

На правах рукописи

Конопацкий Антон Сергеевич

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХУПРУГИХ СПЛАВОВ Ti-Nb-Zr-Ta  
МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Специальность 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2016

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

**Научный руководитель**

Жукова Юлия Сергеевна

Кандидат технических наук,

Старший научный сотрудник НИТУ  
«МИСиС»

**Официальные оппоненты:**

Столяров Владимир Владимирович

Доктор технических наук,

Профессор ИМАШ РАН

Сундеев Роман Вячеславович

Кандидат физико-математических наук,

Старший научный сотрудник ФГУП  
«ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина»

**Ведущая организация**

«Институт металлургии и металловедения  
им. А.А. Байкова РАН»

Защита диссертации состоится «24» ноября 2016 г. в 15-00 на заседании диссертационного совета Д 212.132.12 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 110949, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, в аудитории А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Ученый совет. Копии отзывов можно присылать по email: [ankonopatsky@gmail.com](mailto:ankonopatsky@gmail.com)

Автореферат разослан «\_\_\_»

2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Горшенков М. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

На сегодняшний день большим приоритетом обладает задача по разработке материала способного заменить костную ткань. Используемые в настоящее время материалы не обладают полным комплексом необходимых свойств, вследствие чего требуются новые подходы к решению задачи по разработке биосовместимых сплавов.

К подобным материалам предъявляются высокие требования биомеханической и биохимической совместимости с костной тканью. В основе биомеханической совместимости лежит подобие механических свойств сплава и костной ткани. Ключевыми свойствами в данном случае являются: низкий модуль Юнга, для костной ткани не превышающий 40 ГПа, а также свойство сверхупругости, позволяющее материалу обратимо накапливать значительную деформацию. Как правило, деформации в костной ткани не превышают 0,5%, однако в случае экстремальных нагрузок данная величина может быть и значительно выше. Чем ближе величина модуля упругости сплава к модулю упругости кости, тем в меньшей степени будет проявляться эффект экранирования, заключающийся в перераспределении нагрузок на более жесткие составляющие системы имплантат-кость. В условиях, когда имплантат принимает на себя большую часть нагрузок, кость со временем деградирует, что в итоге приводит к травме и необходимости в повторной операции, а также реабилитационном цикле по восстановлению костной ткани. С другой стороны, количественная характеристика сверхупругости может и должна превышать величину обратимой деформации свойственной кости. Это связано с тем, что по мере эксплуатации имплантата, сроки которой достигают десятков лет, возможна деградация его функциональных свойств.

В основе сверхупругого поведения сплавов системы Ti-Nb лежит обратимое мартенситное превращение высокотемпературной  $\beta$ -фазы с ОЦК решеткой в низкотемпературную  $\alpha'$ -фазу с ромбической решеткой –  $\beta \leftrightarrow \alpha'$ . Максимальную деформацию решетки исходной фазы при таком превращении называют кристаллографическим ресурсом обратимой деформации (КРД), являющимся количественной характеристикой сверхупругого поведения материала.

К сплавам, проявляющим наиболее выраженное сверхупругое поведение, относят никелид титана, демонстрирующий до 10% обратимой деформации, однако он содержит потенциально опасный для организма никель. Поэтому большое внимание привлекли безникелевые сверхупругие титановые сплавы. Как правило, для них характерны не слишком высокие значения ресурса обратимой деформации – около 3%.

В связи с этим важной задачей является обеспечение сплаву необходимого ресурса обратимой деформации.

Для удовлетворения требований биохимической совместимости сплав не должен вызывать воспалительных процессов и аллергических реакций в организме. Основой для этого является использование только безопасных элементов в качестве компонентов сплава, к которым относятся: Ti, Nb, Ta, Zr.

На основе предыдущих результатов было установлено, что наиболее перспективными безникелевыми сверхупругими сплавами являются Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr, обладающие 3 и 3,2% ресурса обратимой деформации соответственно. Было показано, что использование в качестве легирующего элемента циркония приводит к более полному проявлению сверхупругости, но в то же время несколько большей величине модуля Юнга, связанной с выделением мелкодисперсной охрупчивающей  $\omega$ -фазы. Добавки тантала в свою очередь подавляют образование как атермической, так и изотермической  $\omega$ -фазы, что положительно сказывается на величине модуля Юнга, но величина возвращаемой деформации в этом случае ниже, чем при легировании цирконием.

