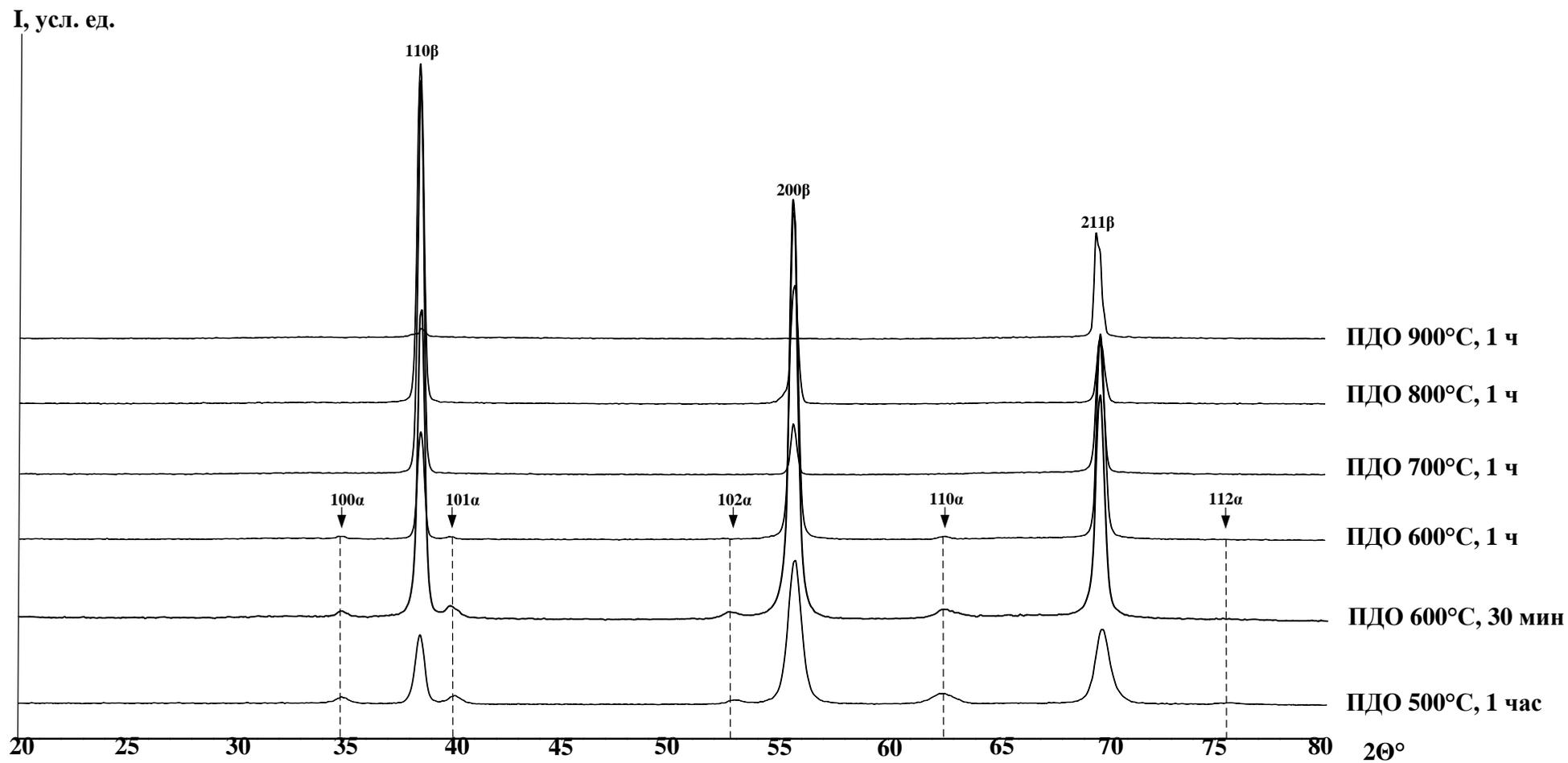


Рисунок 51 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности сплава TNZ после ПДО по разным режимам после снятия окисла механической полировкой и химическим травлением

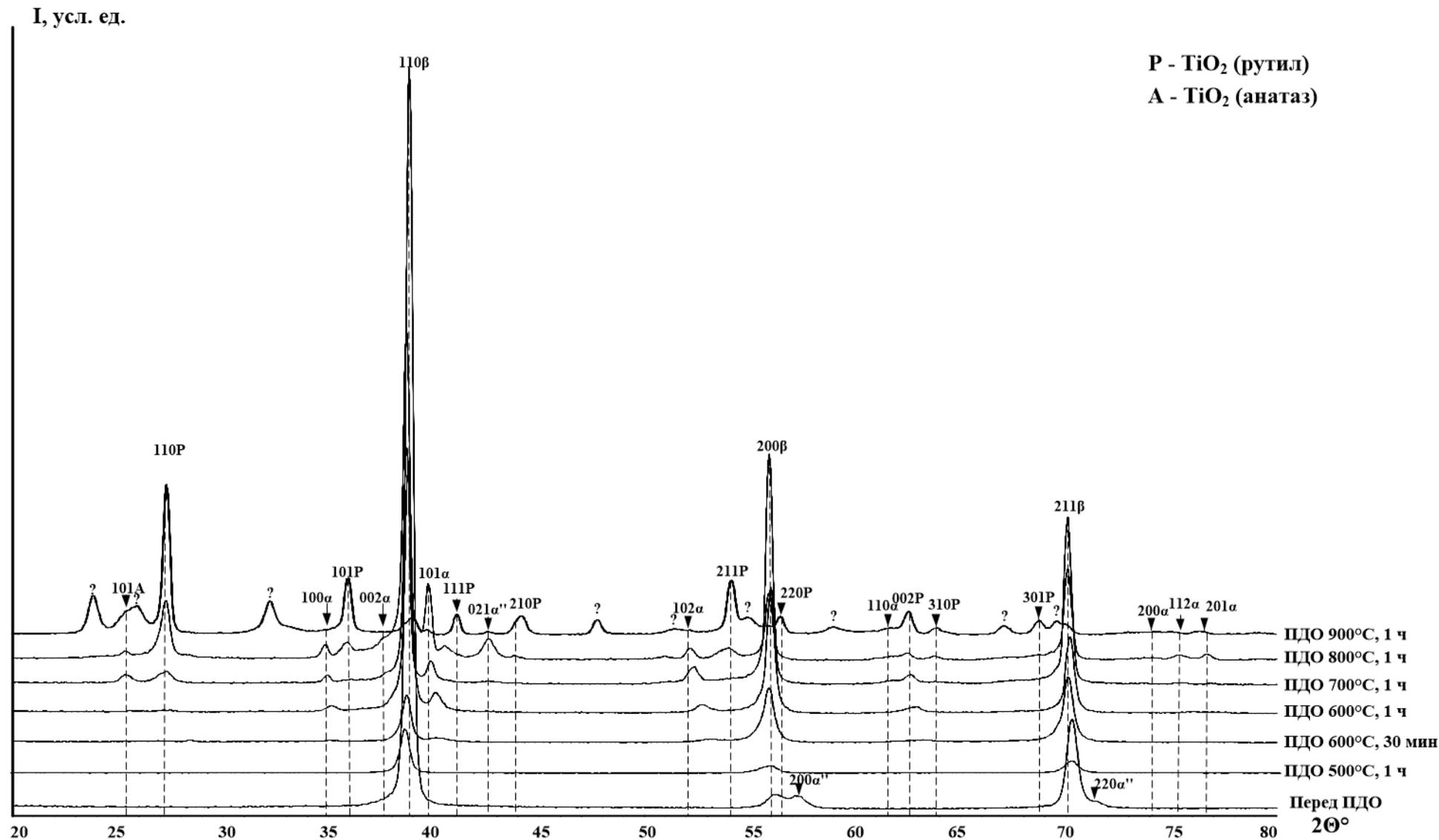


Рисунок 52 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности сплава TNT после ПДО по разным режимам

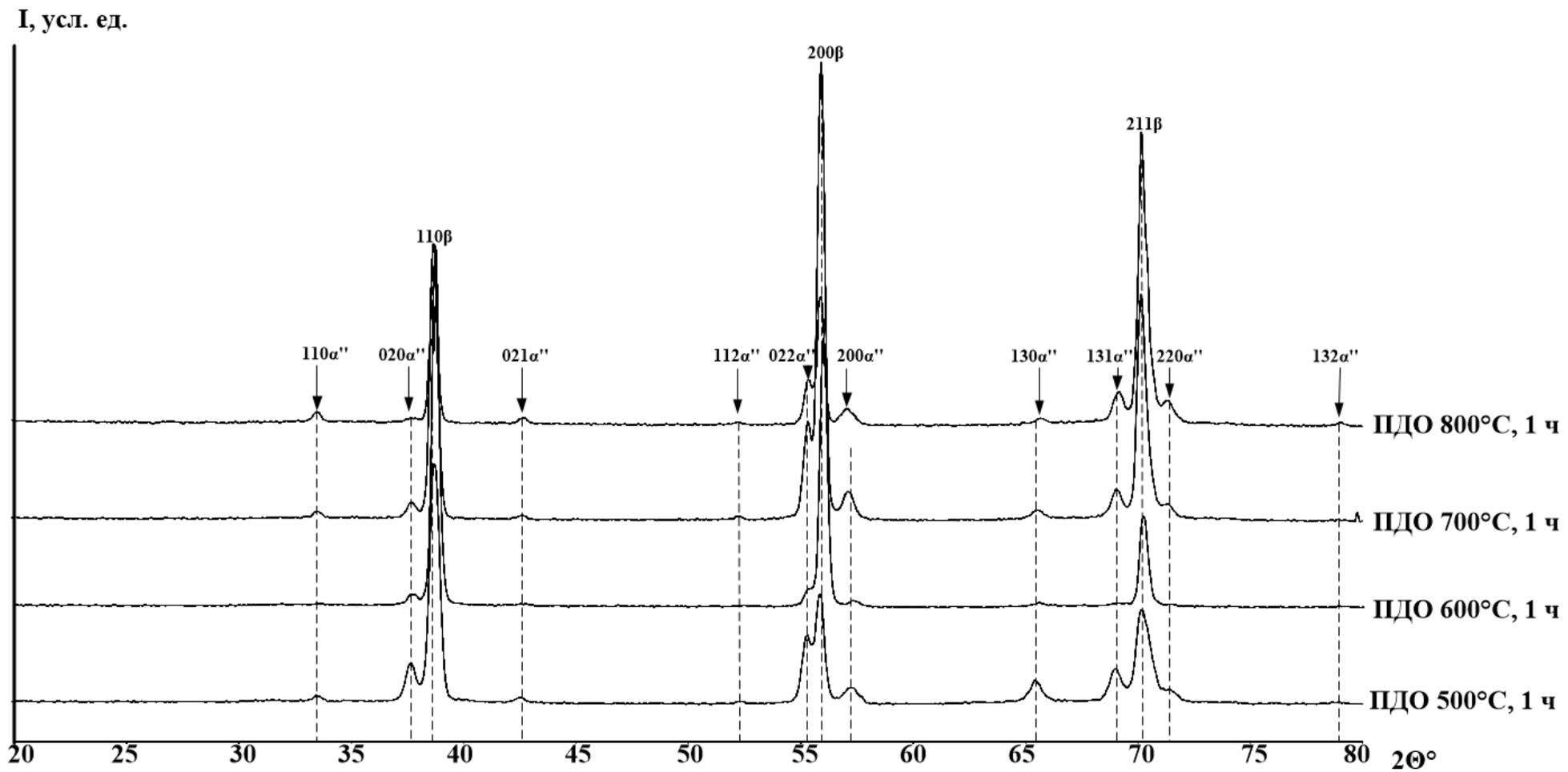


Рисунок 53 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности сплава TNT после ПДО по разным режимам после снятия окисла механической полировкой и химическим травлением

I, усл. ед.

