

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»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») и Высшей технологической школе (ВТШ), г. Монреаль, Канада.

Научный руководитель: Профессор, доктор физико-математических наук
Прокошкин Сергей Дмитриевич

Научный консультант: Профессор, кандидат технических наук
Браиловский Владимир (ВТШ, Канада)

Официальные оппоненты: Профессор, доктор технических наук
Столяров Владимир Владимирович (ИМАШ РАН)

Старший научный сотрудник, кандидат физико-математических наук
Сундеев Роман Вячеславович (ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П.Бардина»)

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие
«Институт металлургии и материаловедения им.
А.А. Байкова РАН»

Защита состоится 18 июня 2015 года в 17:00 на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Автореферат разослан «___» 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Проф., д.ф.-м.н.



С.И. Мухин

Общая характеристика работы

Актуальность работы

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 импланта 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 наибольшие 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. Инакян (ВТШ), А.В. Коротицкий, 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»).

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на следующих научных конференциях:

1. Международная конференция «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении», 13-15.10.2011, Белгород.
2. Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии обработки металлов давлением», 18-20.10.2011, Москва.
3. Научно-техническая конференция «Берштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» 26-28.10.2011, Москва.
4. VI-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур», ПРОСТ 2012, 17-19.04.2012, Москва.
5. 9th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2012, 09-16.09.2012, St.-Petersburg.
6. 53-й Международный симпозиум «Актуальные проблемы прочности», 02-05.10.2012, Витебск.
7. V Всероссийская конференция по наноматериалам, НАНО 2013, 23-27.10.2013, Звенигород.
8. VII-й Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур», ПРОСТ 2014, 22-24.04.2014, Москва.
9. Научно-техническая конференция «Берштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» 28-30.10.2014, Москва.

По результатам работы зарегистрировано 3 ноу-хау.

Результаты работы вошли в отчеты по следующим научно-исследовательским проектам:

1. Госконтракт № 16.740.11.0014, ФЦНТП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013.
2. Госконтракт № 11.519.11.3008, ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013».
3. Проект базовой части Государственного задания №3055 «Проведение исследований в области получения высокоэффективных материалов на базе процессов термомеханической обработки, литья, рафинирования металлов, жидкофазного восстановления, сверхпластической деформации, термообработки, 3D-моделирования» Минобрнауки РФ, 2014 – 2016.
4. Проект «Разработка технологии получения нового поколения титановых сплавов с памятью формы медицинского применения» Программы создания и развития НИТУ «МИСиС» на 2009 – 2017.

Получены следующие награды:

1. Первое место во Всероссийском конкурсе дипломных проектов, дипломных работ, и магистерских диссертаций в области металлургии «Металлургия - 2011» (2011).
2. Лауреат конкурса «У.М.Н.И.К.» ФСР МФП НТС (2011).
3. За лучший устный доклад среди молодых ученых на научно-техническом семинаре «Берштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 2011 и 2014 гг., Москва.
4. Стипендиат Правительства Российской Федерации для студентов и аспирантов 2013 г.
5. Стипендиат Президента Российской Федерации для студентов и аспирантов для обучения за рубежом 2013 г.

Основное содержание диссертации опубликовано в 17 печатных работах, 1 из них в международной коллективной монографии, 2 в изданиях, рекомендованных ВАК, и 1 в международном журнале.

Структура и объем работы:

Диссертация изложена на 126 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, 8 выводов. Включает 70 рисунков, 12 таблиц, библиографический список из 122 наименований.

Основное содержание работы

Глава 1. Аналитический обзор литературы

В аналитическом обзоре литературы рассмотрены основные требования, предъявляемые к материалам для костных имплантов, проанализированы основные достоинства и недостатки современных металлических материалов. Среди них выделена перспективная группа сплавов – безникелевые СПФ на основе системы Ti-Nb. Подробно рассмотрены возможности управления и оптимизации функциональных свойств титановых СПФ путем формирования наноструктур методами термомеханической обработки на примере СПФ на основе Ti-Ni и Ti-Nb. Для наиболее перспективных составов сплавов (Ti-19,7Nb-5,7Ta и Ti-21,8Nb-6Zr, ат. %) определены оптимальные режимы ТМО, которые способствуют формированию в них наносубзеренной

субструктуры β -фазы и проявлению наилучшего комплекса функциональных свойств. Рассмотрены основные методы оценки функциональных характеристик основы и поверхности биомедицинских СПФ. На основе анализа полученной информации были определены основные цели и задачи работы.

Глава 2. Материалы и методики исследования

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 1.

Таблица 1 – 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	-	$\leq 0,01$
TNT	74.5	19,7	-	5,8	-	0,16	0,05	0,03	0,35	-	$\leq 0,01$
TN*	49.3	-	-	-	50,7	$\leq 0,05$	$\leq 0,05$	$\leq 0,05$	$\leq 0,05$	-	$\leq 0,01$
Ti*	Осн.	-	-	-	-	0,40	0,08	0,05	0,02	0,5	$\leq 0,01$

* – Контрольные материалы для сравнения

Слиток сплава TNT длиной 350 мм и диаметром 80 мм выплавляли в вакуумной дуговой печи с расходуемым электродом с использованием лигатуры 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. Платину разрезали на заготовки для холодной прокатки.

Холодную прокатку плоских заготовок из сплавов TNT и TNZ осуществляли на лабораторном стане ДУО 210 с накопленной истинной деформацией $\epsilon=0,3$. Полученные пластины толщиной 1,5 мм разрезали методом электроэрозионной резки на образцы размерами 1,5×1,5×50 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 $\epsilon=0,3$. В результате получали образцы размерами 0,75×1,15×110 (мм) с длиной рабочей части 80 мм.

Заготовки из сплава TN деформировали ($\epsilon=0,9$) путем теплой прокатки с промежуточными отжигами при температуре 600 °С, 10 мин до толщины 2 мм. Титан, согласно стандарту ASTM B265, был получен в отожженном состоянии в форме пластин размером 2×100×100 (мм). Методом электроэрозионной резки получали образцы для исследования поверхности размерами 10×20 (мм).

Гладкую поверхность образцов после прокатки для изучения оксидных слоев получали путем многоступенчатой шлифовально-полировальной подготовки на шлифовальной машине *ATM «Saphir 560»*.

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).

Для наиболее полной и всесторонней оценки структурного, механического и функционального поведения исследуемых сплавов использовали следующие методы исследований и испытаний:

- Рентгеновская дифрактометрия при комнатной температуре (дифрактометры «*PANalytical X'pert Pro*» и «*ДРОН-3*»).
- Просвечивающая электронная микроскопия (микроскоп «*JEM-2100*»).
- Сканирующая электронная микроскопия (микроскоп «*JEOL JSM-6610LV*»).
- Световая микроскопия (микроскоп «*AXIOVERT CA25*»).
- Метод «сферического шлифа» для определения толщины покрытия;
- Функциональные циклические испытания («*MTS MiniBionix 858*») по схеме «деформация растяжением на 2 % – разгрузка» (10 циклов).
- Усталостные циклические испытания («*MTS MiniBionix 858*») по схеме «деформация растяжением на 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 1 или 1,5 % – разгрузка» до разрушения.
- Определение шероховатости (оптический профилометр «*WYKO NT1100*»).
- Измерительное индентирование (наноиндентометр «*Nano-Hardness Tester*»).
- Измерительное царапание (скратч тестер «*REVE TEST*»).
- Трибологические испытания в физиологическом растворе (машина трения «*TRIBOMETER*»).
- Определение краевого угла смачивания (установка «*CAM 200*») методом лежащей капли.