Для сочетания положительных сторон каждого из двух сплавов было предложено обратить внимание на четырёхкомпонентные сплавы Ti-Nb-Zr-Ta. Таким образом была сформулирована основная цель настоящей работы:

### **Цель работы**

Разработка технологии получения сплавов системы Ti-Nb-Zr-Ta, проведение поиска перспективных химических составов сплавов, наиболее полно проявляющих свойство сверхупругости, и исследование их функциональных свойств.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

- определить оптимальный метод получения слитков малого развеса сплавов системы Ti-Nb-Zr-Ta, отработать технологию получения сплавов выбранным методом, получить серию сплавов с заданным химическим составом;
- исследовать микроструктуру, химический состав и однородность полученных сплавов;
- исследовать фазовый состав и провести оценку функциональных свойств материала;
- провести механические испытания наиболее перспективных сплавов;
- провести электрохимические исследования в модельном биологическом растворе;

### **Научная новизна**

1. Экспериментально показано, что новые сплавы Ti-Nb-Zr-Ta обладают наиболее высоким кристаллографическим ресурсом обратимой деформации ( $\varepsilon_{\max} = 6\%$ ) среди известных безникелевых сверхупругих титановых сплавов, в два раза превосходя сплав сравнения Ti-22Nb-6Zr по данному параметру.
2. Показано, что ниобий в большей степени, чем тантал, влияет на стабилизацию высокотемпературной  $\beta$ -фазы при комнатной температуре в изученных сплавах. Установлено, что мартенсит, образующийся в ходе охлаждения, и мартенсит, образующийся в ходе деформации, обладают одинаковыми параметрами решетки при комнатной температуре.
3. Установлено, что атермическая и изотермическая  $\omega$ -фаза обладает одинаковыми параметрами решетки при комнатной температуре.
4. Показано, что предварительная обработка, состоящая в кратковременном механоциклировании, позволяет эффективно понизить характеристические температурные точки обратимого мартенситного превращения в новых сплавах.
5. Показано, что сплавы, обладающие повышенным ресурсом обратимой деформации, также обладают и более высокой усталостной долговечностью.
6. Показано, что легирование сплавов танталом дает возможность контролировать образование охрупчивающей  $\omega$ -фазы.

### **Практическая значимость**

1. Определен оптимальный метод получения сверхупругих титановых сплавов Ti-Nb-Zr-Ta, установлены параметры процесса получения сплавов, обеспечивающие требуемое качество слитков. Установлено, что требуется не менее 5 последовательных переплавов в условиях повышенного давления защитной атмосферы в рабочей камере с предварительным переплавом геттера.
2. Найдены химические составы сплавов, обладающие повышенными функциональными свойствами и расширяющие область применения материала в медицине.
3. Установлен оптимальный режим термомеханической обработки полученных сплавов, обеспечивающий материалу требуемый комплекс функциональных свойств при комнатной температуре.

Работа выполнялась в соответствии с тематическими планами НИОКР университета по следующим проектам:

- проект № 2.1.2/10025, АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009 – 2011 годы);
- государственный контракт № 16.740.11.0014, соглашение № 14.А18.21.1099 в рамках ФЦНТП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013;
- государственный контракт № 11.519.11.3008, ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»;
- проект в рамках Программы создания и развития НИТУ «МИСиС» на 2009 – 2017 годы;

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

Обоснование выбора метода получения сверхупругих титановых сплавов. Закономерности влияния технологических параметров вакуумно-дугового переплава на качество получаемых слитков.

Результаты поиска химических составов, обеспечивающие сплаву повышенные функциональные свойства.

Особенности микроструктуры и фазового состава сплавов системы Ti-Nb-Zr-Ta.

Результаты исследований функциональной долговечности сплавов на основе Ti-Nb-Zr-Ta.

#### **Апробация работы**

Результаты работы представлены автором на всероссийских и международных конференциях: VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (15-18 ноября 2011 г., Москва, ИМЕТ РАН); IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (23-26 октября 2012 г., Москва, ИМЕТ РАН); VI Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (17-19.04.2012, Москва, НИТУ «МИСиС»); International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials ISMANAM-2012 (18-22.06.2012, Москва, НИТУ «МИСиС»); Всероссийская конференция

по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат-2013» (28 февраля – 01 марта 2013г., ФГУП "ВИАМ"); Международная заочная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы в научной работе и образовательной деятельности» (Россия, Тамбов, 31.01.2015 г.); Международная заочная научно-практическая конференция «Современные тенденции в науке и образовании» (Россия, Тамбов, 31.10.2015 г.); Международная научная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы», (26-30 мая 2014г., г. Витебск), доклад отмечен грамотой; VII-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (22-24 апреля 2014г., г. Москва); II Всероссийская научная Интернет-конференция с международным участием «Нанотехнология в теории и практике» (г. Казань, 6 мая 2014 г.); XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) (16-19 октября 2014 г., ИМЕТ РАН, г. Москва).

### **Публикации**

По материалам работы имеется 31 публикация, в том числе 13 статей в рецензируемых журналах, из них 13 в изданиях из перечня ВАК.

### **Личный вклад автора**

Автор провел анализ литературных данных по теме исследования, выполнил основную часть экспериментов, участвовал в обработке и анализе полученных экспериментальных данных, подготовке научных статей, принимал участие в конференциях.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, включая литературный обзор, выводов и списка используемой литературы. Работа изложена на 134 странице, содержит 58 рисунков и 20 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение** отражает актуальность темы диссертации, содержит общее описание работы, поставленные цели и задачи, а также основные положения, выносимые на защиту.