P - TiO₂ (рутил)

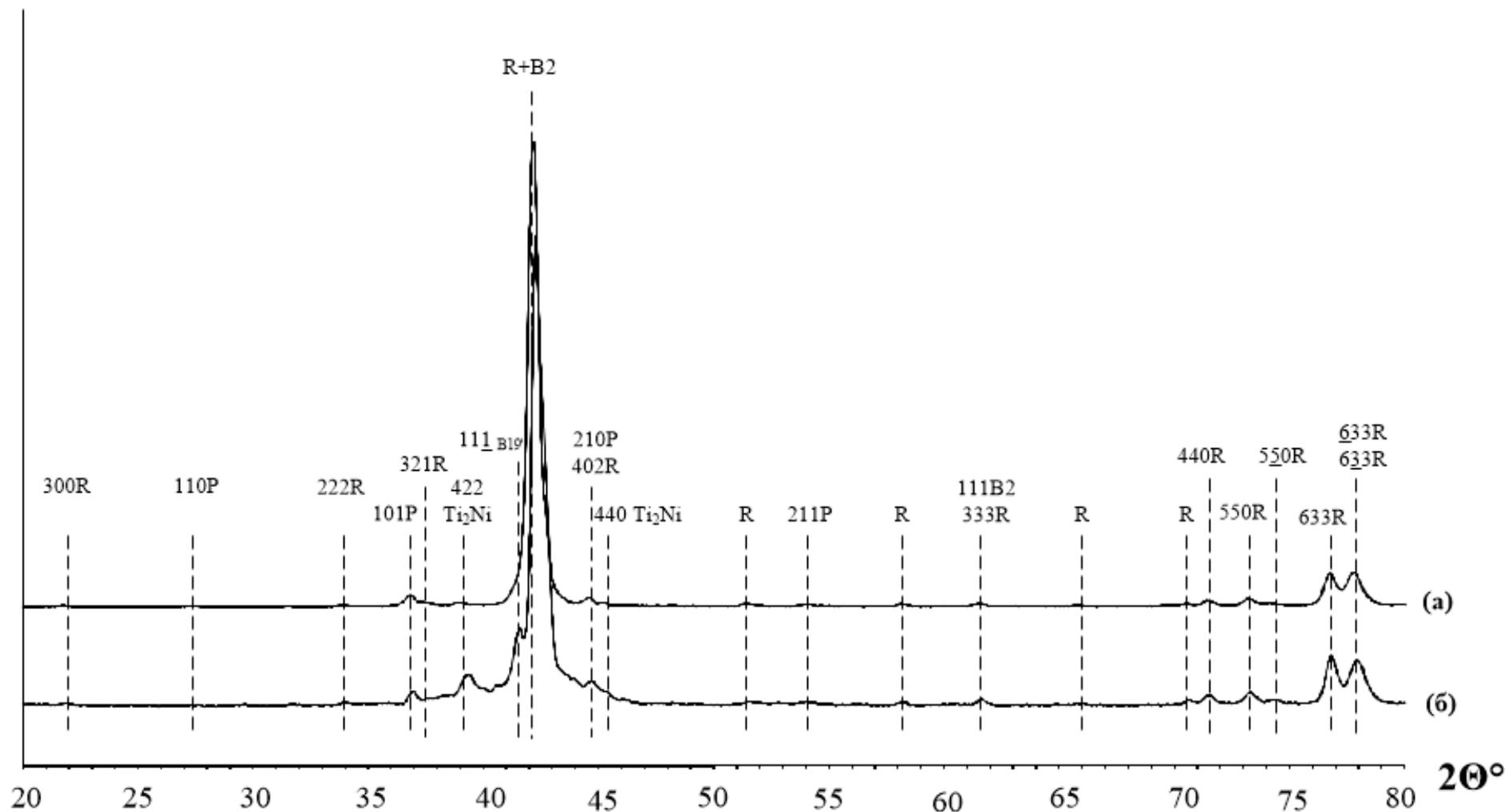


Рисунок 54 – Рентгеновские диффрактограммы поверхности сплава TN после ПДО по разным режимам до (а) после снятия окисла (б) механической полировкой и химическим травлением

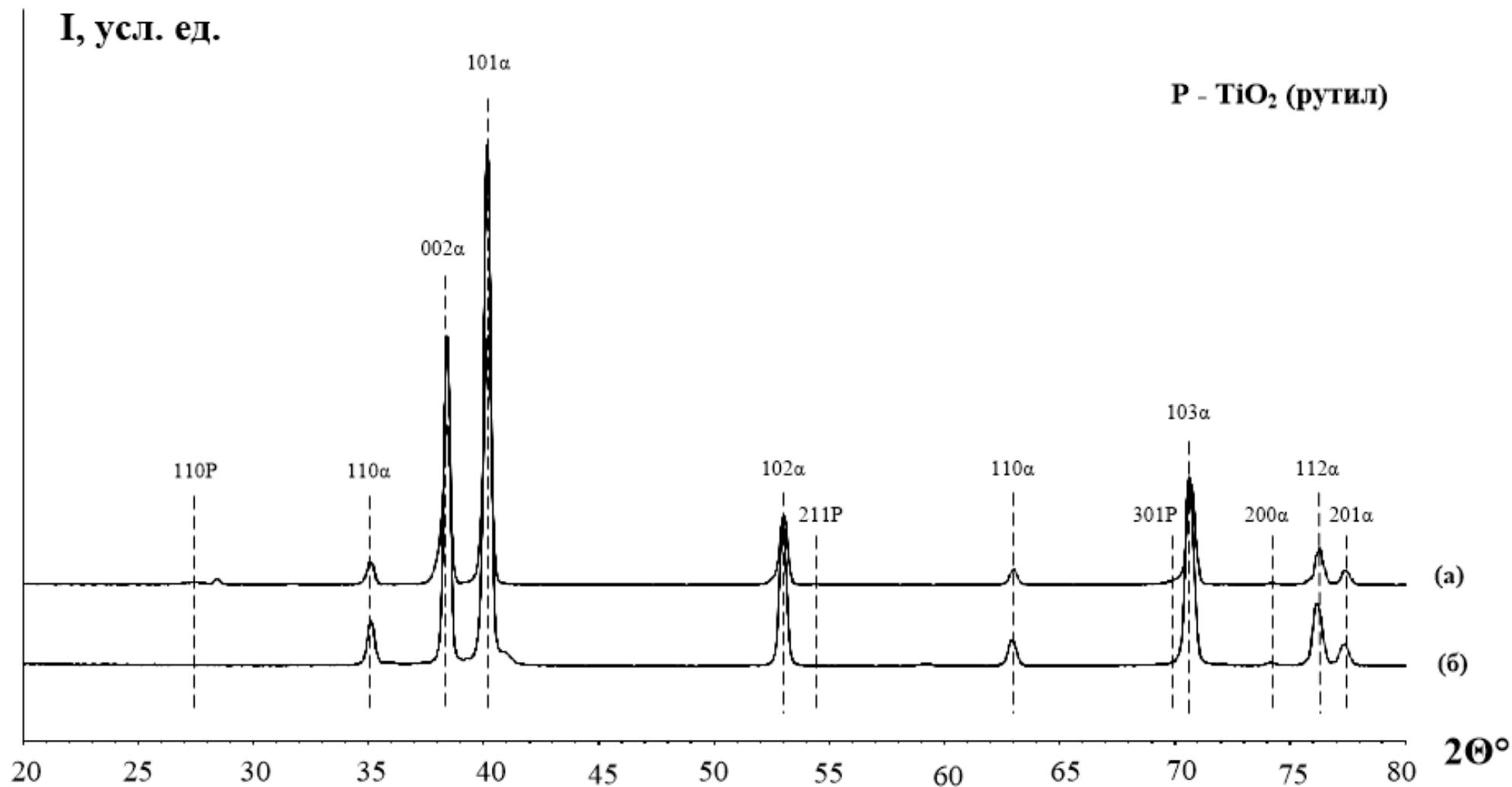


Рисунок 55 – Рентгеновские дифрактограммы поверхности технически чистого титана после ПДО по разным режимам до (а) после снятия окисла (б) механической полировкой и химическим травлением

5.2.2 Исследование поверхности методом сканирующей электронной микроскопии

Судя по изображению участка поверхности СПФ TNZ (рис. 56), в состав поверхностного слоя, сформированного методом ТМО, входит два подслоя: оксидный и переходный от металлической основы к оксиду. Опираясь на данные измерения толщины окисленного поверхностного слоя и фазового рентгеноструктурного анализа приповерхностных слоев можно предположить, что переходный слой является твердым раствором кислорода в α -титане. В этом случае толщина оксидного слоя близка к измеренной методом сферического шлифа, а рефлексы α -фазы идентифицированные на экспериментальных дифрактограммах, могут быть результатом поверхностного фазового превращения $\beta \rightarrow \alpha$ и стабилизации α -фазы при растворении кислорода в твердом растворе на основе титана в ходе ПДО.

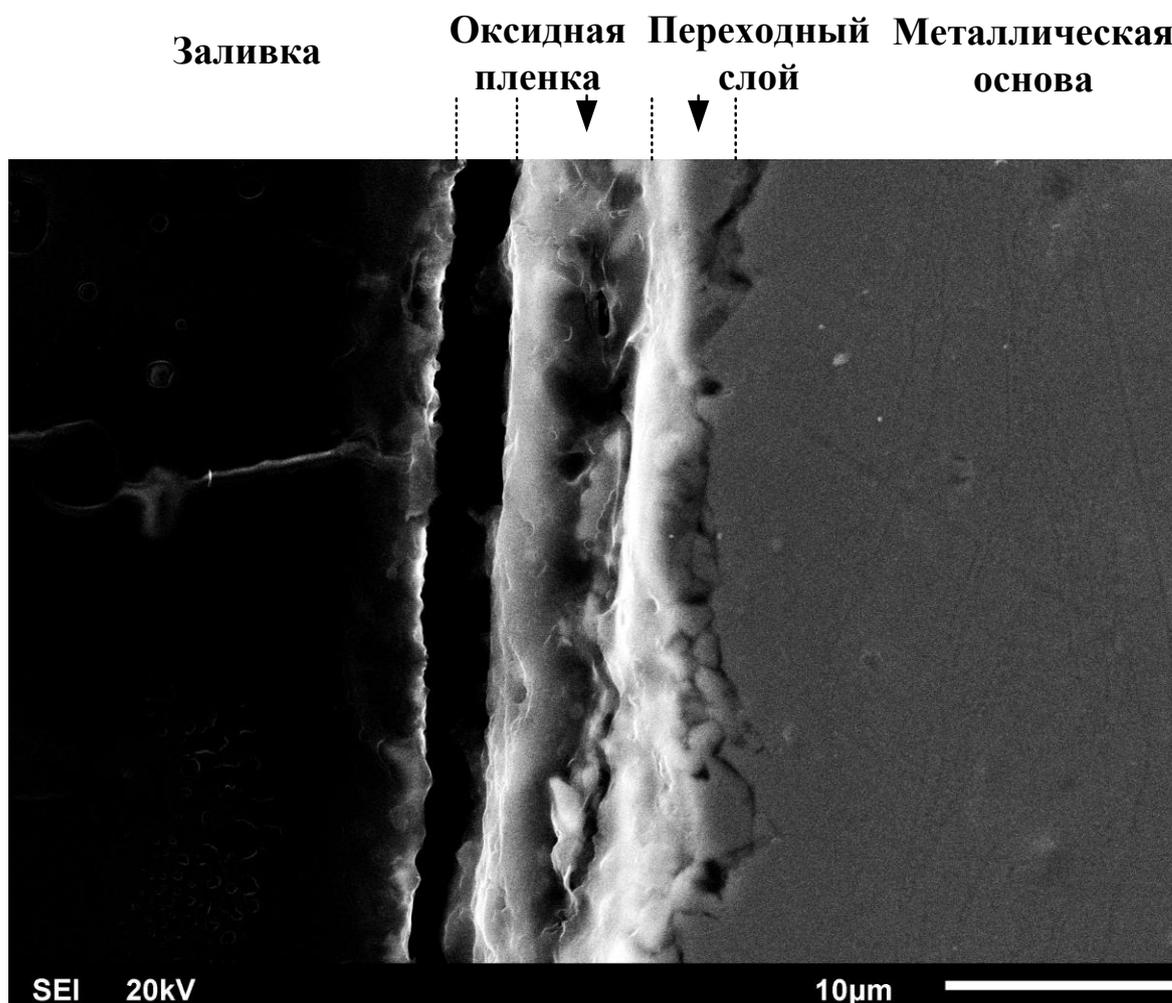
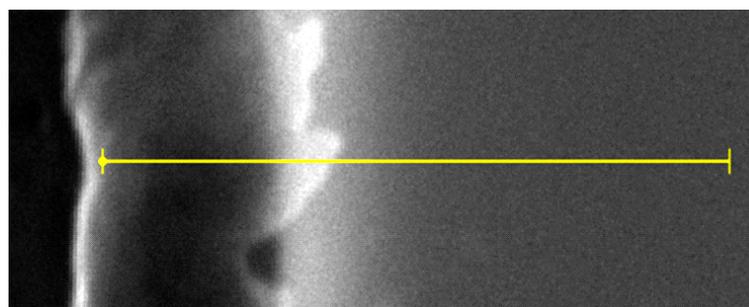