Глава 3. Исследование стабильности структуры и характеристик сверхупругого поведения СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta

Схема проведения испытаний представлена на рисунке 1. В результате рентгенографического исследования были получены дифрактограммы сплавов TNT и TNZ на разных этапах эксперимента (поз. 1-6, рис. 2).

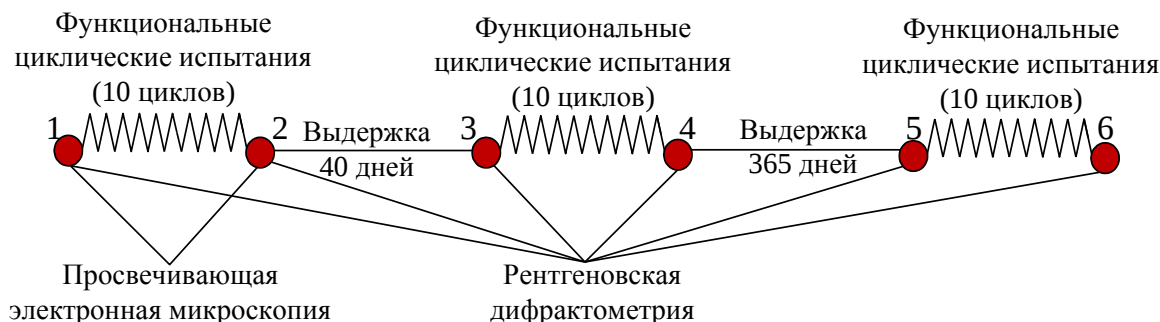


Рисунок 1 – Схема проведения эксперимента

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: 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 (рис. 2а), кристаллы которого в ходе первой серии циклических механических испытаний переориентируются под воздействием растягивающих поверхностных напряжений: наблюдается резкое усиление линий (200), (220) и ослабление других линий α'' -фазы. На последующих этапах эксперимента количество мартенсита и его преимущественная ориентировка существенно не изменяются. Аналогичные особенности изменения рентгенограммы наблюдаются и после ТМО сплава TNT с ПДО при 500 °С, 1 ч. 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 (рис. 2б). 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 и возможного обогащения β -фазы ниобием и танталом.

В сплаве TNT в исходном состоянии и на последующих этапах эксперимента мартенсит не обнаружен (рис. 2в). В этом случае механизмом сверхупругой обратимой деформации может быть только обратимое $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращение, как и в состаренном сплаве TNT с пониженным температурным интервалом мартенситных превращений.

Из приведенных результатов следует, что структурный механизм обратимой деформации при сверхупругом механоциклировании СПФ TNZ после ТМО и TNT после ТМО с дополнительным старением – обратимое мартенситное превращение $\beta \leftrightarrow \alpha''$. Механизм же обратимой деформации сплава TNT при механоциклировании в несостаренном состоянии нуждается в дополнительном исследовании, поскольку оценить

вклады мартенситного превращения и переориентации мартенсита в сверхупругую обратимую деформацию можно только при структурном исследовании *in situ*.

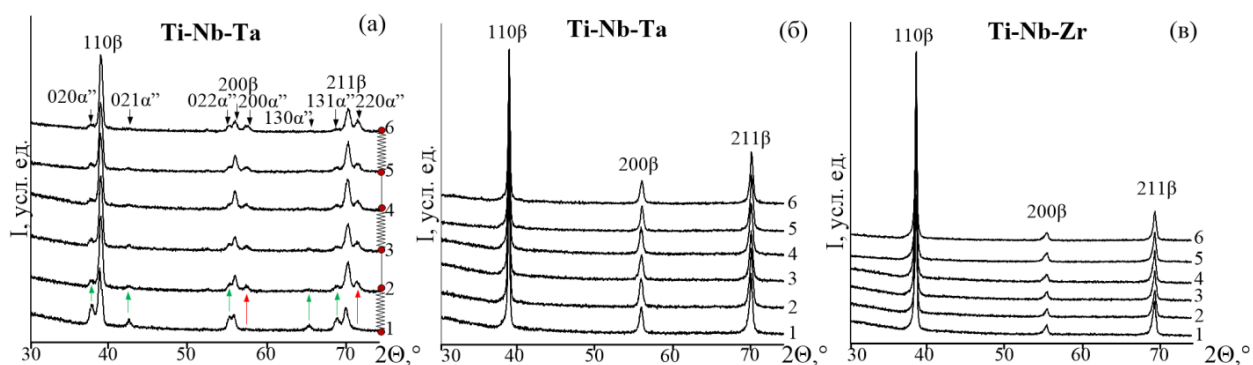


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы, полученные в шести экспериментальных точках согласно схеме на рисунке 1. Сплавы TNT (а, б) и TNZ (в) после ПДО при 600 °С, 1 ч (а), 500 °С, 1 ч + 300 °С, 1ч (б) и 600 °С, 30 мин (в)

На всех этапах эксперимента рассчитаны 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 при 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, не изменяются в ходе всего эксперимента. 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. Подобное изменение кристаллографического ресурса обратимой деформации в зависимости от степени дефектности высокотемпературной фазы было обнаружено на сплавах Ti-Ni.

Ширина рентгеновских линий β -фазы сплава TNZ возрастает после первой серии механоциклирования в случае ПДО по режиму 750 °С, 30 мин (рис. 3а), что объясняется накоплением остаточных микронапряжений вследствие увеличения плотности дислокаций и деформационной переориентации мартенсита. Прямое наблюдение субструктуры до и после механоциклирования сплава TNZ, подвергнутого ПДО при 750 °С, 30 мин, (рис. 4) также показывает, что первая серия СУ механоциклирования приводит к повышению плотности дислокаций в β -фазе (рис. 4а), а уменьшение фазового предела текучести (рис. 7б) является результатом ориентирующего влияния остаточных напряжений на мартенситное превращение. Затем ширина линий стабилизируется на уровне, близком к наблюдаемому в этом же сплаве в случае ПДО при 600 °С (30 мин), т.е. в исходно сильнее упрочненном наносубзеренном состоянии (рис. 3б), и в дополнительно состаренном наносубзеренном сплаве TNT (рис. 3в). В этих состояниях исходная концентрация дефектов решетки уже весьма велика, а потому и дополнительный фазовый наклеп существенно не развивается.

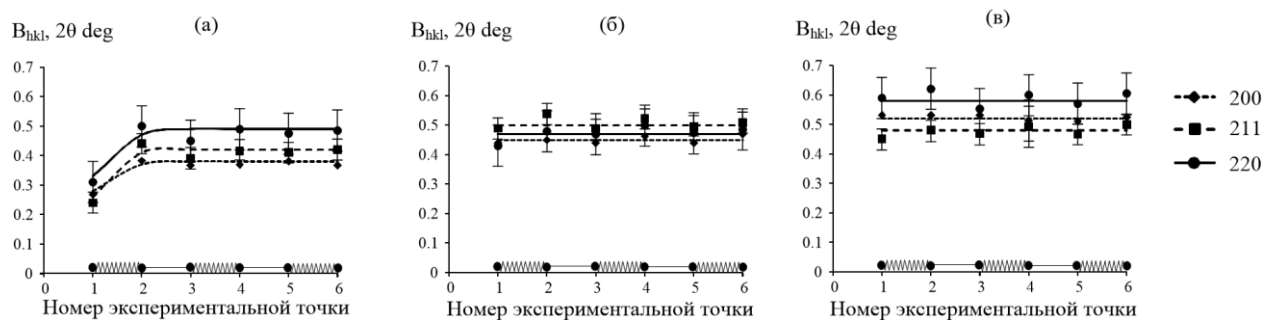


Рисунок 3 Изменение ширины рентгеновских линий β -фазы сплава TNZ после ПДО при 750 °C 30 мин (а) 600 °C 30 мин (б) и сплава TNT после ПДО при 500 °C 1ч + 300 °C 1ч (в) в зависимости от номера экспериментальной точки