**Глава 1** содержит аналитический обзор литературы, в котором приведены данные о термоупругом мартенситном превращении, сверхупругости и эффекте памяти формы, сплавах на основе титана, современных методах получения высокорреакционных сплавов, достижениях в разработке биосовместимых сплавов, влиянии содержания легирующих элементов на функциональные свойства сплавов, методах обработки поверхности и повышения характеристик биосовместимости, биорезорбируемых и пористых материалах.

В результате анализа литературы сделан вывод о перспективности повышения биосовместимых характеристик сплавов медицинского назначения путем поиска химического состава сплава, обеспечивающего высокие функциональные свойства материала, а также проведения оптимальной термомеханической обработки.

**Глава 2** содержит описание материалов и методов исследования.

В качестве шихтовых материалов использовались йодидный титан, йодидный цирконий, технически чистый ниобий и технически чистый тантал с известным содержанием примесей.

Плавка проводилась в оригинальной вакуумно-дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом, а также в вакуумно-индукционной печи Leybold-Heraeus с использованием тигля из BeO, позволяющего проводить переплав при температурах до 2000 °С. Для вакуумно-дугового переплава использовались два типа медных водоохлаждаемых кристаллизаторов, один из которых предусматривал предварительный переплав геттера. Все плавки проводились в защитной атмосфере аргона. Масса слитков составляла от 40 до 150 г в зависимости от используемого кристаллизатора. Плавка занимала 1-1,5 мин. Время переплава в вакуумно-индукционной печи достигало 34 минут, масса слитка не превышала 105 г.

Резка слитков проводилась методами механической и электроискровой резки.

Поверхность полученных образцов была подготовлена на шлифовальной бумаге зернистостью от 120 до 4000. Полировка проводилась на полировальном сукне с использованием с использованием суспензии 0,1 мкм SiO<sub>2</sub>. Все образцы проходили ультразвуковую очистку в ацетоне.

Исследование микроструктуры проводилось на световом оптическом микроскопе Versamet-2 Union с увеличением от 50 до 1000. Для травления поверхности использовались растворы кислот: 2HF:1HNO<sub>3</sub>:17H<sub>2</sub>O, 1HF:15HNO<sub>3</sub>:5H<sub>2</sub>O, 1HF:4HNO<sub>3</sub>:5H<sub>2</sub>O.

Исследование химического состава и однородности распределения компонентов сплава в слитке проводилось методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующих электронных микроскопов JEOL 6700F и 7600F с приставками для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Данные по химическому составу были получены как интегрально со всей исследованной поверхности, так и локально – с области поверхности площадью около 5 мкм<sup>2</sup>. Для изучения однородности были построены карты распределения элементов с разным временем набора сигнала.

Определение содержания основных примесей в сплавах проводилось методом восстановительного плавания на анализаторе Leco TC-600.

Холодная прокатка образцов сплавов осуществлялась в несколько проходов на двухвалковом лабораторном стане LM 120 CHINETTI snc и четырехвалковом лабораторном стане FENN 4-046 MILL. Величина истинной деформации  $e$  составляла 0,3 и определялась из следующего соотношения:  $e = \ln \frac{h_0}{h}$ , где  $h_0$  – исходная толщина образца,  $h$  – конечная толщина образца.

Термообработка на воздухе была проведена в лабораторной электропечи СНОЛ-16251/11-ИЗ и Pyradia tabletop furnace. Термообработка в токе аргона была проведена в лабораторной электропечи Borel KN 1050-320. Для проведения отжига был выбран температурный интервал от 400 до 900 °С. Время отжига составляло 30 мин. Закалка проводилась в воде. С целью изучения влияния содержания тантала на выделение  $\omega$ -фазы было проведено старение при температуре 300 °С в течение 10 часов в токе аргона.

Измерение твердости проводилось на твердомере WOLPERT 02MVD методом Виккерса с целью построения зависимостей величины твердости от температуры постдеформационного отжига. В качестве образца сравнения был выбран деформированный, но не отожженный образец. Данные зависимости были использованы для определения оптимального режима ТМО. Нагрузка составила 3 кг. Испытания проводились при комнатной температуре. Выдержка под нагрузкой составляла 10 с.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометрах Rigaku Ultima IV с климатической приставкой R300 и PANalitical X'Pert PRO с низкотемпературной приставкой ТТК450, использовалось монохроматизированное CuK $\alpha$  излучение. В качестве дополнительных обработок образцов для проведения рентгеноструктурного исследования была выбрана дополнительная холодная прокатка с величиной остаточной деформации 5-

7%. Для проведения съемки на PANalitical X'Pert PRO с низкотемпературной приставкой ТТК450 был выбран следующий режим: проведение съемки вне низкотемпературной приставки при комнатной температуре, проведение съемки в низкотемпературной приставке при комнатной температуре, проведение съемки в низкотемпературной приставке при -160 °С, проведение съемки в низкотемпературной приставке при комнатной температуре и заключительное проведение съемки вне низкотемпературной приставки при комнатной температуре. При этом угловой интервал  $2\theta$  составил от 15° до 85°, шаг – от 0,03° до 0,05°, общее время съемки – до 50 мин.