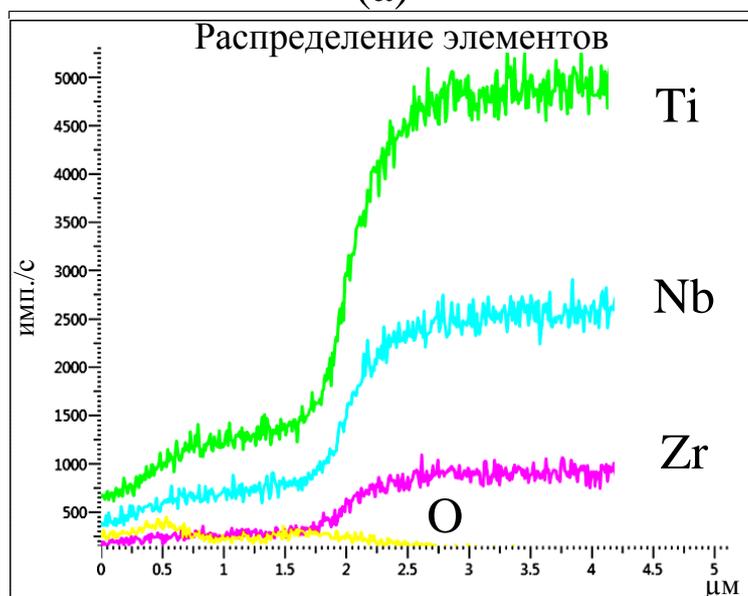
Рисунок 56 – Изображение участка поверхностного слоя сплава TNZ (ПДО при 600°C, 1ч) полученный на СЭМ методом вторично-отраженных электронов

Для определения профиля распределения элементов перпендикулярно поверхности образца, было выбрано несколько участков поверхностного слоя и построены линии, по которым проводили анализ. Наиболее характерный профиль распределения химических элементов представлен на рисунке 57. Справа на рисунке располагается металлическая основа, слева – поверхностный слой образца.

Из полученных кривых распределения элементов видно (рис. 57б), что в поверхностном слое присутствуют все компоненты сплава (Ti, Nb, Zr). При движении вправо вдоль линии (на глубину более 2 мкм) наблюдается резкое уменьшение интенсивности кислорода, что свидетельствует о снижении его концентрации. Поверхностный слой насыщен кислородом в значительно большей степени, чем внутренний массив металла – это говорит о существовании на поверхности оксидного слоя.



(а)



(б)

Рисунок 57 – Определение химического состава поверхности сплава TNZ (ПДО при 600 °С, 30 мин): анализируемый участок с линией анализа (а) и кривые распределения элементов вдоль линии анализа (б)

5.3 Физико-механические характеристики поверхности

5.3.1 Испытания поверхности методом измерительного царапания

На рисунке 58 показано типичное микроскопическое наблюдение царапины и изменение показателей датчиков СТ, КТ, ГП и АЭ, получаемых в ходе скольжения индентора по поверхности образца. Во всех испытанных образцах процесс разрушения протекает по схожему механизму: сначала образуются трещины, затем наблюдается локальное истирание покрытия и, при достижении критической нагрузки, происходит полное его истирание. Таким образом, процесс разрушения был разделен на три события:

Событие 1 – Нагрузка, при которой появляются трещины на дне царапины;

Событие 2 – Нагрузка, при которой наблюдается локальное истирание покрытия;

Событие 3 – Критическая нагрузка (полное истирание покрытия), которую далее использовали в качестве основной величины, характеризующей когезионную прочность поверхностного слоя.

Результаты измерения критической нагрузки представлены в таблице 10,

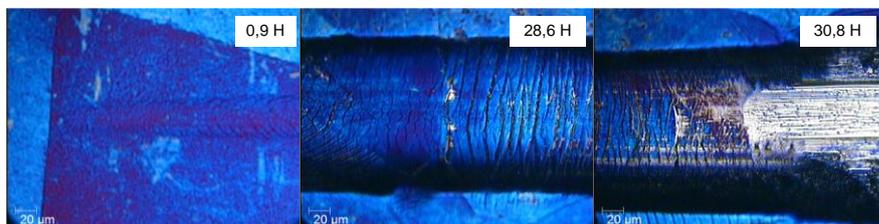
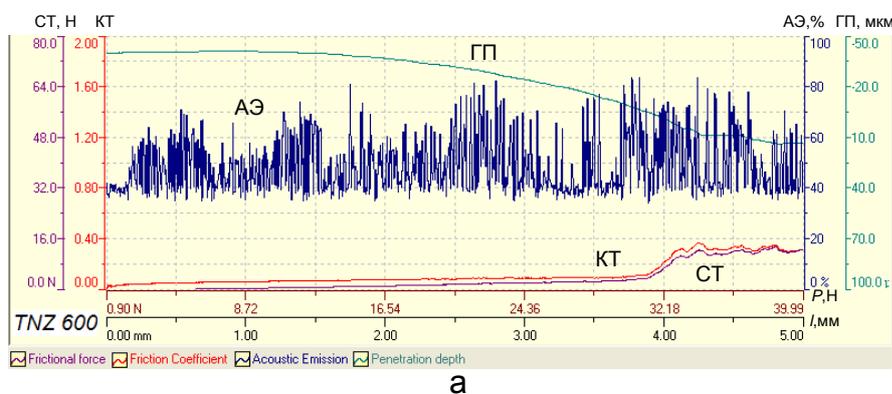


Рисунок 58 – Изменения показателей датчиков СТ, КТ, ГП и АЭ в ходе царапания (а) и микроструктура участков царапины в области разрушения оксидной пленки на поверхности сплава TNZ после отжига при 600 °С, 1 ч (б)

Таблица 10 – Результаты исследования сплавов TNZ и TNT методом измерительного царапания

Образец	(Событие 1) L_c , Н	(Событие 2) L_c , Н	(Событие 3) L_c , Н	Макс. нагрузка, Н
TNZ 500°C, 1ч	6,1	17,6	22,2	40
TNZ 600°C, 1ч	0,9	28,6	30,8	40
TNZ 700°C, 1ч	0,9	31,8	31,8	40
TNZ 800°C, 1ч	0,9	38,3	39,8	60
TNZ 900°C, 1ч	9,7	47,8	82,7	90
TNT 500°C, 1ч	7,9	10,4	14,6	40
TNT 600°C, 1ч	0,9	13,1	15,1	40
TNT 700°C, 1ч	0,9	16,7	21,7	40
TNT 800°C, 1ч	0,9	27,4	29,7	40
TNT 900°C, 1ч	15,2	33,7	55,7	60

При испытании оксидного слоя на поверхности СПФ TNZ и TNT, сформированного в результате ПДО при 500-800 °С, методом измерительного царапания отслоение или хрупкое разрушение оксидного слоя не обнаружено, что свидетельствует о когезионном механизме его разрушения. После ПДО по режиму 900 °С, 1 ч на поверхности обоих сплавов формируется двухслойная оксидная пленка, в которой рыхлый и неоднородный верхний слой разрушается адгезионно, а нижний – когезионно, при этом значение критического напряжения у нижнего слоя в несколько раз выше, чем при ПДО по другим режимам. Изменение критической нагрузки в зависимости от температуры ПДО представлено на рисунке 59.

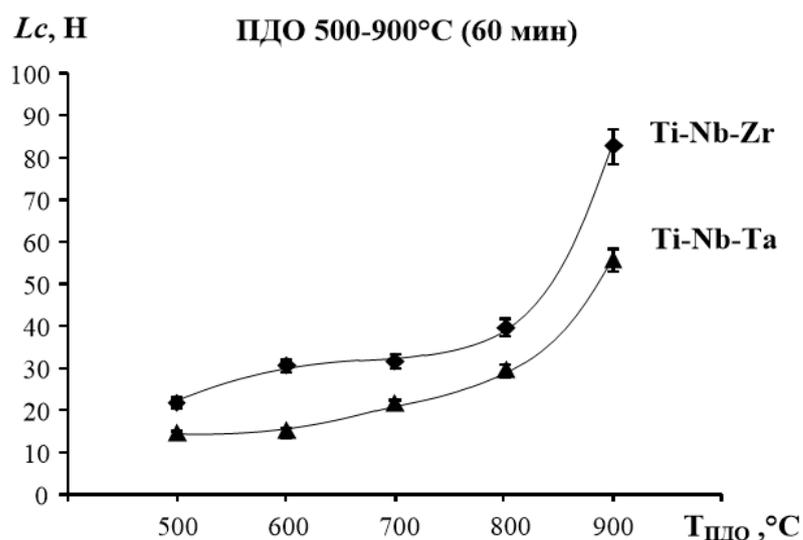


Рисунок 59 – Изменение критической нагрузки, приводящей к полному истиранию оксидного слоя на поверхности сплава TNT и TNZ в зависимости от температуры ПДО

Значения критической нагрузки приведшей к полному истиранию оксидного слоя на поверхности образцов из сплава TNT систематически меньше, чем на поверхности образцов из сплава TNZ при эквивалентной температуре (рис. 59). Причиной этого эффекта может быть оксид циркония ZrO_2 , который в качестве компонента оксидного слоя может упрочнять поверхностный слой. В целом, наблюдается монотонное увеличение величины критической нагрузки (от $L_c \approx 22$ Н до $L_c \approx 38$ Н для TNZ и от $L_c \approx 15$ Н до $L_c \approx 25$ Н для TNT) с повышением температуры ПДО с 500 до 800 °С (рис. 59). ПДО при 900 °С приводит к существенному (в два раза) увеличению когезионной прочности покрытия.

При увеличении времени выдержки сплава TNZ от 15 до 30 мин в ходе ПДО при 600°С критическая нагрузка формируемого покрытия существенно возрастает: от $L_c \approx 15$ Н до $L_c \approx 28$ Н соответственно (рис. 60). А при увеличении времени выдержки до 60 мин дальнейшее повышение критической нагрузки уже не столь существенно (до $L_c \approx 31$ Н).

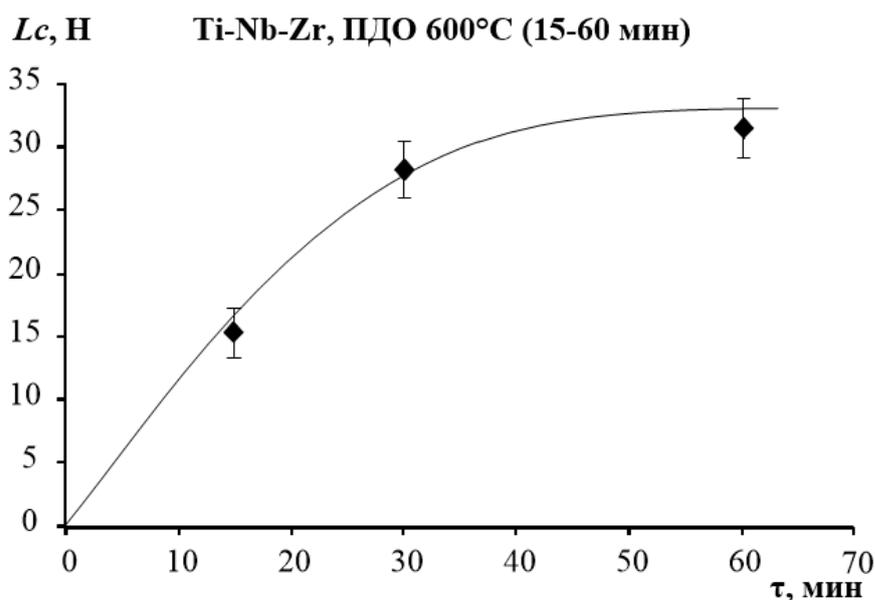


Рисунок 60 – Изменение критической нагрузки, приводящей к полному истиранию оксидного слоя на поверхности сплава TNZ в зависимости от времени выдержки в ходе ПДО при 600 °С

Значения критической нагрузки, приводящей к полному истиранию оксидного слоя на поверхности сплавов TNZ, TNT, TN и технически чистого титана в результате ТМО по оптимальным режимам представлены на рисунке 61. Наименьшую критическую нагрузку ($L_c \approx 9$ Н) демонстрирует оксидный слой на поверхности образца из технически чистого титана. Максимальную величину критической нагрузки наблюдали у образца из никелида

титана ($L_c \approx 75$ Н). Величины критической нагрузки для сплавов TNT и TNZ, находясь на достаточно высоком уровне ($L_c > 15$ Н), принимают промежуточные значения: $L_c \approx 19$ Н и $L_c \approx 26$ Н соответственно.