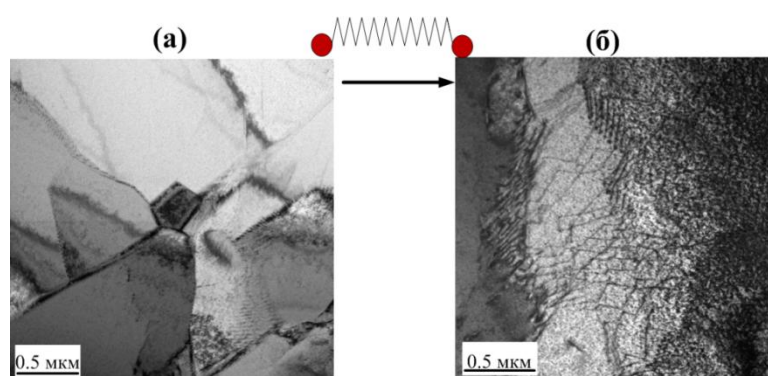


Рисунок 4 – Светлопольные электронномикроскопические изображения структуры сплава TNZ после ПДО при 750 °C в исходном состоянии (а) и после сверхупругого механоциклирования (10 циклов) (б)

На возникновение в результате первого механоциклирования поверхностных растягивающих напряжений, способствующих уменьшению фазового предела текучести и стимулирующих ориентированное образование мартенсита, указывает уменьшение периода решетки β -фазы, измеренного по отражениям от плоскости прокатки.

Из диаграмм нагружения-разгрузки были определены параметры «сверхупругой петли»: эффективный 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. 5 и 6).

Модуль Юнга обоих сплавов непосредственно после ТМО низкий (35 - 45 ГПа) (рис. 5а, б). В сплаве TNT при всех режимах ТМО, кроме режима с дополнительным старением при 300 °C, 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 °C в ходе механических испытаний не изменяется, однако немного (на 5 - 7 ГПа) увеличивается после первой выдержки (рис. 5а). 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. 5б) в отличие от сплава TNT (рис. 5б). Наименьшее стабильное значение модуля Юнга наблюдается у сплава TNZ после ПДО при 600 °C, 30 мин (рис. 5б), 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 в цикле при механоциклировании уменьшается, при выдержке восстанавливается, а при следующих циклированиях опять восстанавливается и уменьшается (рис. 5в, г). Наименьшее значение остаточной деформации у обоих сплавов наблюдается после ПДО при 600 °С, 30 мин, причем у сплава TNZ совершенствование сверхупругого поведения (уменьшение остаточной деформации) происходит быстрее.

Фазовый предел текучести сплава TNT 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. 5д). Более высокий фазовый предел текучести сплава TNT после ТМО с дополнительным старением объясняется более низкой температурой начала мартенситного превращения. Наблюдаемое уменьшение фазового предела текучести при одновременном увеличении дислокационного предела текучести способствует совершенствованию сверхупругого поведения СПФ вследствие более позднего включения необратимой пластической деформации.

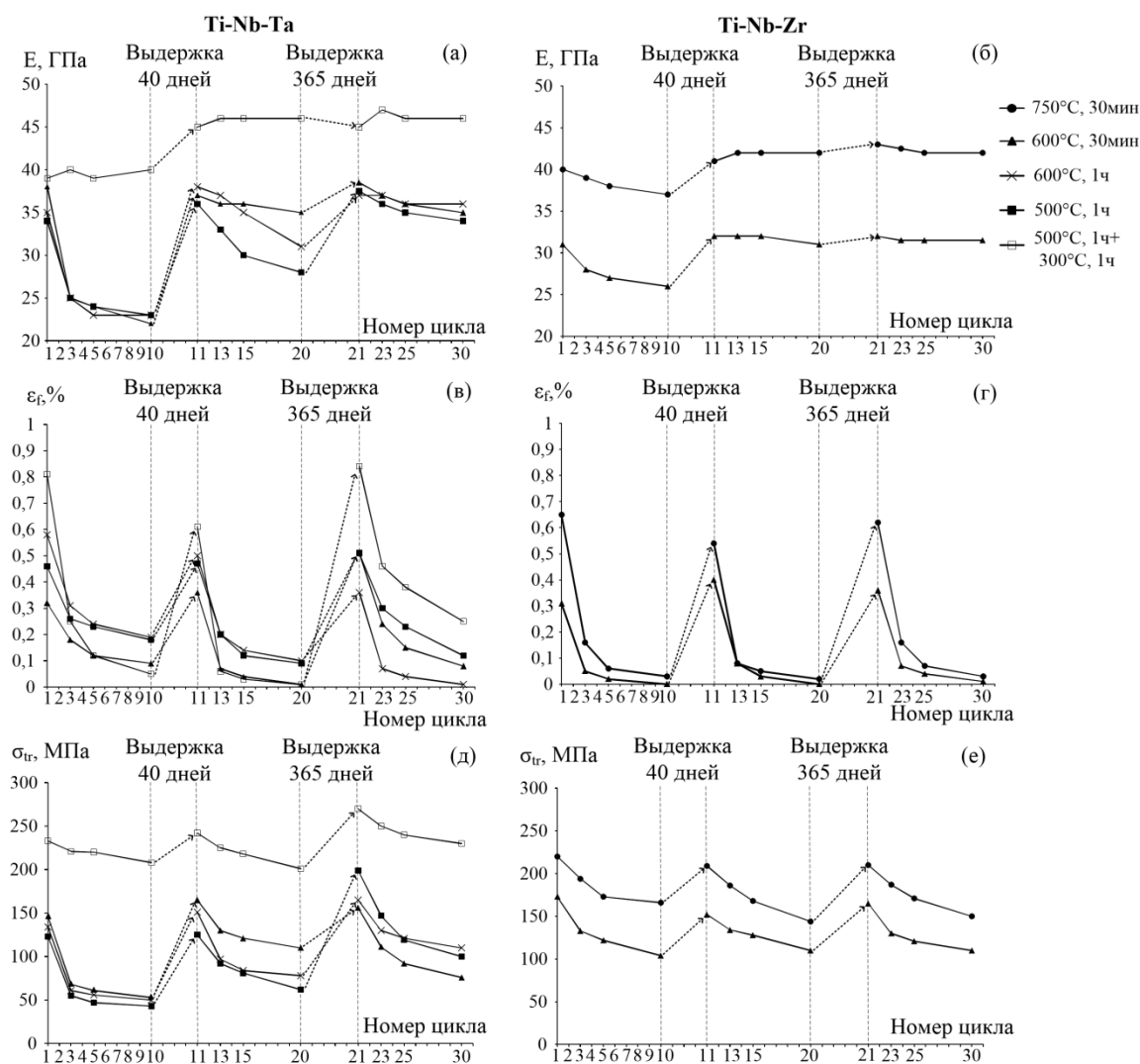


Рисунок 5 – Изменение параметров диаграммы нагружения-разгрузки термомеханически обработанных сплавов TNT (а, в, д) и TNZ (б, г, е) при первичных циклических испытаниях, после выдержки в течение 40 дней и при повторных испытаниях. а, б – модуль Юнга; в, г – остаточная деформация в цикле; д, е – фазовый предел текучести после ПДО по разным режимам

Обращает на себя внимание отсутствие 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.