Механические испытания проводили на испытательной машине «Instron 5966-E2», 858 Minibionix II и оригинальной установке для температурного сканирования. Для проведения механических испытаний была выбрана схема: нагружение до величины деформации равной 2%, разгружение, повторение цикла до разрушения образца.

С целью исследования температурного интервала обратимого мартенситного превращения было проведено температурное сканирование. Эксперимент проводился по следующей схеме: образец сплава закреплялся между двумя штангами испытательной машины, одна из которых была сопряжена с датчиком силы. С целью замера рабочей длины образца на него подавалась незначительная нагрузка (15-30 Н). Образец устанавливался в рабочую камеру и охлаждался до -150...-160 °С. Далее образец был деформирован на заданную величину и нагрет с постоянной скоростью. При этом были записаны показания датчика силы и термопары, установленной в камере.

**Глава 3** содержит описание выбора метода получения сплавов и исследование микроструктуры полученных слитков. На основе результатов пробных плавок установлено преимущество метода вакуумно-дугового переплава (ВДП) над вакуумно-индукционным (ВИП) применительно к поставленным задачам. Показано, что слитки, полученные методом ВИП, содержат существенное количество дефектов. В то же время слитки, полученные методом ВДП, не содержали дефектов, но с целью достижения высокой однородности распределения компонентов требовалась отработка технологии получения.

Отработка технологии ВДП проводилась на сплавах системы Ti-Nb. С целью повышения однородности последовательно было увеличено количество переплавов, в ходе которых получались готовые слитки. Было установлено, что для достижения требуемой степени однородности требуется проведение не менее 5 последовательных переплавов с переворачиванием слитка по завершении каждого из них. Показано, что существенно снизить содержание примесей возможно при создании в рабочей камере печи избыточного давления защитной атмосферы аргона. Дальнейшее повышение качества слитка было

достигнуто при использовании кристаллизатора, предусматривающего предварительный переплав геттера, что позволило снизить содержание газообразных примесей в атмосфере рабочей зоны. В качестве материала геттера выбирают высокореакционный металл, в данном случае был использован йодидный титан.

В результате проведенных работы была отработана технология, позволяющая получать качественные слитки малых навесок (до 200 г).

На примере сплава Ti-22Nb-6Ta методами световой и сканирующей электронной микроскопии были исследованы особенности микроструктуры слитков, полученных методом ВДП. Показано, что в сечении слитка можно различить две области, одна из которых, занимающая верхнюю часть слитка, обладает дендритной структурой, а другая, занимающая нижнюю часть слитка, однородной зеренной структурой. Эти области разделяет тонкий переходный слой, включающий в себя как дендритную, так и зеренную структуру. Химический состав зеренной области (71,2Ti-22,6Nb-6,2Ta ат. %) находится в хорошем соответствии с номинальным (72Ti-22Nb-6Ta ат. %). Толщина дендритного слоя для всех образцов оказалась меньше толщины слоя с зеренной структурой. Толщина переходного слоя составляет приблизительно 1,5 мм. При этом интегральный химический состав дендритной области также находится в хорошем соответствии с номинальным составом. Карты распределения элементов с малым временем набора импульсов не позволили выявить различия в химическом составе дендритов и матрицы. Тогда были построены карты распределения элементов с большим временем набора сигнала, приведенные на рисунке 1.

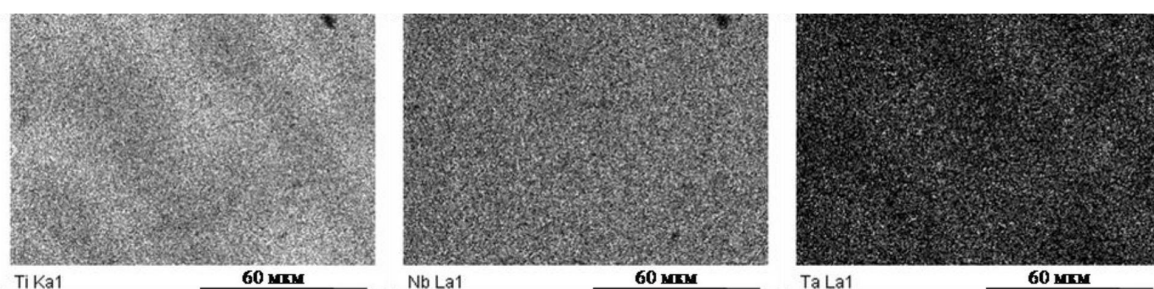


Рисунок 1 – Детализированные карты распределения элементов в дендритной области образца сплава Ti-22Nb-6Ta