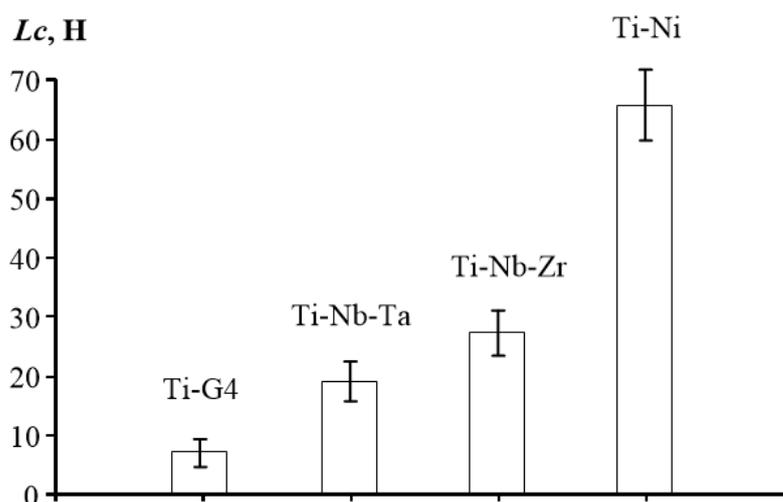


Рисунок 61 – Изменение критической нагрузки, приводящей к полному истиранию оксидного слоя на поверхности сплавов TNZ, TNT, TN и Ti, подвергнутых термомеханической обработке по оптимальным режимам

5.3.2 Испытания поверхности методом измерительного индентирования

В результате испытаний поверхности термомеханически обработанных образцов из исследуемых сплавов получали диаграммы деформации-разгрузки, по которым определяли величины модуля Юнга (E_1/E_{120}), упругого восстановления (R_1/R_{120}) и твердости (H_1/H_{120}) при нагрузках 1 и 120 мН на индентор, соответствующих индексам. Изменение E_1 , R_1 и H_1 в зависимости от температуры ПДО для сплавов TNT и TNZ представлено на рисунках 62, 63.

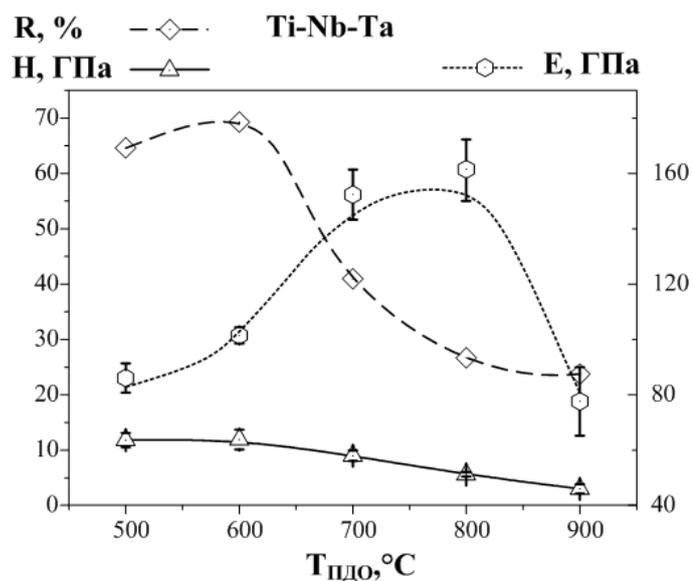


Рисунок 62 – Изменение механических свойств поверхности сплава TNT в зависимости от режима ПДО

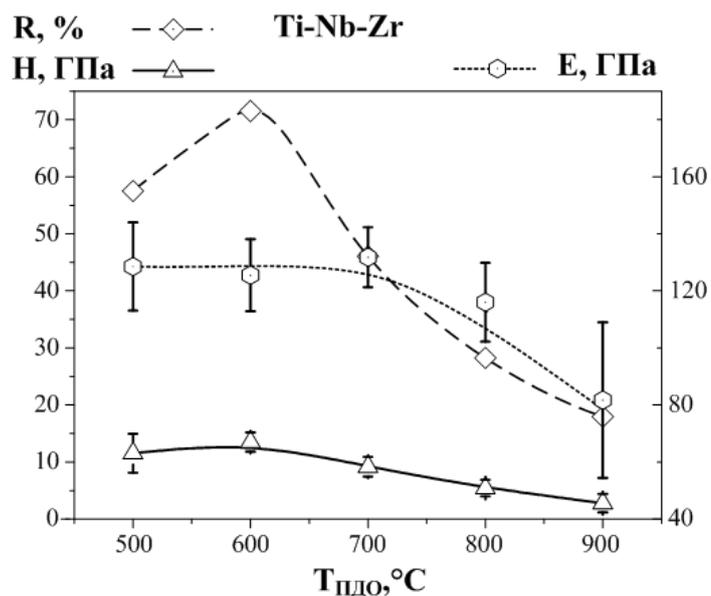


Рисунок 63 – Изменение механических свойств поверхности сплава TNZ в зависимости от режима ПДО

Значения твердости сплавов TNT и TNZ при эквивалентных температурах ПДО похожи (рис. 62, 63). После ПДО при 600 °С твердость достигает максимальных значений (TNT $H=11,9$ ГПа, а для TNZ $H=13,5$ ГПа). Схожее с изменением твердости в зависимости от $T_{\text{ПДО}}$ поведение демонстрирует величина упругого восстановления, которая

увеличивается с повышением $T_{\text{пдо}}$ до 70 % при 600 °С, а затем уменьшается до 24 % для TNT 900 °С (рис. 62) и до 18 % для TNZ при 900 °С (рис. 63).

Значения модуля Юнга исследуемых сплавов в зависимости от $T_{\text{пдо}}$ изменяются по-разному. Из рисунка 62 видно, что наименьшие значения модуля Юнга наблюдаются после ПДО при 500, 600 и 900 °С и составляют 80-90 ГПа. Но если для ПДО при 500-600 °С, ввиду малой толщины оксидного слоя (до 1 мкм), это можно объяснить вовлечением в процесс деформации реакции подложки (металлической основы), которая при этих режимах ПДО демонстрирует наименьший модуль Юнга [82], то для ПДО при 900 °С толщина оксидного слоя слишком велика (около 6 мкм), и этот эффект объясняется реакцией верхнего рыхлого слоя оксидного слоя. Для сплава TNZ в интервале $T_{\text{пдо}}$ 500-700 °С величина модуля Юнга находится на одном уровне ($E \approx 110$ ГПа), а затем, при повышении $T_{\text{пдо}}$ до 900 °С снижается ($E \approx 80$ ГПа) (рис. 63).

Исходя из анализа полученных результатов, наиболее выгодной с точки зрения механических характеристик поверхности температурой ПДО для сплавов TNT и TNZ является 600 °С, при которой наблюдаются наибольшие значения твердости и упругого восстановления, а в сплаве TNT и низкое значение модуля Юнга.

Изменение механических характеристик поверхности сплава TNZ в зависимости от времени выдержки в ходе ПДО при 600 °С показано на рисунке 64. Величина твердости оксидного слоя, в отличие от величин упругого восстановления и модуля Юнга, при увеличении времени выдержки в ходе ПДО стабильна ($H \approx 12$ ГПа). Наименьшее значение модуля Юнга и наибольшее значение величины упругого восстановления достигается после выдержки в течении 30 мин в ходе ПДО при 600 °С (рис. 64).

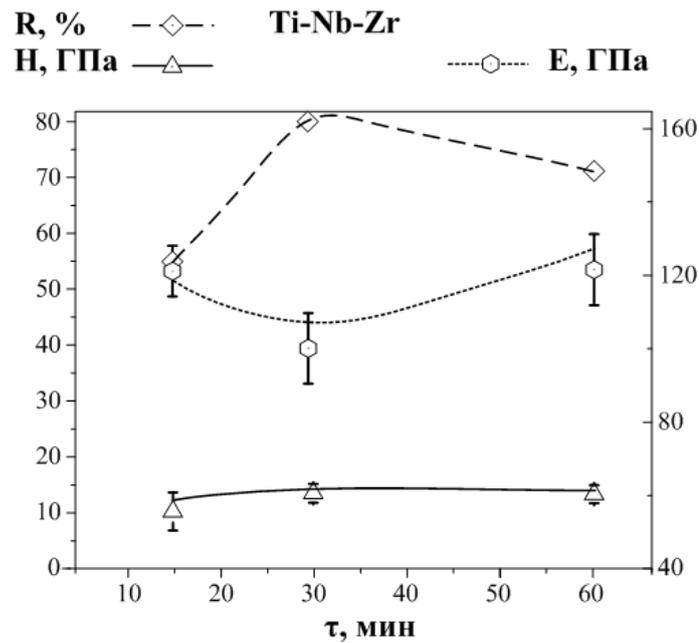
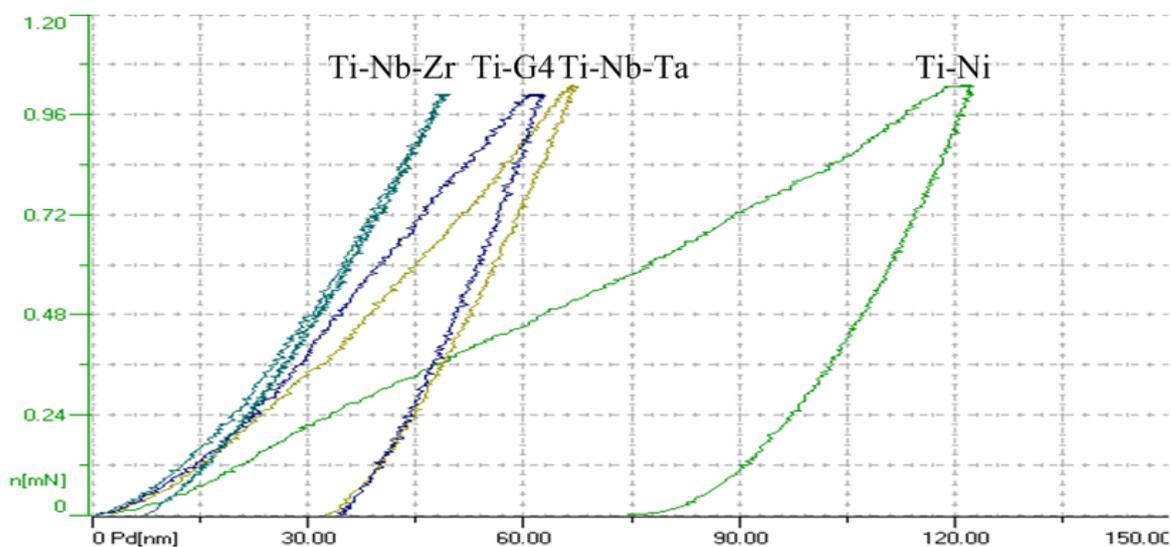
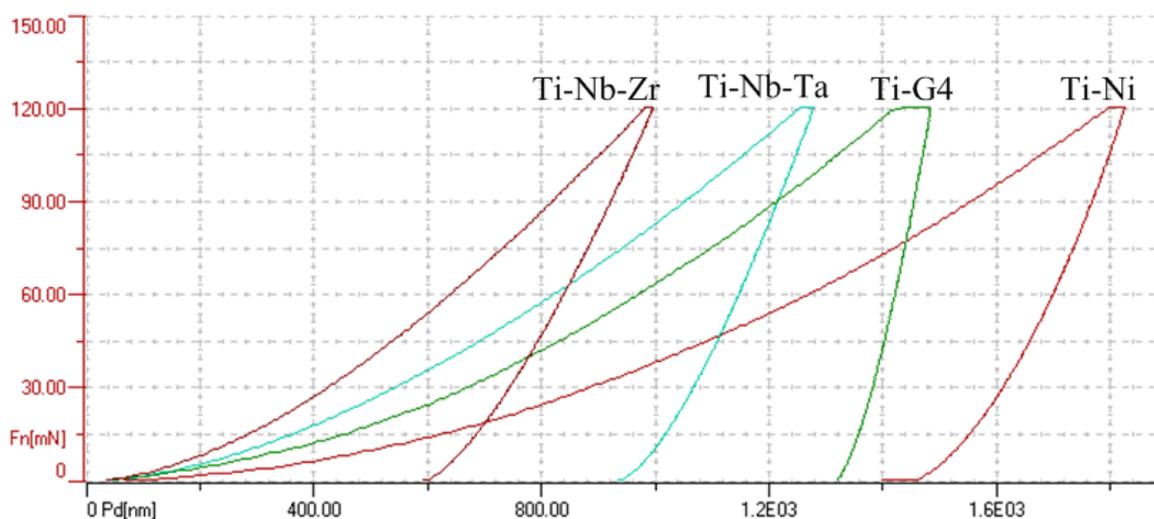