Наконец, следует иметь в виду, что различия в изменении характеристик сверхупругого поведения сплавов TNZ и TNT могут быть обусловлены не только разным химическим составом, и различием в условиях испытаний, поскольку положение температуры испытания относительно температуры M_s в исследуемых сплавах неодинаково. В сплаве Ti-Nb-Ta температура начала мартенситного превращения лежит выше комнатной температуры, а в сплаве Ti-Nb-Zr – ниже.

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

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

Электронномикроскопическое исследование сплава TNZ (рис. 6) 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. 6а). 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. 6б), дающая характерную дифракционную картину: небольшое азимутальное размытие дифракционных пятен на выбранной площадке. После ПДО при 750 °С, 30 мин наблюдается рекристаллизованная структура β -фазы с размером зерен около в пределах нескольких микрон (рис. 6в).

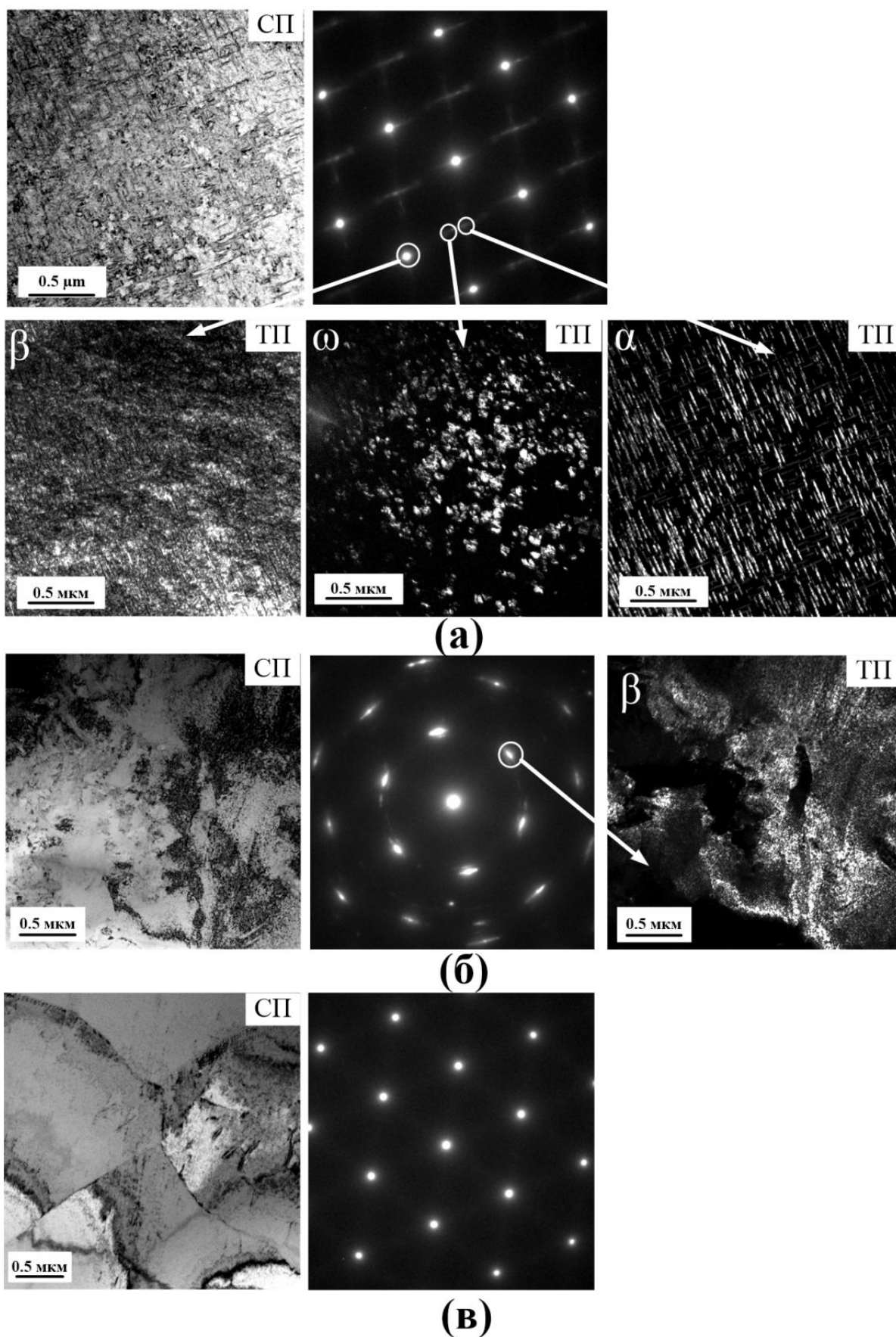


Рисунок 6 – Структура сплава TNZ после ПДО по разным режимам: 450 °C, 1 ч (а), 600 °C, 30 мин (б), 750 °C, 30 мин (в)

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 7. После ПДО при $450\text{ }^\circ\text{C}$ рентгеновские линии β -фазы сильно уширены, что свидетельствует о высокой степени дефектности кристаллической решетки (рис. 7). 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. 7). 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. 7б).

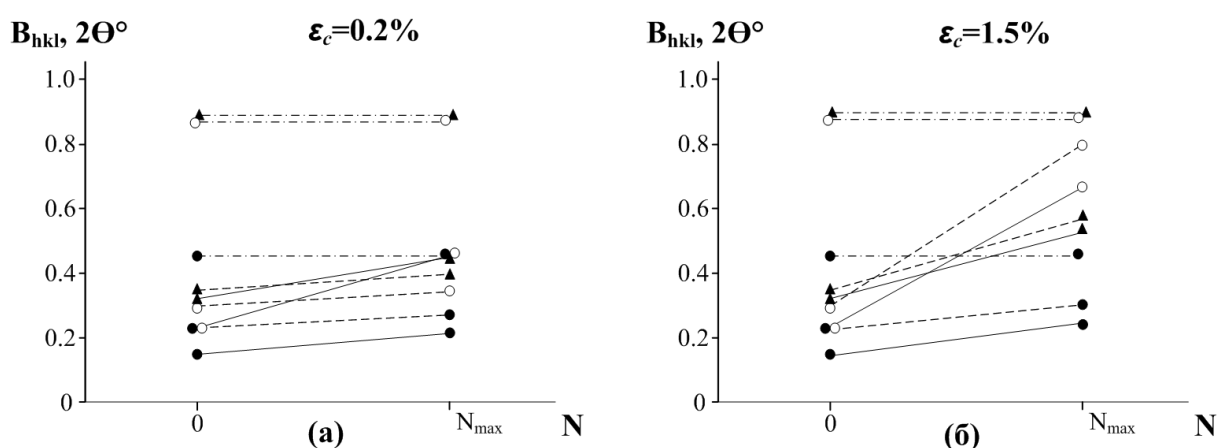


Рисунок 7 Изменение ширины рентгеновских линий (●)- $\{110\}_\beta$, (○)- $\{200\}_\beta$, (▲)- $\{211\}_\beta$ β -фазы сплава TNZ после ПДО при $450\text{ }^\circ\text{C}$, (---), $600\text{ }^\circ\text{C}$ (- - -), $750\text{ }^\circ\text{C}$ (—) после механоциклирования до разрушения с $\varepsilon_c=0,2\%$ (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, подобного тому, как это наблюдали в предыдущих экспериментах (см. главу 3). Этот эффект проявляется в случае наиболее упрочненного состояния, после ПДО при $450\text{ }^\circ\text{C}$, но, в наименьшей степени.