На полученных картах распределения титана и тантала можно различить области, соответствующие осям дендрита и матрице, заполняющей межосевое пространство. В то же время на карте распределения ниобия не удастся выделить подобных областей, что

связано с тем, что разница концентраций в дендритах и матрице для ниобия мала. При этом усредненный химический состав области, представленной на рис. 1, хорошо совпадает с номинальным составом, как показано в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав дендритной области образца сплава Ti-22Nb-6Ta №2, ат. %

| Элемент | Номинальный | Измеренный |
|---------|-------------|------------|
| Ti      | 72          | 73,2       |
| Nb      | 22          | 20,7       |
| Ta      | 6           | 6,1        |

Дендритная структура проявляется тем отчетливее, чем ближе рассматриваемая область находится к верхней части слитка, т.к. в ходе кристаллизации процесс теплоотвода наиболее интенсивно протекает в менее массивной нижней части слитка, соприкасающейся с медным водоохлаждаемым кристаллизатором. Теплоотвод от верхней – более массивной части слитка проходит менее интенсивно, в основном за счет излучения. Низкая скорость охлаждения создает благоприятные условия для роста дендритов, поэтому в верхней части слитка наблюдается значительно более развитая дендритная структура. При этом наличие дендритной структуры не оказывает негативного влияния на пластические характеристики материала, в частности, образцы полученных сплавов были успешно прокатаны в холодную в широком диапазоне степеней истинной деформации.

Таким образом был выбран и отработан метод получения высококачественных лабораторных слитков сверхупругих титановых сплавов, а также изучена их микроструктура.

**Глава 4** содержит результаты поиска химических составов сплавов на основе Ti-Nb-Zr-Ta, демонстрирующих повышенные функциональные свойства.

Были исследованы сплавы с повышенным содержанием циркония: Ti-18Zr-14Nb, Ti-21Zr-13Nb, Ti-24Zr-12Nb ат. %. Все сплавы прошли ТМО по следующей схеме: холодная прокатка со степенью истинной деформации  $\epsilon=0,3$  ( $\epsilon=\ln\frac{h_0}{h}$ , где  $h_0$  – это исходная толщина образца, а  $h$  – толщина образца после деформации), отжиг в течение 30 мин. с закалкой в воду. Температуры отжига: 450, 600, 750, 900 °С. Для оценки перспективности каждого из сплавов, а также для определения оптимальной термомеханической обработки,

обеспечивающей сверхупругое поведение при комнатной температуре, были построены графики зависимости твердости сплавов от температуры отжига, приведенные на рисунке 2. На обработанных образцах была измерена твердость.

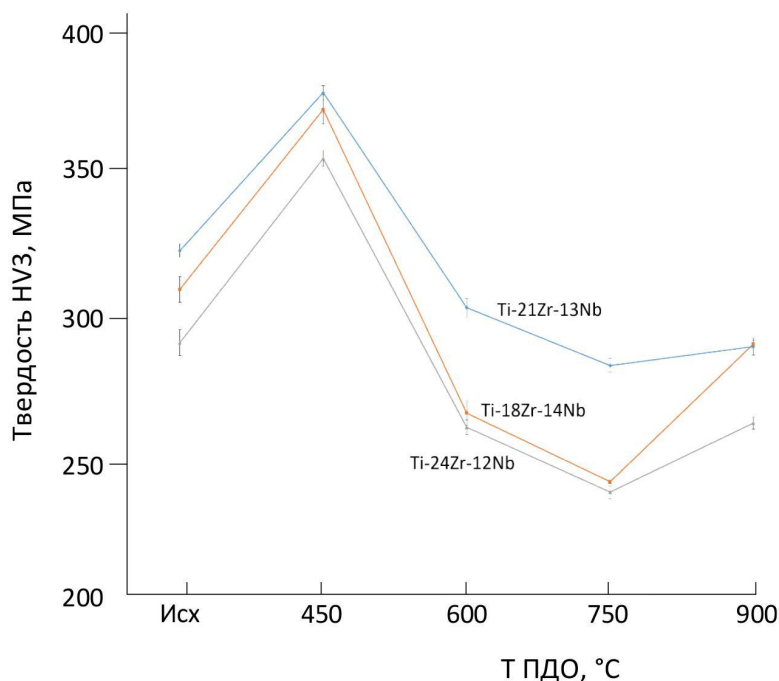


Рисунок 2 – Зависимость твердости от температуры последедеформационного отжига (ПДО), Ti-18Zr-14Nb, Ti-24Zr-12Nb, Ti-21Zr-13Nb; «исх» - без ПДО

Первоначальный рост твердости в интервале до 450 °C связан с выделением упрочняющей  $\omega$ -фазы. Последующий спад связан с растворением  $\omega$ -фазы, процессами полигонизации и рекристаллизации. Характерный минимум в интервале температур 600-750 °C связан с тем, что решетка материала пребывает в наиболее размягченном состоянии, что свидетельствует о том, что температура начала мартенситного превращения находится вблизи комнатной, при этом формируется полностью рекристаллизованная структура. Дальнейший рост твердости вызван насыщением материала кислородом и азотом в ходе отжига. При этом минимумы наиболее выражены в случае сплавов 18Zr-14Nb, Ti-24Zr-12Nb.