Рисунок 64 – Изменение механических свойств поверхности сплава TNZ в зависимости от времени выдержки в ходе ПДО при 600 °С

Сравнительные исследования механических характеристик поверхности сплавов TNZ, TNT, TN и Ti после ТМО по оптимальным режимам методом измерительного индентирования проводились с разными усилиями на индентор (1 мН и 120 мН). Диаграммы деформации-разгрузки, по которым определяли механические свойства, представлены на рисунке 65. Усилие в 1 мН обеспечивает погружение индентора на глубину до 120 нм (рис. 65а) и позволяет оценить механические характеристики в большей степени оксидного слоя сформированного в результате ПДО. Усилие в 120 мН обеспечивает погружение индентора на глубину до 1800 нм и позволяет оценить механические характеристики как оксидного слоя, так и металлической основы, вовлеченной в процесс деформации в большей степени (рис. 65б). Такой подход позволяет сопоставить характеристики покрытия и подложки и оценить анизотропию их механических характеристик по глубине.



(a)



(б)

Рисунок 65 – Усредненные по 10 экспериментальным точкам диаграммы деформации-разгрузки, полученные в результате измерительного индентирования при нагрузках на индентор 1 мН (а) и 120 мН (б)

Механические свойства, определенные по диаграммам деформации-разгрузки представлены на рисунке 66. Величина модуля Юнга технически чистого титана наиболее высокая ($E \approx 120$ ГПа), она увеличивается ($E \approx 130$ ГПа) с увеличением глубины погружения индентора (рис. 66). Модуль Юнга поверхности сплавов TNT и TNZ составляет 100 и 110 ГПа соответственно, увеличение глубины погружения приводит к его уменьшению ($E \approx 90$ ГПа) для сплава TNZ и ($E \approx 80$ ГПа) для сплава TNT. Наименьший модуль Юнга демонстрирует образец из сплава TN ($E \approx 53$ ГПа), причем он не зависит от глубины погружения индентора.

Значение твердости у покрытия всех исследуемых сплавов заметно выше, чем у металлической основы (рис. 66б). Наибольшее значение твердости покрытия наблюдали у сплава TNZ ($H \approx 13$ ГПа), оно снижается до 8 ГПа при увеличении глубины погружения индентора. Значение твердости T и TNT примерно одинаковы (≈ 8 ГПа) и уменьшаются при погружении индентора: $H \approx 2,5$ ГПа для Ti и $H \approx 4$ ГПа для TNT. Наименьшая твердость наблюдалась у поверхности сплава TN ($H \approx 2,5$ ГПа), она незначительно уменьшилась при погружении индентора ($H \approx 2$ ГПа).

Величина упругого восстановления покрытия всех исследуемых сплавов, ввиду высоких упругих свойств оксидного слоя, значительно выше, чем у металлической основы (рис. 66в). Наибольшую величину упругого восстановления наблюдали у сплава TNZ ($R = 66\%$), она снижается до 40% при увеличении глубины погружения индентора. Значения величин упругого восстановления Ti и TNT примерно одинаковы ($R \approx 50\%$), и изменяются при погружении индентора: ($R \approx 30\%$) для Ti и ($R \approx 25\%$) для TNT. Наименьшее упругое восстановление наблюдалось у поверхности сплава TN ($R \approx 30\%$), оно незначительно уменьшилось при погружении индентора ($R \approx 20\%$).

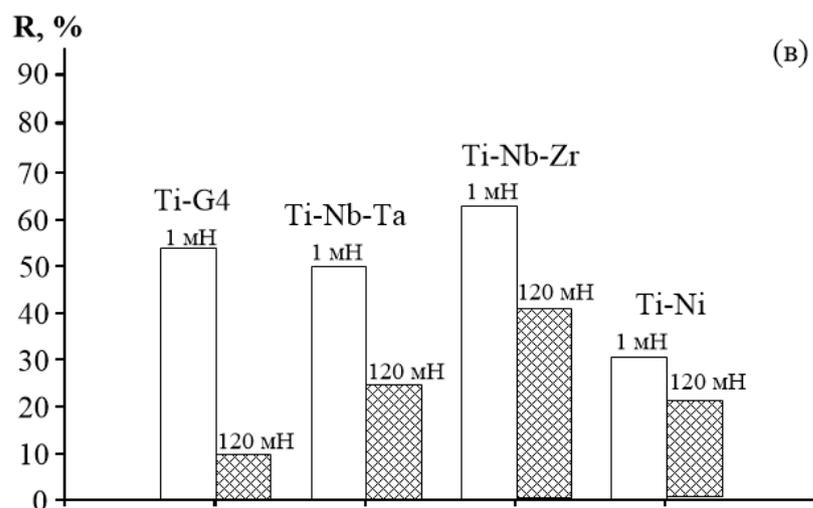
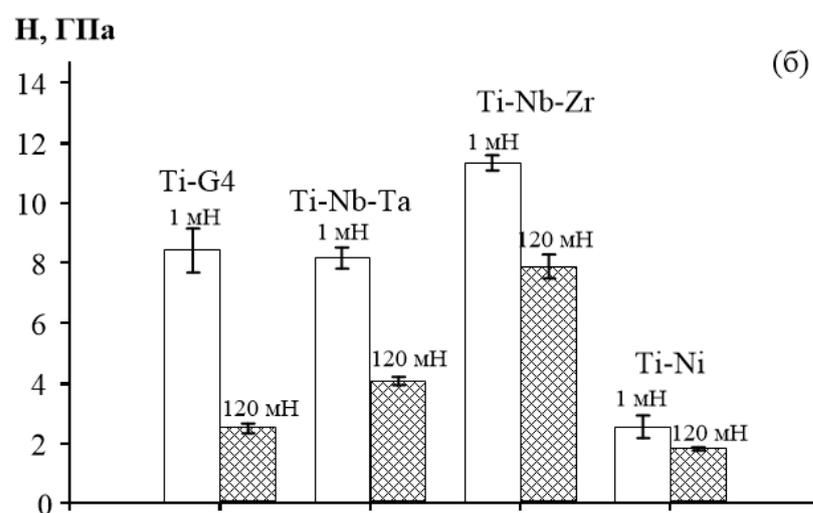
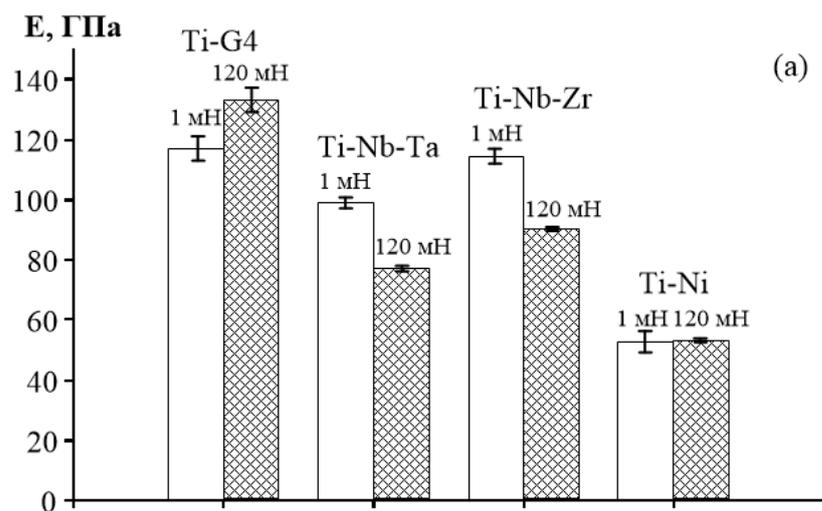


Рисунок 66 – Механические свойства поверхности сплавов TNT, TNZ, TN и Ti, подвергнутых ТМО по оптимальным режимам: (а) модуль Юнга (E_1/E_{120}), (б) твердость (H_1/H_{120}) и (в) упругое восстановление (R_1/R_{120})

5.3.3 Трибологические испытания поверхности

В результате трибологических испытаний в физиологическом растворе получали зависимости коэффициента трения от длины пробега индентора по поверхности образцов (рис. 67) и характерные следы от контртела (рис. 68), которые подвергли тщательному анализу с целью определения величины приведенного износа поверхностных слоев. Основные трибологические характеристики представлены в таблице 11.

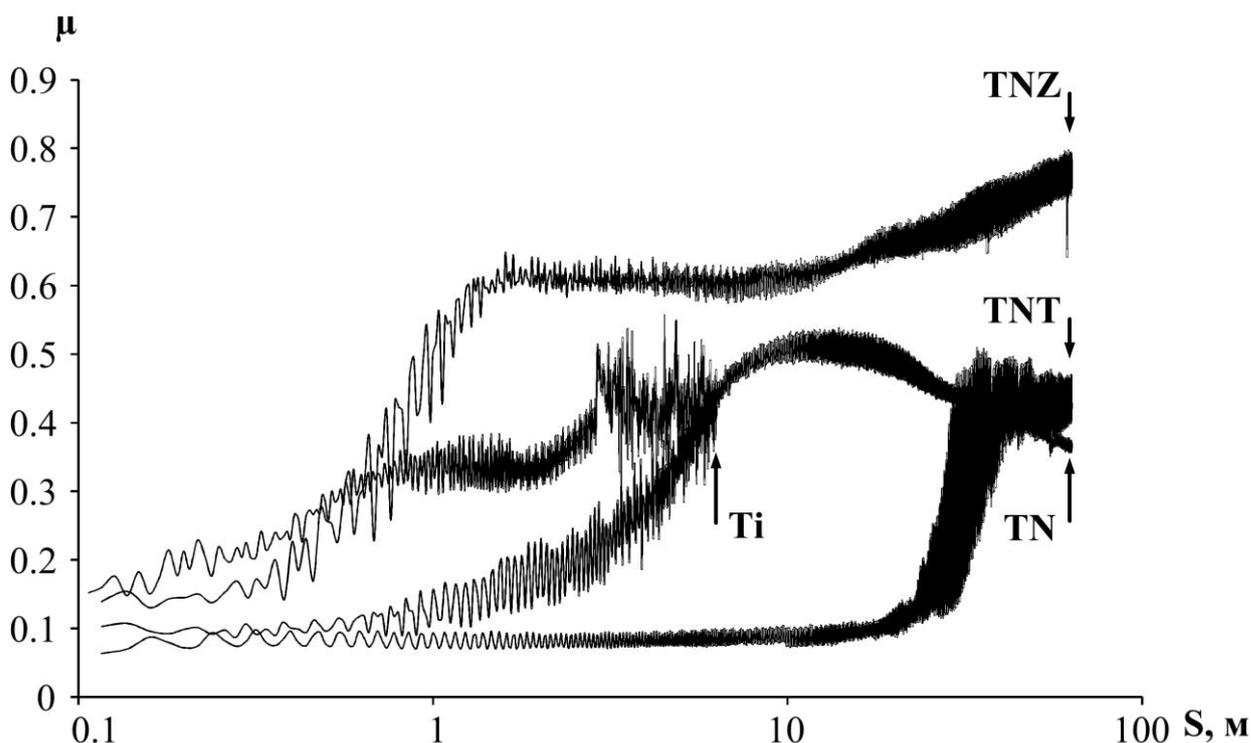


Рисунок 67 – Изменение коэффициента трения в зависимости от пробега контртела по поверхности сплавов TNZ, TNT, TN и Ti подвергнутых ТМО по оптимальным режимам