Статические испытания на растяжение до разрушения показали, что после ПДО при $450\text{ }^\circ\text{C}$ сплав Ti-Nb-Zr находится в наиболее упрочненном состоянии ($\sigma_{max}=660\text{ МПа}$), в то же время проявляя наименьшую пластичность ($\delta=2,5\%$). Наибольшей пластичностью ($\delta=15\%$, при $\sigma_{max}=390\text{ МПа}$) отличается образец сплава после ПДО при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Стоит особо отметить наименьшую величину модуля Юнга при этом режиме ТМО ($E=40\text{ ГПа}$ против 54 и 48 ГПа после ПДО при 450 и $750\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно).

Основным результатом усталостных испытаний является долговечность, определяемая числом циклов приведших до разрушения N_{max} . N_{max} увеличивается с уменьшением степени деформации в цикле (рис. 8). При минимальной деформации в цикле ($\varepsilon_c=0,2\%$) сплав TNZ после ПДО при 450°C демонстрирует наилучшее усталостное поведение ($N_{max}>1\times10^6$). В случае ПДО при 600°C N_{max} меньше ($\sim 6\times10^5$). Однако при увеличении ε_c до $0,3\%$ N_{max} у обеих обработок одинаковы. При $\varepsilon_c>0,3\%$ наибольшая усталостная долговечность наблюдается после ПДО при 600°C . Причем чем больше ε_c тем больше преимущество ПДО при 600°C по N_{max} : при $\varepsilon_c=1,5\%$ на порядок (рис. 8). 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°C . После ПДО при 750°C наблюдается наименьшая усталостная долговечность при всех ε_c (рис. 8).

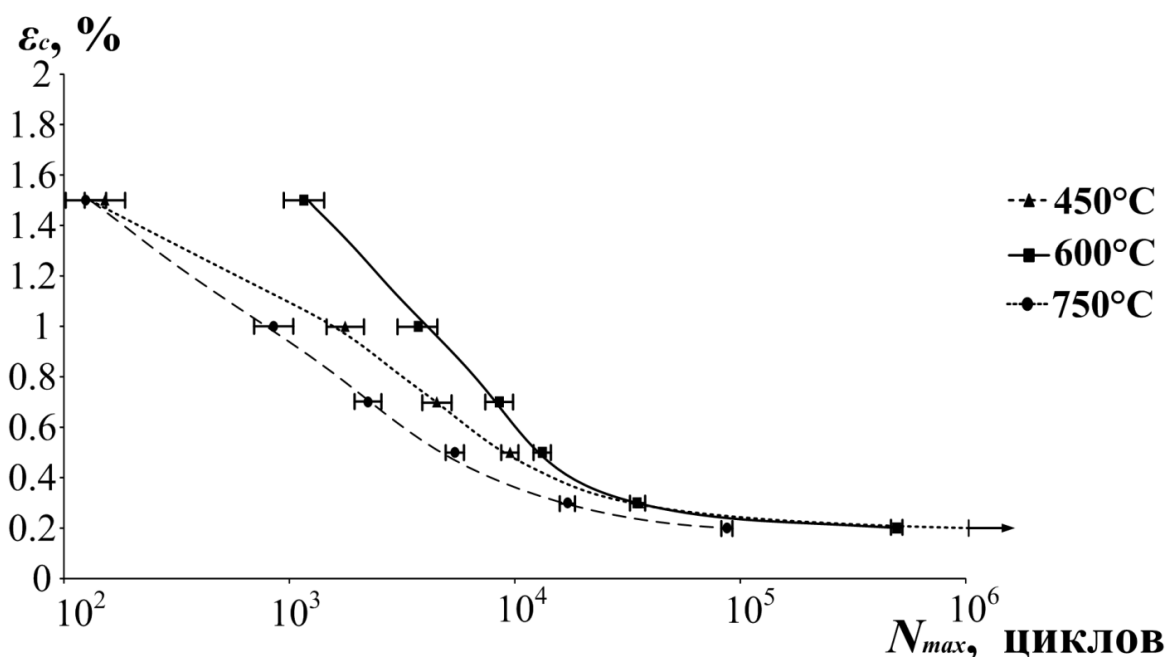


Рисунок 8 – Сравнение числа циклов до разрушения сплава TNZ после ПДО по разным режимам при разных значениях деформации в цикле

На рисунке 9 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. 9а, 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°C (рис. 10а), $0,7\%$ после ПДО при 600°C (рис. 10б) и $1,5\%$ после ПДО при 450°C (рис. 10в).