С целью оценки кристаллографического ресурса обратимой деформации рентгенографические исследования проводили при комнатной температуре, а также в условиях глубокого охлаждения необходимого для формирования мартенситной фазы в материале.

Результаты рентгенографических исследований показали, что в результате глубокого охлаждения образуется мартенситная  $\alpha'$ -фаза в случае всех сплавов, кроме Ti-21Zr-13Nb, что вкупе с результатами измерения твердости подтверждает, что данный материал не склонен к сверхупругому поведению, поэтому должен быть исключен из дальнейших исследований. Таким образом данные результаты позволили оценить кристаллографический ресурс обратимой деформации сплавов Ti-18Zr-14Nb, Ti-24Zr-12Nb в приближении модели монокристалла. Данная величина составила  $5,7 \pm 0,2\%$ .

Результаты механических испытаний образцов, прошедших отжиг на воздухе и в атмосфере аргона приведены на рисунке 3.

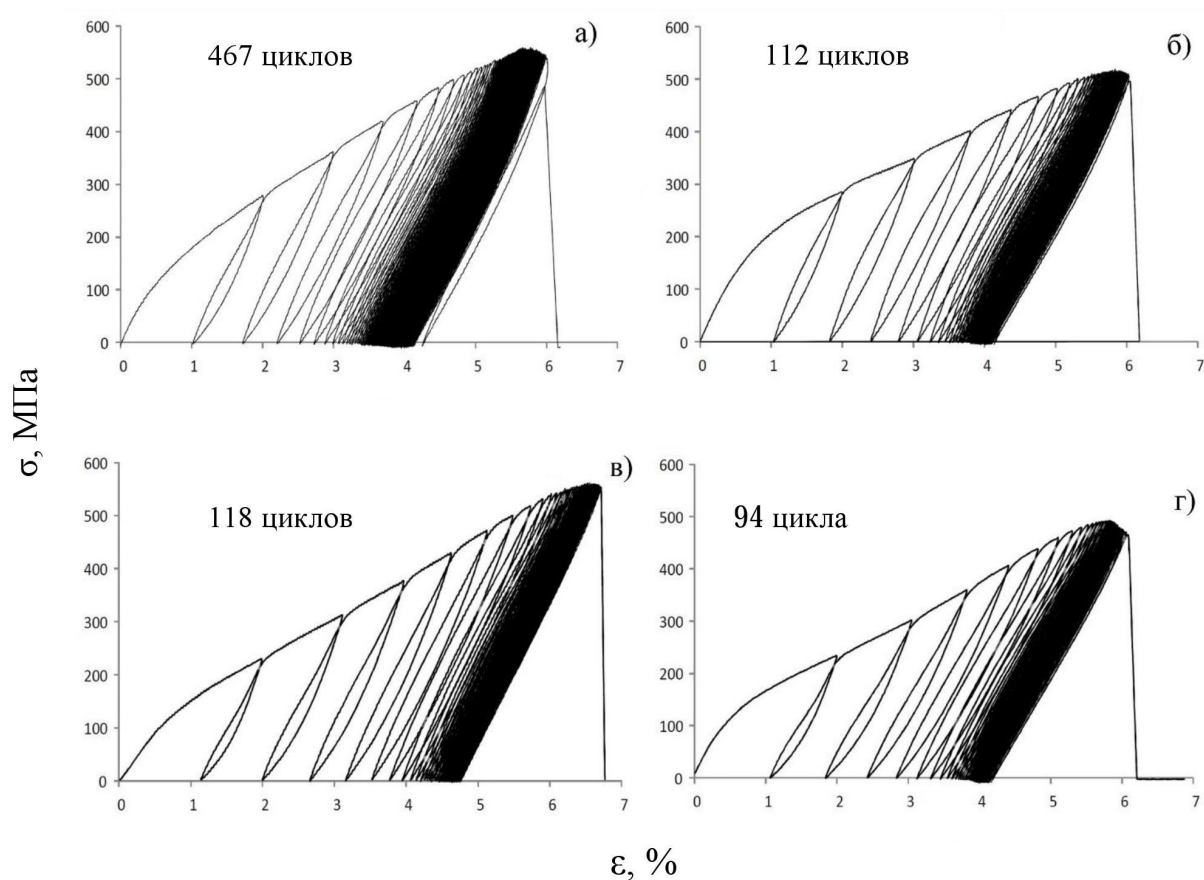


Рисунок 3 – Результаты механических испытаний образцов: а) Ti-18Zr-14Nb (Ar), б) Ti-18Zr-14Nb (Air), в) Ti-24Zr-12Nb (Ar), г) Ti-24Zr-12Nb (Air)

Как видно из приведенных диаграмм, сплав Ti-18Zr-14Nb показал значительно большее количество циклов до разрушения, что позволяет признать его наиболее перспективным материалом. Важно отметить, что критическое влияние на сверхупругое поведение сплава оказывает атмосфера отжига, так отжиг в защитной атмосфере аргона

приводит к существенному росту усталостной долговечности сплавов, выраженному в практически пятикратном росте числа циклов до разрушения образца сплава Ti-18Zr-14Nb.