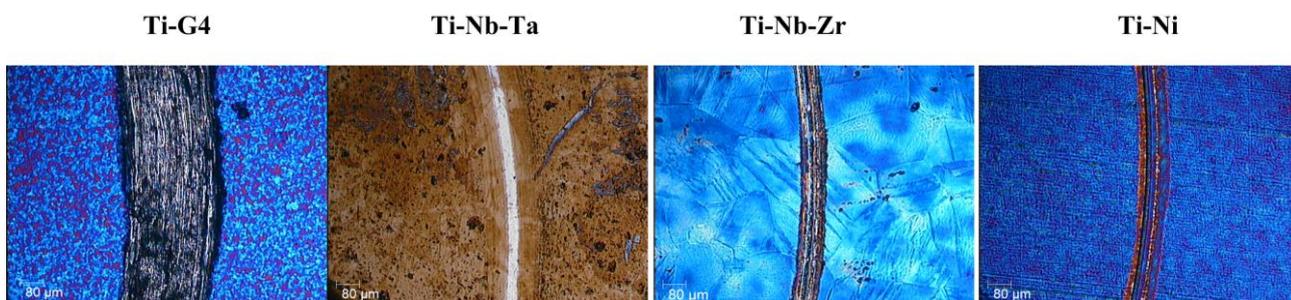


Рисунок 68 – Характерные следы от механического воздействия контртела на поверхность образцов из сплавов TNZ, TNT, TN и Ti подвергнутых ТМО по оптимальным режимам

Самая широкая канавка износа наблюдается на поверхности технически чистого титана (рис. 68). В этом случае эксперимент был прерван, так как сопровождался шумом и высокой амплитудой коэффициента трения (рис. 67). Самый низкий коэффициент трения ($\mu \leq 0,1$) при пробеге до 25 м (рис. 67) показал поверхностный слой сплава TNZ, на фото канавки видно (рис. 68), что оксидный слой сохранился после испытания при пробеге 63 м. На поверхности СПФ TNZ и TN видно, что оксидный слой изношен и наблюдается металлическая царапанная поверхность.

Таблица 11 – Трибологические характеристики поверхности сплавов TNZ, TNT, TN и Ti подвергнутых ТМО по оптимальным режимам

Материал	$I, \text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$	Коэффициент трения (μ)			
		Начальный	Максимальный	Средний	Конечный
TNZ	$8,3 \cdot 10^{-6}$	0,23	0,79	0,68	0,76
TNT	$9,7 \cdot 10^{-7}$	0,11	0,50	0,30	0,48
TN	$8,9 \cdot 10^{-6}$	0,11	0,53	0,40	0,38
Ti	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,24	0,52	0,45	0,48

Наилучшую износостойкость поверхности ($I=9,7 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$) продемонстрировал СПФ TNT. Скольжение контртела по поверхности материала в этом случае происходило при наименьшей величине коэффициента трения ($\mu=0,30$). У сплавов TNZ и TN эта характеристика также оказалась на достаточно высоком уровне (табл. 11), в отличие от оксидного слоя на поверхности технически чистого титана ($I=1,1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$).

5.3.4 Измерение смачиваемости поверхности

Типичные изображение капель на поверхности исследуемых сплавов после ПДО, по которым производили измерение краевого угла смачивания, приведены на рисунке 69. Результаты определения этой характеристики для всех исследуемых сплавов после ТМО по оптимальным режимам приведены на рисунке 70.

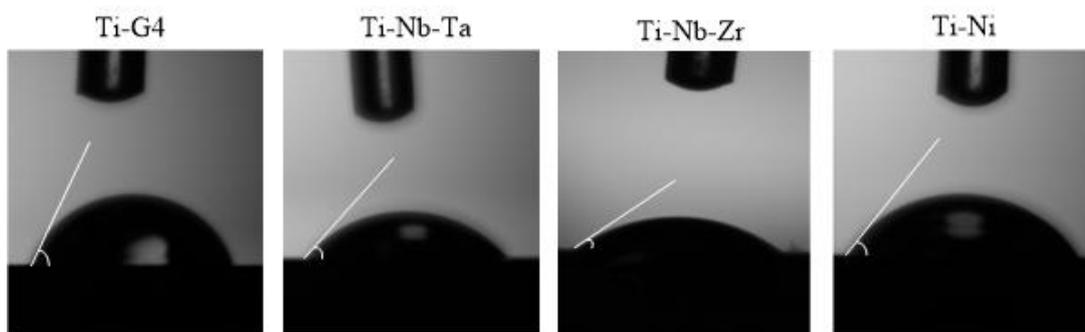


Рисунок 69 – Боковое изображение капель на поверхности образцов из сплавов TNZ, TNT, TN и Ti, подвергнутых ТМО по оптимальным режимам

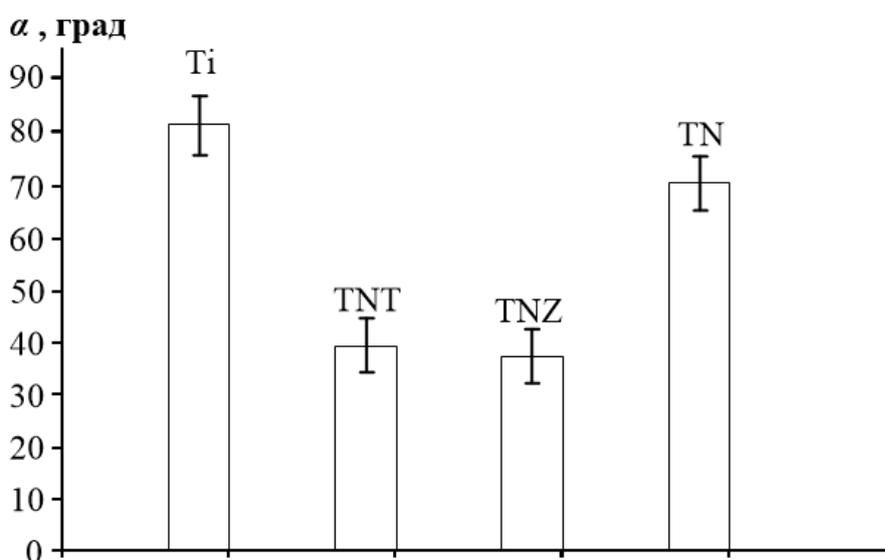


Рисунок 70 – Краевой угол смачивания поверхности сплавов TNT, TNZ, TN и Ti, подвергнутых ТМО по оптимальным режимам

В результате измерения контактного угла смачивания методом лежащей капли определили, что поверхность СПФ TNZ и TNT после ПДО по оптимальному режиму более гидрофильная ($\alpha=37-40^\circ$) по сравнению с поверхностью Ti и сплава Ti-Ni ($\alpha=69-79^\circ$). Скорость развития процессов остеоинтеграции клеток костной ткани на такой поверхности будет выше, и как следствие увеличит биосовместимость и приживаемость импланта. Различие этой характеристики вероятнее всего является следствием более развитой шероховатости поверхности в сравнении с поверхностью контрольных материалов, характеризуемой параметром R_a (табл. 12).

Таблица 12 – Характеристики поверхностного слоя исследуемых сплавов

Материал	Режим термической обработки	h , мкм	R_a , нм	L_c , Н	E_1/E_{120} , ГПа	R_1/R_{120} , %	H_1/H_{120} , ГПа	I , мм ³ /(Н·м)	α , °
TNZ	500°C, 1 ч	1,2	210	23,4	124	57	11,9		
	600°C, 15 мин	0,8	107	15,3	119	55	10,5		
	600°C, 30 мин*	1,3	115	28,2	117/88	62/36	11,7/6,9	8,3·10⁻⁶	37
	600°C, 1 ч	1,4	172	31,1	123	73	13,4		
	700°C, 1 ч	1,6	139	33,2	132	47	10,2		
	800°C, 1 ч	1,9	148	39,8	117	29	5,1		
	900°C, 1 ч	5,9	1290	84,5	82	18	3,9		
TNT	500°C, 1 ч	0,9	207	15,1	84	64	11,7		
	600°C, 30 мин*	0,8	123	18,3	99/77	50/25	8,1/4,1	9,7·10⁻⁷	40
	600°C, 1 ч	1,1	167	19,1	99	68	11,2		
	700°C, 1 ч	1,2	172	21,7	155	39	8,5		
	800°C, 1 ч	1,8	135	28,1	160	27	6,7		
	900°C, 1 ч	6,3	1130	55,2	89	19	4,4		
Ti-Ni	430°C, 1 ч*	0,8	45	66,3	53/52	28/19	2,5/1,8	8,9·10⁻⁶	69
Ti-Grade4	600°C, 30 мин*	0,5	51	7,8	120/133	53/9	8,5/2,5	1,1·10⁻⁴	79

*Оптимальные обработки для СПФ TNZ, TNT и обработки контрольных материалов для сравнения

Исходя из анализа полученных результатов, наиболее выгодную с точки зрения физико-механических характеристик, модификацию поверхности сплавов TNZ и TNT удается получить в результате ПДО при 600 °С, 30 мин. Поскольку этот режим ПДО обеспечивает и наилучшую биомеханическую совместимость материала тела имплантата, то в результате достигается наилучшая биосовместимость имплантата в целом.

ВЫВОДЫ

1) Первая серия 10-цикловых функциональных механических испытаний СПФ Ti-21,8Nb-6Zr и Ti-19,7Nb-5,8Ta (в ат. %) приводит к увеличению плотности дислокаций, переориентации кристаллов «остаточного» α'' -мартенсита и накоплению ориентированных остаточных микронапряжений. Эти процессы более явно выражены в случае исходно наименее упрочненной рекристаллизованной структуры β -фазы. В случае ТМО по режимам, формирующим полигонизованную дислокационную субструктуру β -фазы, в т. ч. наносубзеренную, значительное исходное упрочнение затрудняет дальнейшие структурные изменения, поэтому структурное состояние стабильно в ходе последующих серий 10-цикловых испытаний и промежуточных длительных изотермических выдержек в течение 40 и 365 дней.

2) Исходная величина модуля Юнга исследуемых сплавов низкая (30-40 ГПа), она уменьшается в ходе первой серии циклических испытаний до 22-30 ГПа, восстанавливает исходное значение после выдержки в течении 40 дней, после чего в сплаве TNZ остается стабильной в ходе всего последующего эксперимента. В сплаве TNT полная стабилизация модуля Юнга не достигается. В случае ТМО СПФ TNT, включающей дополнительное старение при 300 °С и обеспечивающей сильное исходное упрочнение β -фазы, модуль Юнга стабилен в первой серии испытаний, несколько повышается при первой выдержке и остается на этом уровне в ходе последующих выдержек и испытаний.

3) Остаточная деформация в цикле ε_f и фазовый предел текучести σ_{tr} сплавов уменьшаются в ходе первой серии циклических испытаний, восстанавливают свое исходное значение после выдержек в течении 40 и 365 дней и резко уменьшаются (причем σ_{tr} – в меньшей мере) в ходе повторных серии испытаний. В совокупности с одновременным повышением дислокационного предела текучести в ходе циклирования и стабильностью его при выдержках это обеспечивает быстрое совершенствование сверхупругого поведения в ходе механоциклирования. Оба сплава с исходной наносубзеренной структурой после ПДО при 600 °С, 30 мин демонстрируют наиболее совершенное и стабильное сверхупругое поведение и более низкий модуль Юнга, чем после ТМО по другим режимам, т.е. проявляют наиболее высокую биомеханическую совместимость с костной тканью. В целом сплав TNZ выглядит в этом отношении более перспективным, как по величине функциональных характеристик, так и по их стабильности.