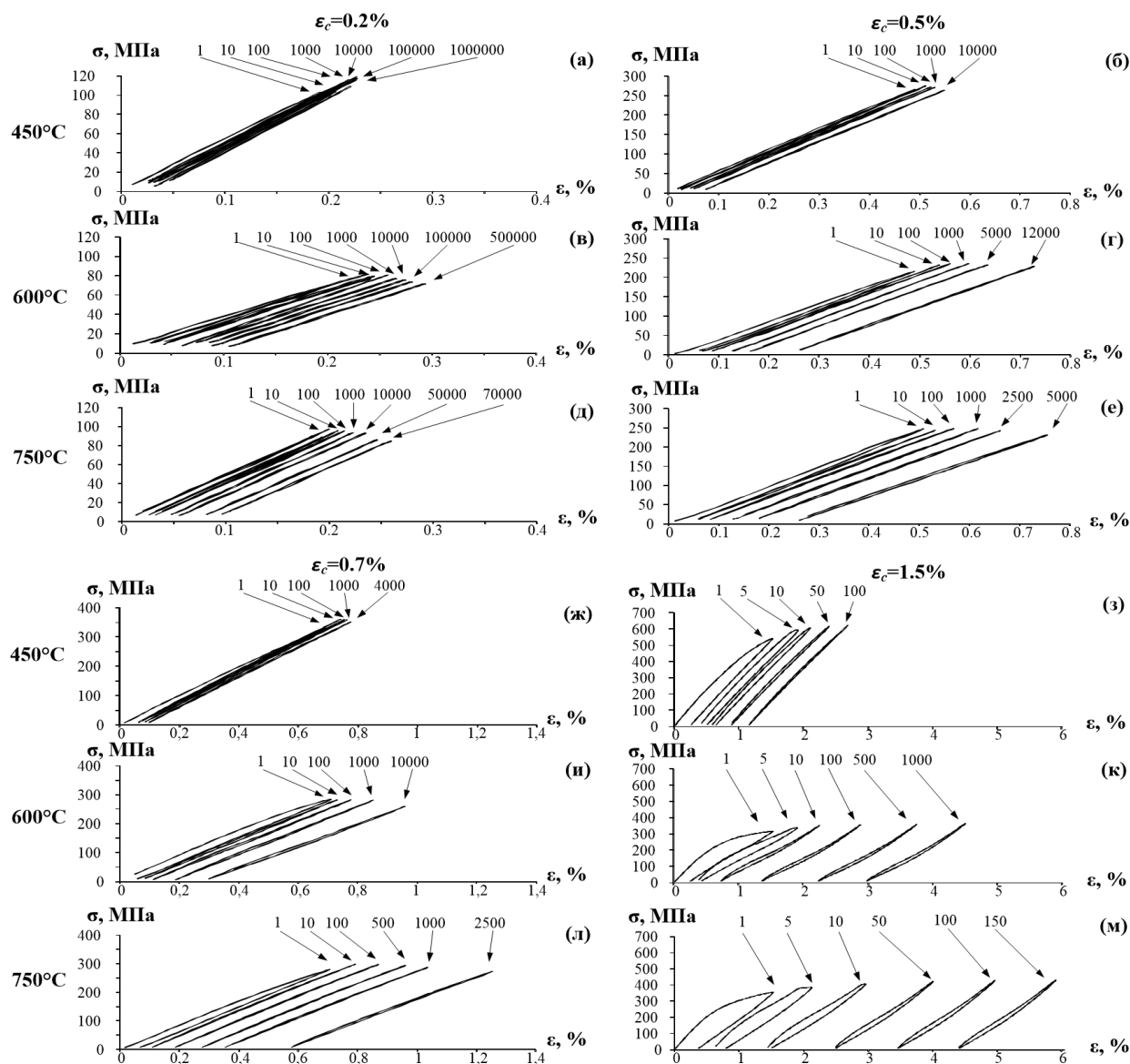


Рисунок 9 – Диаграммы деформации-разгрузки образцов из сплава TNZ полученные в результате механоциклирования с $\varepsilon_c=0,2\%$ (а, в, д), $0,5\%$ (б, г, е), $0,7\%$ (ж, н, л), $1,5\%$ (з, к, м) после ПДО при температурах 450°C (а, б, ж, з), 600°C (в, г, и, к) и 750°C (д, е, л, м). Числа и стрелки над графиками обозначают количество циклов, соответствующее данной диаграмме деформации-разгрузки

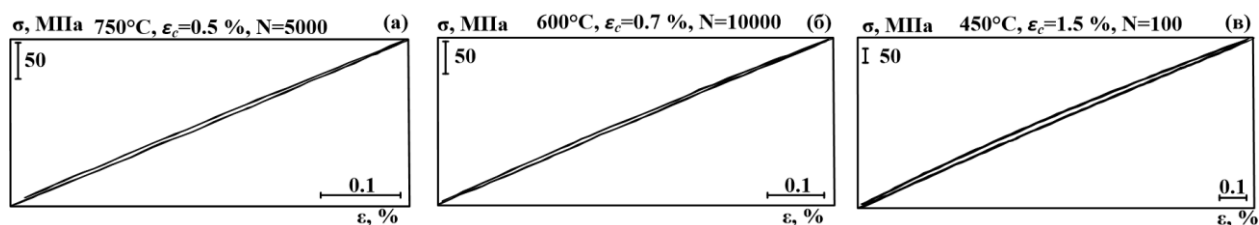


Рисунок 10 – Циклы диаграмм деформации-разгрузки: 5000-й с $\varepsilon_c=0,5\%$ после ПДО при 750°C (а), 10000-й с $\varepsilon_c=0,7\%$ после ПДО при 600°C (б) и 100-й с $\varepsilon_c=1,5\%$ после ПДО при 450°C (в)

Величина модуля Юнга, как показано на рисунке 11а, б стабильна на исходном уровне в ходе механоциклирования с минимальной ε_c (0,2-0,3 %). Испытания после ПДО при 600 и 750°C с $\varepsilon_c=0,5\%$ сопровождаются небольшим (~ 5 ГПа) уменьшением модуля

Юнга (рис. 11в). 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. 11д, е). Такое уменьшение модуля Юнга характерно для функциональных механических испытаний (рис. 5а, 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. 11е), что обусловлено весьма высоким фазовым пределом текучести в этом наиболее упрочненном состоянии.

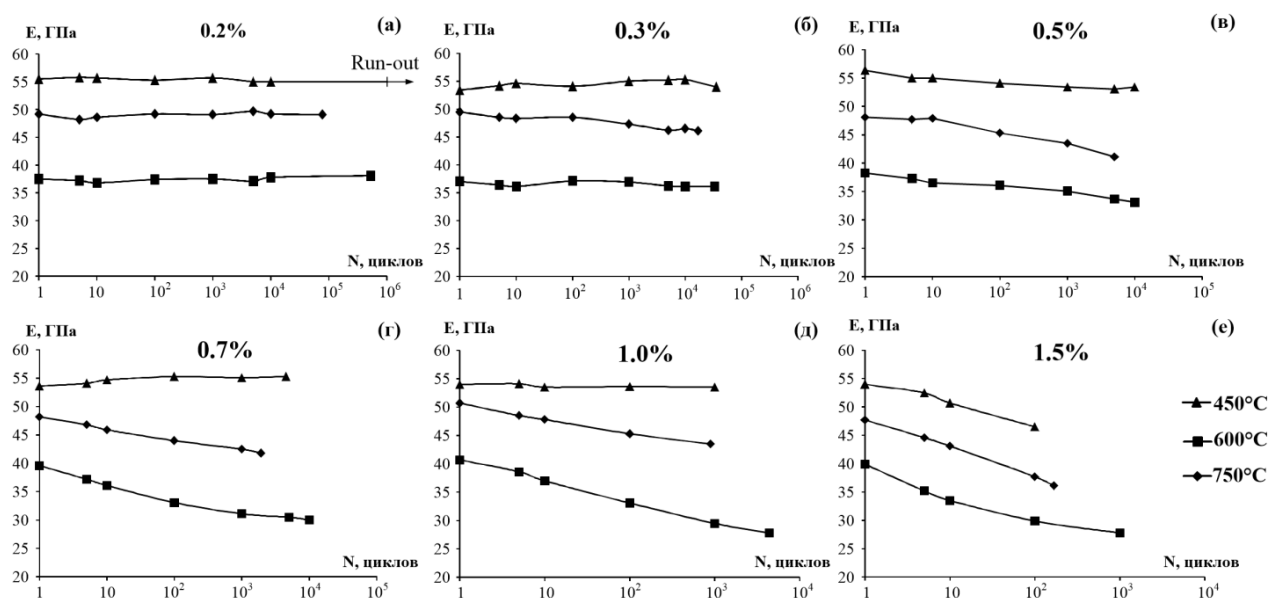


Рисунок 11 – Изменение модуля Юнга сплава TNZ после ПДО по разным режимам при усталостных механоциклических испытаниях с $\varepsilon_c=0,2\%$ (а), $0,3\%$ (б), $0,5\%$ (в), $0,7\%$ (г), $1,0\%$ (д), $1,5\%$ (е)

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 сверхупругого поведения) с его долговечностью в реальных условиях функционирования имплантата, которые не ограничиваются деформацией в условно упругой области.

Глава 5. Исследование характеристик поверхности СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta, сформированной в результате ТМО по разным режимам

В заключительной части работы проведено комплексное исследование характеристик поверхности СПФ, сформированной в результате ПДО по разным режимам, и показано, как они сочетаются с функциональными характеристиками основного материала.

В интервале температур ПДО от 500 °С до 800 °С происходит монотонное увеличение толщины (h) оксидного слоя в среднем от 1 мкм до 2 мкм (рис.11), причем при низких температурах (500-600 °С) толщина слоя на сплаве TNZ систематически больше. 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.11).