На основе полученных результатов для дальнейшего исследования был выбран сплав Ti-18Zr-14Nb.

**Глава 5** содержит результаты комплексных рентгенографических исследований, механических испытаний, а также исследование структуры сплавов с повышенным содержанием циркония и четырехкомпонентных сплавов Ti-Nb-Zr-Ta.

С целью исследования зависимости фазового состава сплавов от их химического состава, а также для оценки кристаллографического ресурса деформации были проведены комплексные рентгенографические исследования. Перед съемкой все образцы были подвергнуты ТМО.

На рисунке 4 приведены наиболее характерные фрагменты рентгенограмм, полученных при съемке в следующей последовательности: съемка при комнатной температуре (RT), в условиях глубокого охлаждения (при -160 °C) и вновь при комнатной температуре. Причем для финальной съемки при комнатной температуре образцы были подвергнуты дополнительной пластической деформации величиной 5-7%, направленной на стабилизацию мартенситной  $\alpha''$ -фазы при комнатной температуре.

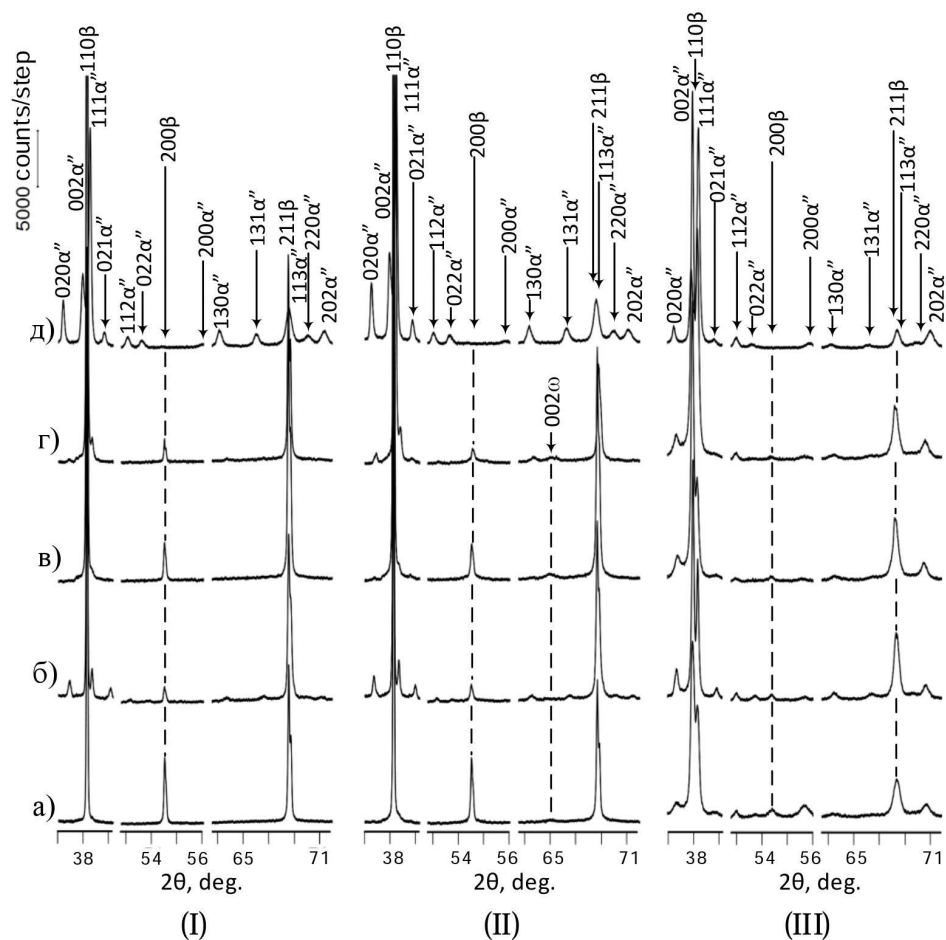


Рисунок 4 – Рентгенограммы сплавов с повышенным содержанием циркония, а также сплава сравнения, полученные при различных условиях: (I) при комнатной температуре после ПДО; (II) при  $-160^{\circ}\text{C}$  после охлаждения от комнатной температуры; (III) при комнатной температуре после отогрева от  $-160^{\circ}\text{C}$  и холодной прокатки с величиной остаточной деформации 5-7%: а) Ti-18Zr-14Nb, б) Ti-18Zr-14Nb, в) Ti-18Zr-14Nb-1Ta, г) Ti-18Zr-13Nb-1Ta, д) Ti-18Zr-11Nb-3Ta; а), в)-д) – ПДО  $600^{\circ}\text{C}$ , 30 мин, б) – ПДО  $700^{\circ}\text{C}$ , 30 мин.