4) При механоциклировании в условно упругой области ($\varepsilon_c=0,2\%$) сплав TNZ проявляет наибольшую усталостную долговечность после ПДО при 450 °С, который приводит к формированию развитой дислокационной субструктуры β -фазы с высокой плотностью дислокаций, что определяет наиболее высокий фазовый предел текучести. При $\varepsilon_c \geq 0,3$ сплав с полигонизованной (наносубзеренной) субструктурой β -фазы, сформированной в результате ПДО при 600 °С, обладает наибольшей функциональной усталостной долговечностью. Такое превосходство объясняется увеличением вклада механизма сверхупругости (псевдоупругости), обусловленного обратимым $\beta \leftrightarrow \alpha''$ мартенситным превращением, в процесс деформации.

5) Формирование при ТМО СПФ Ti-Nb-Zr полигонизованной (наносубзеренной) дислокационной субструктуры β -фазы обеспечивает наиболее благоприятное сочетание биомеханической совместимости материала (по модулю Юнга и совершенству СУ поведения) с его долговечностью в реальных условиях

функционирования импланта, которые не ограничиваются деформацией в условно упругой области.

6) Толщина оксидного слоя, сформированного на полированной поверхности СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta в результате ПДО при 500-800 °С, растёт с повышением температуры в пределах от 1 до 2 мкм. Основными фазовыми составляющими поверхностного слоя является диоксид титана TiO₂ в модификациях рутила (преимущественно, особенно при высоких температурах) и анатаза. В состав переходного слоя от металлической основы к оксидному слою наряду с β-фазой входит α-фаза.

7) Оксидные слои на поверхности СПФ TNZ и TNT обладают высокой когезионной прочностью, которая увеличивается с ростом температуры ПДО в интервале 500-900 °С, причем у сплава TNZ она систематически выше. Поверхность термомеханически обработанных по оптимальному режиму СПФ является более гидрофильной по сравнению с поверхностью чистого титана Ti-Grade4 и СПФ Ti-Ni, что способствует процессу остеоинтеграции. Она обладает гораздо более высокой износостойкостью по сравнению с титаном и сравнимой с износостойкостью никелида титана. Модуль упругости поверхностного слоя, полученного в результате ПДО при 500-600 °С, по данным измерительного индентирования составляет 80-100 ГПа для СПФ TNT и 100-120 ГПа для TNZ.

8) Режим ТМО СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta, включающий умеренную холодную деформацию и последеформационный отжиг при 600 °С, 30 мин и формирующий в β-фазе наносубзеренную дислокационную субструктуру, обеспечивающий наибольшие стабильность комплекса функциональных свойств и сопротивление усталости в сочетании с формированием благоприятных свойств поверхностного оксидного слоя, успешно апробирован и использован при изготовлении прутковых заготовок для дентальных имплантов в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Список использованных источников

[1] J. R. Davis (ed.), *Handbook of Materials for Medical Devices*. – *Materials Park*, 2004, Ohio: ASM International, pp. 341.

[2] K. S. Katti, Biomaterials in total joint replacement, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2004, v. 39, no. 3, pp. 133-142.

[3] M. Niinomi, *Metals for biomedical devices*, 2010, Woodhead Publishing Limited, pp. 420.

- [4] M. Long, Rack HJ Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective, *Biomaterials*, 1998, v. 19, pp. 1621-1639.
- [5] С. М. Баринов, *Биокерамика на основе фосфатов кальция*, 2005, Москва: Наука, с. 204.
- [6] M. Niinomi, Recent titanium R&D for biomedical applications in Japan, *JOM*, 1999, v. 51, no. 6, pp. 32-34.
- [7] H-W. Wei, S-S. Sun, S-H. E. Jao *et al.*, The influence of mechanical properties of subchondral plate, femoral head and neck on dynamic stress distribution of the articular cartilage, *Medical Engineering & Physics*, 2007, v. 27, pp. 295-304.
- [8] H. H. Bayraktara, E. F. Morgana, G. L. Nieburb *et al.*, Comparison of the elastic and yield properties of human femoral trabecular and cortical bone tissue, *Journal of Biomechanics*, 2004, v. 37, pp. 27–35.
- [9] E. Cory, A. Nazarian, V. Entezari *et al.*, Compressive axial mechanical properties of rat bone as functions of bone volume fraction, apparent density and micro-ct based mineral density, *Journal of Biomechanics*, 2010, v. 43, pp. 953–960.
- [10] E. F. Morgan, T. M. Keaveny, Dependence of yield strain of human trabecular bone on anatomic site, *Journal of Biomechanics*, 2001, v. 34, pp. 569–577.
- [11] D. Sanchez-Molinaa, J. Velazquez-Ameijidea, V. Quintanaa *et al.*, Fractal dimension and mechanical properties of human cortical bone, *Medical Engineering & Physics*, 2013, v. 35, pp. 576–582.
- [12] D. F. Williams and R. Roaf, *Implants in Surgery*, 1973, W.B. Saunders.
- [13] M. M. Stevens, Biomaterials for bone tissue engineering, *MaterialsToday*, 2008, v. 11, no. 5, pp. 18-25.
- [14] Y. Oshida, A. Hashem, T. Nishihara *et al.*, Fractal dimension analysis of mandibular bones: towards a morphological compatibility of implants, *Bone Materials Engineering*, 1994, v. 4, pp. 397– 407.
- [15] K. Gotfredsen, A. Wennerberg, C. Johansson *at al.*, Anchorage of TiO₂-blasted, HA-coated, and machined implants: An experimental study with rabbits, *Journal of Biomedical Materials Research*, 1995, v. 29, no. 10, pp. 1223-1231.

- [16] A. Wennerberg, T. Albrektsson, C. Johansson *et al.*, Experimental study of turned and grit-blasted screw-shaped implants with special emphasis on effects of blasting material and surface topography, *Biomaterials*, 1996, v. 17, pp. 15-22.
- [17] S. Hansson, M. Norton, The relation between surface roughness and interfacial shear strength for bone-anchored implants. A mathematical model. *Journal of Biomechanics*, 1999, v. 32, pp. 829–836.
- [18] G. Zhao, Z. Schwartz, M. Wieland *et al.*, High surface energy enhances cell response to titanium substrate microstructure, *Journal of Biomedical Materials Research A.*, 2005, v. 74, pp. 49–58.
- [19] D. V. Shtansky, N. A. Gloushankova, I. A. Bashkova *et al.*, Multifunctional Ti-(Ca, Zr)-(C,N,O,P) films for load-bearing implants, *Biomaterials*, 2006, v. 27, pp. 3519-3531.
- [20] Y. T. Sul, C. B. Johansson, Y. Jeong *et al.*, Oxidized implants and their influence on the bone response, *Journal of materials science: Materials in medicine*, 2001, v.12, pp. 1025-1031.
- [21] L. Guehennec, M.-A. Lopez-Heredia, Benedicte Enkel *et al.*, Osteoblastic cell behavior on different titanium implant surfaces, *Acta Biomaterialia*, 2008, v. 4, pp. 535-543.
- [22] S. J. Li, R. Yang, S. Li *et al.*, Wear characteristics of Ti–Nb–Ta–Zr and Ti–6Al–4V alloys for biomedical applications, *Wear*, 2004, v. 257, pp. 869-876.
- [23] J. Black, *Biological Performance of Materials-Fundamentals of Biocompatibility, second ed.*, 1992, New York: Marcel Dekker Inc.
- [24] B. D. Ranter *et al.*, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine 2ed.*, 2004, San Diego: Elsevier Academic Press, pp. 863.
- [25] Титан // Химическая энциклопедия / Химик.ру. – URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4478.html> (дата обращения 15.12.2014).
- [26] Тантал // Химическая энциклопедия / Химик.ру. – URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4312.html> (дата обращения 15.12.2014).
- [27] Цирконий // Химическая энциклопедия / Химик.ру. – URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5212.html> (дата обращения 15.12.2014).
- [28] V. Brailovski, S. Prokoshkin, M. Gauthier *et al.*, Mechanical properties of porous metastable beta Ti-Nb-Zr alloys for biomedical applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, v. 577, suppl. 1, pp. 413-417.

- [29] E. W. Collings, *The Physical Metallurgy of Titanium Alloys*, 1984, Ohio: ASM: Metals Park, pp. 224.
- [30] R. A. Wood, *Titanium Alloys Handbook*, 1972, Metals and Ceramics Information Center, Publication No. MCIC-HB-02, Dec.
- [31] Г. А. Меркулова, *Металловедение и термическая обработка цветных сплавов*, 2008, учеб. пособие, Красноярск: Сибирский федеральный университет, с. 312.
- [32] О. С. Кашапов, Т. В. Павлова, Н. А. Ночевная, Исследование термической стабильности сплава ВТ41 после различной термической обработки, *Металловедение и термическая обработка металлов*, т. 662, № 8, с 30-34.
- [33] R. Strietzel, A. Hösch, H. Kalbfleisch *et al.*, In vitro corrosion of titanium, *Biomaterials*, 1998, v. 19, pp. 1495-1499.
- [34] M. A. Khan, R. L. Williams, D. F. Williams, The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions, *Biomaterials*, 1999, v. 20, pp. 631-637.
- [35] M. Niinomi, Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2008, v. 1, pp. 30-42.
- [36] Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос, О термоупругом равновесии фаз при мартенситных превращениях. *Доклады Академии наук СССР*, 1949, т. 66, № 2, с. 211-214.
- [37] С. Д. Прокошкин, И. Ю. Хмелевская, Е. П. Рыклина *и др.*, *Ультрамелкозернистые сплавы с памятью формы*, 2005, учеб. пособие, Москва: МИСиС, с. 40.
- [38] А. Г. Хунджуа, *Эффект памяти формы и сверхупругость*, учебное пособие, 2010, Москва: Физический факультет МГУ, с. 32.
- [39] K. Otsuka, C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*, 1998, Cambridge University Press, p. 284.
- [40] L. Yahia, *Shape Memory Implants*, 1999, Springer, p. 350.
- [41] S. D. Prokoshkin, V. G. Pushin, E. P. Rykлина *et al.*, Application of titanium nickelide based alloys in medicine, *Physics of Metals Metallography*, 2004, v. 97, suppl. 1, pp. 56-96.

- [42] И. А. Хлусов, В. Ф. Пичугин, М. А. Рябцева, *Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей*, 2007, учебное пособие, Томск: Издательство Томского политехнического университета, с. 149.
- [43] S. Dubinskiy, *Ti-Nb-(Zr,Ta) Superelastic alloys for medical implants: thermomechanical processing, structure, phase transformations and functional properties*, 2013, Ph.D. Thesis, Montreal.
- [44] В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Т.Л.Чекалкин и др., *Медицинские материалы с памятью формы*, 2011, Томск: издательство МИЦ, т.1, с. 534.
- [45] F. Lawes, H. J. Wallbaum, *Naturwissenschaften*, 1939, v. 27. no. 3, pp. 674-681.
- [46] В. Н. Хачин, В. В. Кондратьев, В. Г. Пушкин, *Никелид титана. Структура и свойства*, 1992, Москва: Наука, с. 160.
- [47] *Материалы с эффектом памяти формы*, 1998, справочное издание, под редакцией В.А. Лихачева. – Санкт-Петербург, НИИХ СПбГУ, т. 3, с. 474.
- [48] *Эффекты памяти формы и их применение в медицине*, под редакцией Монасевича Л.А., Новосибирск: Наука, сибирское отделение, с. 742, 1992.
- [49] В. Н. Журавлев, В. Г. Пушкин, *Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине*, 2000, Екатеринбург, Уральское отделение РАН, с. 150.
- [50] V. Brailovski, S. Prokoshkin, P. Terriault *et al.*, *Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling, Applications*, Montreal: ETS Publ., p. 851 2003.
- [51] А. В. Коротницкий, *Концентрационные, температурные и деформационные зависимости параметров решетки мартенсита в бинарных сплавах Ti-Ni*, 2004, Диссертация на соискание уч.ст. к.ф.-м.н., Москва: МИСиС, с. 119.
- [52] S. Miyazaki, H. Y. Kim, H. Hosoda, Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys, *Materials Science and Engineering A.*, 2006, v. 438-440, pp. 18-24.
- [53] J. I. Kim, H. Y. Kim, T. Inamura *et al.*, Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8)Zr(at. %) biomedical alloys, *Materials Science and Engineering A.*, 2005, v. 403, pp. 334-339.
- [54] H. Y. Kim, S. Hashimoto, J. I. Kim *et al.*, Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti-22Nb alloy, *Materials Science and Engineering A.*, 2006, v. 417, pp. 120-128.