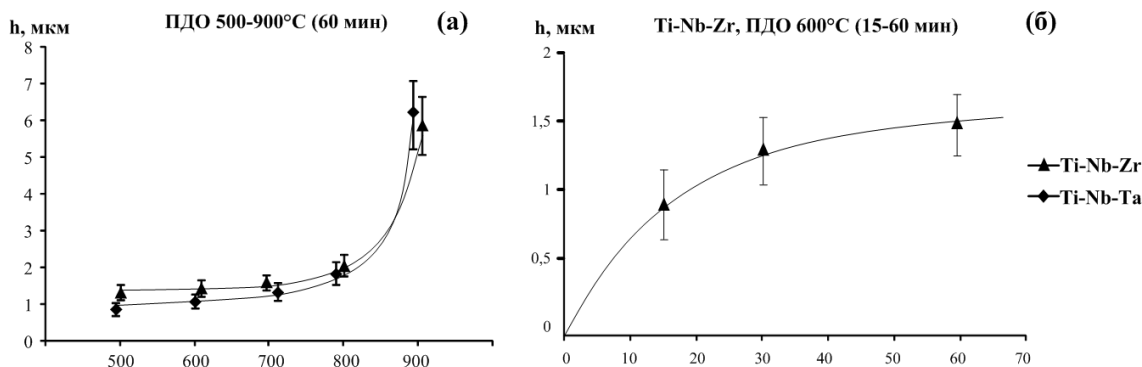


Рисунок 11 – Изменение толщины покрытия на поверхности сплавов TNT (а) и TNZ (а, б) в зависимости от температуры (а) и времени (б) ПДО

Рентгеновская дифрактометрия поверхности СПФ TNZ и TNT показала, что ПДО по режимам 500 °C (1 ч) и 600 °C (30 мин) приводит к появлению на рентгенограмме линий 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. Вероятно, они принадлежат ZrO_2 или другой фазе внедрения на основе Zr. С повышением $T_{\text{пдо}}$ 500→800 °C линии рутила и анатаза усиливаются, причем линии рутила – гораздо быстрее. ПДО при 900 °C приводит к существенному изменению рентгеновской дифрактограммы: наблюдается резкое уменьшение интенсивности линий α - и β -фаз, значительное усиление линий рутила, отсутствие линий анатаза и появление большого числа новых линий новой фазы TiNb_2O_7 .

Судя по изображению участка поверхности СПФ TNZ (рис. 12), 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.

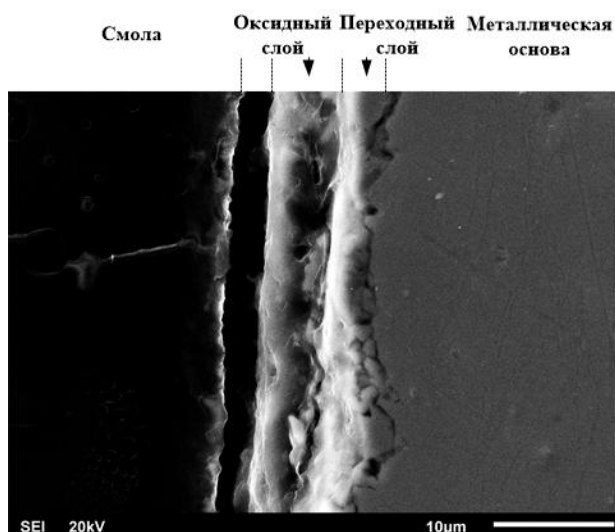


Рисунок 12 – Изображение участка поверхностного слоя сплава TNZ (ПДО при 600 °C), СЭМ (при использовании вторичных электронов)

При помощи современных методов изучения состояния поверхностных слоев определяли следующие их характеристики (табл. 2): толщина (h), параметр шероховатости (R_a), критическая нагрузка (L_c), приведенный износ (I), контактный угол смачивания (α), величины модуля Юнга (E_1/E_{120}), упругого восстановления (R_1/R_{120}) и твердости (H_1/H_{120}), определенные при нагрузках 1 и 120 мН на индентор, соответствующих индексам.

Таблица 12 – Характеристики поверхностного слоя исследуемых сплавов

Материал	Режим ТО	h , мкм	R_a , мкм	L_c , Н	E_1/E_{120} , ГПа	R_1/R_{120} , %	H_1/H_{120} , ГПа	I , мм ³ /(Н·м)	α , град
TNZ	500 °С, 1 ч	1,2	0,21	23,4	124	57	11,9		
	600 °С, 15 мин	0,8	0,11	15,3	119	55	10,5		
	600 °С, 30 мин*	1,3	0,12	28,2	117/88	62/36	11,7/6,9	$8,3 \cdot 10^{-6}$	37
	600 °С, 1 ч	1,4	0,17	31,1	123	73	13,4		
	700 °С, 1 ч	1,6	0,14	33,2	132	47	10,2		
	800 °С, 1 ч	1,9	0,15	39,8	117	29	5,1		
	900 °С, 1 ч	5,9	1,29	84,5	82	18	3,9		
TNT	500 °С, 1 ч	0,9	0,21	15,1	84	64	11,7		
	600 °С, 30 мин*	0,8	0,12	18,3	99/77	50/25	8,1/4,1	$9,7 \cdot 10^{-7}$	40
	600 °С, 1 ч	1,1	0,17	19,1	99	68	11,2		
	700 °С, 1 ч	1,2	0,17	21,7	155	39	8,5		
	800 °С, 1 ч	1,8	0,14	28,1	160	27	6,7		
	900 °С, 1 ч	6,3	1,13	55,2	89	19	4,4		
Ti-Ni	430 °С, 1 ч*	0,8	0,05	66,3	53/52	28/19	2,5/1,8	$8,9 \cdot 10^{-6}$	69
Ti-G4	600 °С, 30 мин*	0,5	0,05	7,8	120/133	53/9	8,5/2,5	$1,1 \cdot 10^{-4}$	79

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

При испытании методом измерительного царапания отслоение или хрупкое разрушение оксидного слоя не наблюдается, что свидетельствует о когезионном механизме его разрушения. Значения критической нагрузки, приводящей к полному истиранию поверхностного слоя сплава TNT систематически меньше, чем у сплава TNZ при одинаковой температуре ПДО (табл. 2). У обоих сплавов они превышают 15 Н, что говорит о общем достаточно высоком уровне когезионной прочности сцепления оксидного слоя с подложкой сплава.

Твердость формируемых при ТМО поверхностных слоев СПФ TNZ и TNT находится в пределах от 3,9 до 13,4 ГПа (табл. 2), и при оптимальных режимах ПДО она значительно выше, чем у сплава TN, и сравнима с титаном. Величина модуля Юнга

приповерхностных слоев исследуемых сплавов невысокая и не превышает 130 ГПа. Наименьшие её значения СПФ TN, TNZ и TNT проявляют после ПДО по оптимальным режимам. Низкое значение E для характерно для этих сплавов вследствие формирования особого «предмартенситного» состояния вблизи интервала мартенситного превращения. Следует также отметить высокое упругое восстановление формируемого в ходе ПДО при 600 °С оксидного слоя ($R_f=50-73\%$) (табл. 2). После снятия нагрузки в 1 мН в большинстве случаев не удавалось металлографически обнаружить отпечаток от индентора.

Наилучшую износостойкость поверхности продемонстрировал СПФ TNT ($I=9,7 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$). 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. 2), в отличие от оксидного слоя на поверхности технически чистого титана ($I=1,1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$).

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 чистого титана 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 имплантата. Различие этой характеристики вероятнее всего является следствием более развитой шероховатости поверхности в сравнении с поверхностью контрольных материалов, характеризуемой параметром R_a (табл. 2).

Исходя из анализа полученных результатов, наиболее выгодную с точки зрения физико-механических характеристик, модификацию поверхности сплавов TNZ и TNT удастся 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, в т. ч. наносубзеренную, дислокационную субструктуру β -фазы значительное исходное упрочнение затрудняет дальнейшие структурные изменения, поэтому структурное состояние стабильно в ходе последующих серий испытаний и длительных промежуточных выдержек.