- [55] C. Baker, The shape-memory effect in a Titanium 35 wt.% Niobium alloy, *Metallurgical Science*, 1971, v. 5, pp. 92-100.
- [56] M. Petrzhik, Dynamics of martensitic structure at TiNb-based quenched alloys under heating and loading, *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, v. 438, 01202, pp. 1-5.
- [57] T. Hamada, T. Sodeoka, M. Miyagy, Shape memory effect in Ti-Mo-Al alloys, *Proc. Sixth World Conf. on Titanium. Part II. Les Editions de Physique*, 1989, pp. 877-882.
- [58] X. Tang, T. Ahmed, H. J. Rack, Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys, *Journal of Materials Science*, 2000, v. 35, pp. 1805-1811.
- [59] S. G. Fedotov, Peculiarities of changes in elastic properties of titanium martensite. in R.I. Jaffe, and H.M. Burte, (Eds.) *Titanium Science and Technology*, Boston, 1973, pp. 871-881.
- [60] M. I. Petrzhik, S. G. Fedotov, Yu. K. Kovneristyi *et al.*, Effect of thermal cycling on structure of quenched alloys of Ti-Nb-Ta system, *Metallurgical Science, Heat Treatment*, 1992, v. 34, pp. 190-193.
- [61] Yu. A. Bagaryatskii, G. I. Nosova, T. V. Tagunova, Metastable α'' Phase in Titanium Alloys with Transition Elements, *Transactions of TsNIChM*, 1960, v. 4, pp. 61-63.
- [62] V. N. Gridnev, O. M. Ivasishin, S. P. Oshkaderov, *Physical Foundations of Rapid Thermal Hardening of Titanium Alloys*, Kiev: Naukova Dumka, 1986. [in Russian].
- [63] М. Л. Бернштейн, Термомеханическая обработка металлов и сплавов, 1968, т. 1, 2, Москва: Металлургия.
- [64] Z. Zhang, J. Frenzel, K. Neuking *et al.*, On the reaction between NiTi melts and crucible graphite during vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys, *Acta Materialia*, 2005, v. 53, pp. 3971-3985.
- [65] S. D. Prokoshkin, V. Brailovski, K. E. Inakyan *et al.*, Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti-Ni shape memory alloys, *Materials Science Engineering A*, 2008, v. 481-482, p. 114-118.
- [66] M. Bram, A. Ahmad-Khanlou, A. Heckmann *et al.*, Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts, *Materials Science and Engineering A*, 2002, v. 337, pp. 254-263.
- [67] Y. Fu, C. Shearwood, Characterization of nanocrystalline TiNi powder, *Scripta Materialia*, 2004, v. 50, pp. 319-323.

- [68] V. I. Zeldovich, G. A. Sobyana, V. G. Pushin, Bimodal size distribution of Ti_3Ni_4 particles and martensitic transformations in slowly cooled nickel-rich Ti-Ni alloys, *Scripta Materialia*, 1997, v. 37, no. 1, pp. 79-84.
- [69] J. Khalil-Allafi, G. Eggeler, A. Dlouhy *et al.*, On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformation in a Ni-rich NiTi shape memory alloy, *Materials Science and Engineering A*, 2004, v. 378, pp. 148-151.
- [70] J. Khalil-Allafi, A. Dlouhy, G. Eggeler, Ni_4Ti_3 -precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations, *Acta Materialia*, 2002, v. 50, pp. 4255-4274.
- [71] H. Luo, F. Shan, Y. Huo *et al.*, Effect of precipitates on phase transformation behaviour of Ti-49at.%Ni film, *Thin Solid Films*, 1999, v. 339, pp. 305-308.
- [72] V. Brailovski, S. D. Prokoshkin, I. Yu. Khmelevskaya *et al.*, Structure and properties of the Ti-50.0 at.%Ni alloy after strain hardening and nanocrystallizing thermomechanical processing, *Material Transactions JIM*, 2006, v. 47, pp. 795-804.
- [73] В. Г. Пушин, В. В. Кондратьев, В. Н. Хачин, *Предпереходные явления и мартенситные превращения*, 1998, Уральское отделение РАН, Екатеринбург, с. 368.
- [74] В. Г. Пушин, С. Д. Прокошкин, Р. З. Валиев и др., *Сплавы никелида титана с памятью формы, часть 1*, 2006, Екатеринбург: Уральское отделение РАН, с. 439.
- [75] J. Khalil Allafi, X. Ren, G. Eggeler, The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys, *Acta Materialia*, 2002, v. 50, pp. 793-803.
- [76] S. M. Dubinskiy, S. D. Prokoshkin, V. Brailovski *et al.*, Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-Zr(Ta) alloys and manifestation of the shape-memory effect, *Physics of Metals and Metallography*, 2011, v. 112, no. 5, pp. 529-542.
- [77] M. R. Filonov, V. Brailovski, S. D. Prokoshkin *et al.*, A study of structure formation in Ti-Nb-Zr shape memory alloys for medical application, *Journal of Physics: Conference Series*, 2011, v. 291, 012033, p. 1-5.
- [78] V. Brailovski, S. Prokoshkin, M. Gauthier *et al.*, Bulk and porous metastable beta Ti-Nb-Zr(Ta) alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 2011, v. 31, pp. 643-657.

- [79] V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan *et al.*, Mechanical properties of thermomechanically processed metastable beta Ti-Nb-Zr alloys for biomedical applications. *Materials Science Forum*, 2012, v. 706-709, pp. 455-460.
- [80] S. Prokoshkin, V. Brailovski, K. Inaekyan *et al.*, A comparative study of structure formation in thermomechanically treated Ti-Ni and Ti-Nb-(Zr, Ta) SMA. *Materials Science Forum*, 2012, v. 706-709, pp. 1931-1936.
- [81] S. Prokoshkin, V. Brailovski, A. Korotitskiy *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. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, v. 577, suppl. 1, pp. 418-422.
- [82] S. Dubinskiy, V. Brailovski, S. Prokoshkin *et al.*, Structure and properties of Ti-19.7Nb-5.8Ta shape memory alloy subjected to thermomechanical processing including aging, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, v. 22, no. 9, pp. 2656-2664.
- [83] V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan *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*, 2013, v. 738-739, pp. 189-194.
- [84] S. Dubinskiy, S. Prokoshkin, V. Brailovski *et al.*, In situ X-ray diffraction strain-controlled study of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys: crystal lattice and transformation features, *Materials Characterization*, 2014, v. 88, pp. 127-142.
- [85] M. Tahara, H. Y. Kim, H. Hosoda, *et al.*, Cyclic deformation behavior of a Ti-26 at.% Nb alloy. *Acta materialia*, 2009, v. 57, pp. 2461-2469.
- [86] Y. L. Hao, S. T. Li, S. Y. Sun *et al.*, Elastic deformation of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications, *Acta Biomater*, 2007, v. 3, pp. 277-286.
- [87] S. J. Kim, J. I. Kim, Effect of room-temperature aging on shape memory characteristics of Ti-10Nb-10Zr-11Ta (at.%) alloy, *Materials Research Bulletin*, 2013, v. 48, pp. 5125-5130.
- [88] M. F. Lopez, A. Gutierrez, J. A. Jimenez, Surface characterization of new non-toxic titanium alloys for use as biomaterials, *Surface Science*, 2001, v.482-485, pp. 300-305.
- [89] M. F. Lopez, J. A. Jimenez, A. Gutierrez, Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys. *Electrochimica Acta*, 2003, v. 48, pp. 1395-1401.

- [90] A. Gutierrez, M. F. Lopez, J. A. Jimenez *et al.*, Surface characterization of the oxide layer grown on Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Al alloys, *Surface Interface Analysis*, 2004, v. 36, pp. 977-980.
- [91] F. H. Jones, Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials, *Surface Science Reports*, 2001, v. 42, pp. 75-205.
- [92] X. Liu, P. K. Chu, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering R*, 2004, v. 47, pp. 49-121.
- [93] M. C. G. Passeggi Jr., L. I. Vergara, S. M. Mendoza *et al.*, Passivation and temperature effects on the oxidation process of titanium thin films, *Surface Science*, 2002, v.507-510, pp. 825-831.
- [94] D. A. Khoviv, S. V. Zaytsev, V. M. Ievlev, Electronic structure and formation mechanism of complex Ti–Nb oxide, *Thin Solid Films*, 2012, v. 520, pp. 4797-4799.
- [95] М. И. Петржик, Д. В. Штанский, Е. А. Левашов, Современные методы оценки механических и трибологических свойств функциональных поверхностей. Матер. X Междунар. науч.-техн. конф. “Высокие технологии в промышленности России” XVI Междунар. симп. “Тонкие пленки в электронике”, Москва, ОАО ЦНИТИ “Техномаш”, 2004, Москва, с. 311.
- [96] М. И. Петржик, Е. А. Левашов, Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта, *Кристаллография*, 2007, т. 52, №6.
- [97] H. R. Hertz, *Zeitschrift fur die reine und angewandte, Mathematik*, 1882, № 92, pp. 156.
- [98] Л. Ландау, М. Лифшиц, *Теория упругости*, 1987, Москва: Наука, с. 248.
- [99] В. С. Золотаревский, *Механические свойства металлов*, 1998, Москва: МИСиС, 400 с.
- [100] <http://www.csm-instruments.com/>
- [101] С. Д. Прокошкин, В. Браиловский, С. Тюренин *и др.*, О параметрах решетки В19'-мартенсита в бинарных сплавах Ti-Ni с памятью формы, *Физика металлов и металловедения*, 2003, т. 96, № 1, с. 62-71.

[102] S. D. Prokoshkin, A. V. Korotitskiy, V. Brailovski *et al.*, On the lattice parameters of phases in binary Ti-Ni shape memory alloys, *Acta Materials*, 2004, v. 52, no. 15, pp. 4479-4492.

[103] Ю. С. Жукова, М. И. Петржик, С.Д.Прокошкин, Оценка кристаллографического ресурса деформации при обратимом мартенситном превращении $\beta \rightarrow \alpha''$ в титановых сплавах с эффектом памяти формы, *Известия РАН. Металлы*, 2010, № 6, с. 77-84.

[104] V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan *et al.*, Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti-Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing, *Journal Alloys and Compounds*, 2011, v. 509, pp. 2066-2075.

[105] EN-Advanced technical ceramics Methods of test for ceramic coatings Part 2: *Determination of coating thickness by the crater grinding method-AMD 15227:2004.*

[106] M. Finke, J. A. Huges, D. M. Parker, *et al.*, Mechanical properties of in situ demineralised human enamel measured by AFM nanoindentation, *Surface Science*, 2001, v. 491, pp. 456.

[107] В. А. Ерофеев, Л. А. Монасевич, В. А. Павская *и др.*, Фазовый наклеп при мартенситном превращении в никелиде титана, *Физика металлов и металловедения*, 1982, т. 53, № 5, с. 963-965.

[108] S. Miyazaki, Y. Igo, K. Otsuka, Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni alloys, *Acta Metallurgica*, 1986, v. 34, no. 10, pp. 2045-2051.

[109] J. Perkins, Ti-Ni and Ti-Ni-X shape memory alloys, *Metals Forum*, 1981, v. 4, no. 3, pp. 153-163.

[110] S. Kajiwara, T. Kikuchi, Dislocation structures produced by reverse martensitic transformation in Cu-Zn alloy, *Acta Metallurgica*, 1982, v. 30, no. 2, pp. 589-598.