2. Исходная величина модуля Юнга исследуемых наносубзеренных сплавов низкая (30-40 ГПа), она уменьшается в ходе первой серии циклических испытаний до 22-30 ГПа, восстанавливает исходное значение после выдержки в течение 40 дней, после чего в сплаве TNZ остается стабильной в ходе последующих экспериментов. В сплаве TNT полная стабилизация модуля Юнга не достигается только после дополнительного старения при 300 °С, однако на значительно более высоком уровне.

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 и резко уменьшаются (причем σ_{tr} – в меньшей мере) в ходе повторных серий испытаний. В совокупности с повышением дислокационного предела текучести при циклировании 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, 30 мин. 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 величине модуля Юнга и совершенству сверхупругого поведения) с его долговечностью в реальных условиях функционирования имплантата, 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 TiO_2 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».

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, M. Petrzhik, M. Filonov, Y. Pustov, S. Dubinskiy, Y. Zhukova, A. Korotitskiy, V. Sheremetyev. Thermomechanical treatment of Ti-Nb solid solution based SMA. *Materials Science Foundations*, 2015, v. 81-82, p. 342-405.

2. В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, Ю.С.Жукова, В.Браиловский, М.И.Петржик, С.Д.Прокошкин, Ю.А.Пустов, М.Р.Филонов. Исследование механических и электрохимических характеристик термомеханически обработанных сверхупругих сплавов Ti-Nb-(Ta,Zr). *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2013, № 2, с. 43-52.
3. S.Prokoshkin, V.Brailovski, M.Petrzhik, M.Filonov, V.Sheremetyev. Mechanocyclic and time stability of loading-unloading diagram parameters of nanostructured Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Zr SMA. *Materials Science Forum*, 2013, v. 738-739, p. 481-485.
4. В.А. Шереметьев, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, С.М.Дубинский, А.В. Коротицкий, М.Р.Филонов, М.И.Петржик Исследование стабильности структуры и сверхупругого поведения термомеханически обработанных сплавов с памятью формы Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta. *Физика металлов и металловедение*, 2015, 116, №4, с. 437-448.
5. С.Д.Прокошкин, В.Браиловский, А.В.Коротицкий, К.Э.Инаекян, А.М.Глезер, С.М.Дубинский, В.А.Шереметьев. Формирование наносубзеренной и нанокристаллической структур в термомеханически обработанных сплавах с памятью формы на основе Ti-Ni и Ti-Nb. Матер. 50 Международного симпозиума «Актуальные проблемы прочности», Часть 1, 27.09-01.10.2010, Витебск, Беларусь, Витебск: ВГТУ, 2010, с. 63-65.
6. С.Д.Прокошкин, В.Браиловский, К.Э.Инаекян, С.М.Дубинский, А.В.Коротицкий, М.И.Петржик, М.Р.Филонов, В.А.Шереметьев. Роль наноструктур в формировании функциональных свойств сплавов с памятью формы Ti-Nb-(Zr,Ta). Сб. матер. IV Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2011», 01-04.03.2011, М.: ИМЕТ РАН, 2011, с. 347.
7. В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, Ю.С.Жукова, В.Браиловский, М.Р.Филонов, М.И.Петржик, С.Д.Прокошкин. Исследование механического и электрохимического поведения термомеханически обработанных сверхупругих сплавов Ti-Nb в наноструктурном состоянии. Материалы международной конф. «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении», 13-15.10.2011, Белгород: ИПЦ «ПОЛИТЕРРА», 2011, с. 146-147.
8. В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, Ю.С.Жукова, В.Браиловский, М.Р.Филонов, М.И.Петржик, С.Д.Прокошкин. Исследование механического и электрохимического поведения термомеханически обработанных сверхупругих сплавов на основе системы Ti-Nb. Тез. докл. международной науч.-техн. конф. «Инновационные технологии обработки металлов давлением», посв. 100-летию со дня рождения П.И.Полухина, 18-20.10.2011, М.: Изд. Дом МИСиС, 2011, с. 27-28.
9. М.И.Петржик, В.А.Шереметьев, М.Я.Бычкова, С.Д.Прокошкин, Е.А.Левашов. Изучение сплавов Ti-Nb-(Zr,Ta) с памятью формы методом измерительного царапания. Тез. докл. науч.-техн. семин. «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 26-28.10.2011, М.: НИТУ «МИСиС», 2011, с. 68.
10. В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, В.Браиловский, С.Д.Прокошкин, М.И.Петржик, М.Р.Филонов, К.Э.Инаекян. Исследование характеристик сверхупругого поведения и прочности поверхностного слоя термомеханически обработанных сплавов Ti-Nb-(Ta,Zr). Сб. трудов VI Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур», ПРОСТ 2012, 17-19.04.2012, М.: НИТУ «МИСиС», 2012, с. 143.
11. S.Prokoshkin, V.Brailovski, M.Petrzhik, M.Filonov, M.Sheremetyev. Mechanocyclic and Time Stability of Loading-Unloading Diagram Parameters of Nanostructured Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Zr SMA. Book of Abstrs. 9th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2012, 09-16.09.2012, St.-Petersburg, 2012, p. 99.

12. С.Д.Прокошкин, В.Браиловский, К.Э.Инаекян, А.В.Коротницкий, С.М.Дубинский, В.А.Шереметьев, М.И.Петржик, М.Р.Филонов. Особенности структуры и стабильность функционального поведения сплавов с памятью формы Ti-Nb-(Zr,Ta). Сб. тезисов VII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», ФППК 2012, посвященной 110-летию со дня рождения академика Г.В.Курдюмова, 30.10-02.11.2012, Черноголовка, 2012, с. 39.
13. В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, К.Э.Инаекян В.Браиловский, С.Д.Прокошкин, М.Р.Филонов. Исследование стабильности параметров сверхупругой деформации термомеханически обработанных сплавов Ti-Nb-(Ta,Zr) при многоцикловых механических испытаниях. Сб. материалов 53-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Часть 1, 02-05.10.2012, Витебск, Беларусь, с. 51-53.
14. В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, В.Браиловский, С.Д.Прокошкин, К.Инаекян. Исследование стабильности структуры и характеристик сверхупругого поведения сплавов с памятью формы Ti-Nb-Zr(Ta). Сб. материалов V Всероссийской конференции по наноматериалам, НАНО 2013, 23-27.10.2013, Звенигород. М.: ИМЕТ РАН, 2013, с. 253-255.
15. В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, В.Браиловский, С.Д.Прокошкин, К.Э.Инаекян, М.И.Петржик, М.Р.Филонов. Исследование стабильности структуры и характеристик сверхупругого поведения сплавов с памятью формы Ti-Nb-Zr(Ta). Сб. докладов международного научно-технического конгресса «ОМД 2014. Фундаментальные проблемы. Инновационные материалы и технологии». Ч. 2. М.: ООО «Белый ветер», 2014, с. 439.
16. А.М.Казакбиев, В.А.Шереметьев, М.И.Петржик, С.М.Дубинский, О.А.Ушакова, С.Д.Прокошкин. Исследование структуры и механических характеристик поверхностных слоев термомеханически обработанного сплава с памятью формы Ti-Nb-Zr медицинского назначения. Сб. трудов VII-й Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур», ПРОСТ 2014, 22-24.04.2014, Москва. М.: Почерк Мастера, 2014, с. 121.
17. В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, В.Браиловский, С.Д.Прокошкин, М.И.Петржик, М.Р.Филонов. Стабильность параметров структуры и сверхупругого поведения сплавов с памятью формы Ti-Nb-Zr(Ta). Сб. трудов VII-й Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур», ПРОСТ 2014, 22-24.04.2014, Москва. М.: Почерк Мастера, 2014, с. 126.