Как можно видеть, в исследованных сплавах после ПДО преобладает исходная  $\beta$ -фаза, за исключением сплава Ti-18Zr-11Nb-3Ta (см. рис. 4 (I)), в котором основной является мартенситная  $\alpha''$ -фаза. При этом сплав Ti-22Nb-6Zr не содержит  $\alpha''$ -фазы, в то время как некоторое количество данной фазы содержится в сплавах Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-14Nb-1Ta, Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-13Nb-2Ta. Причем ее количество заметно выше в сплаве Ti-18Zr-14Nb после ПДО ( $700^{\circ}\text{C}$ , 30 мин).

Установлено, что атермическая  $\omega$ -фаза образуется в условиях глубокого охлаждения, но не образуется при деформации образцов при комнатной температуре. В сплаве Ti-18Zr-11Nb-3Ta атермическая  $\omega$ -фаза не образуется ни при каких условиях.

Полученные рентгенографические данные позволили провести оценку кристаллографического ресурса обратимой деформации, который достигает 6% для сплава Ti-18Zr-11Nb-3Ta и 5,0-5,5% для сплавов Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-14Nb-1Ta, Ti-18Zr-13Nb-2Ta, Ti-18Zr-13Nb-1Ta, что в два раза больше, чем для сплава сравнения Ti-22Nb-6Zr. При этом была использована формула (1) расчета деформации решетки исходной фазы в мартенситную фазу  $\beta \rightleftharpoons \alpha''$  в направлении (110) $\beta$ :

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

где  $b_{\alpha''}$  – это параметр решетки  $\alpha''$ -фазы

$a_{\beta}$  – параметр решетки  $\beta$ -фазы

На рисунке 5 приведена зависимость содержания изотермической  $\omega$ -фазы от концентрации тантала.

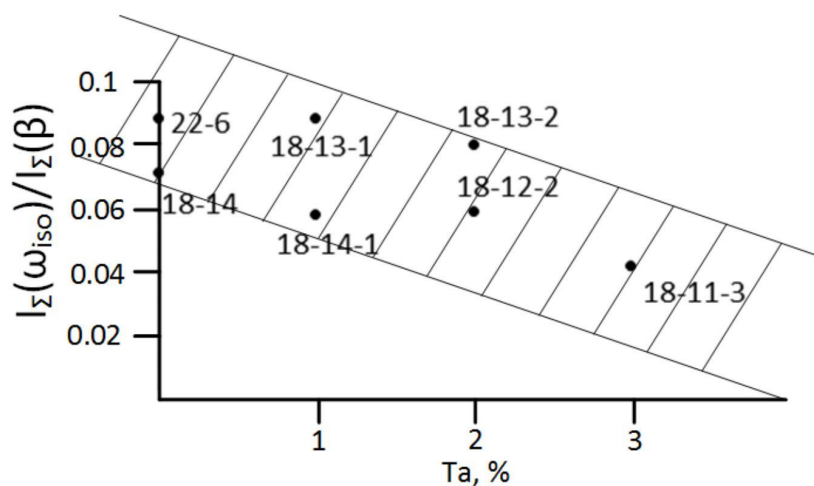


Рисунок 5 – Зависимость содержания изотермической  $\omega$ -фазы от концентрации тантала в сплавах: Ti-22Nb-6Zr (22-6); Ti-18Zr-14Nb (18-14); Ti-18Zr-14Nb-1Ta (18-14-1); Ti-18Zr-13Nb-2Ta (18-13-2) Ti-18Zr-13Nb-1Ta (18-13-1); Ti-18Zr-12Nb-2Ta (18-12-2); Ti-18Zr-11Nb-3Ta (18-11-3).  $I_{\Sigma}(\omega_{iso})$  - интегральная интенсивность изотермической  $\omega$ -фазы;  $I_{\Sigma}(\beta)$  - интегральная интенсивность  $\beta$ -фазы

Как видно из полученных результатов, количество образовавшейся при старении изотермической фазы  $\omega_{iso}$  уменьшается с ростом содержания тантала.

Установлено, что характеристические параметры решетки  $\omega$ -фазы, как изотермической  $\omega_{iso}$ , так и атермической  $\omega_{ath}$ , в пределах погрешности не различаются и для всех составов определены как  $c/a = 0,613 \pm 0,003$ .

Результаты исследования температурного интервала обратного мартенситного превращения приведены на рисунке 6.

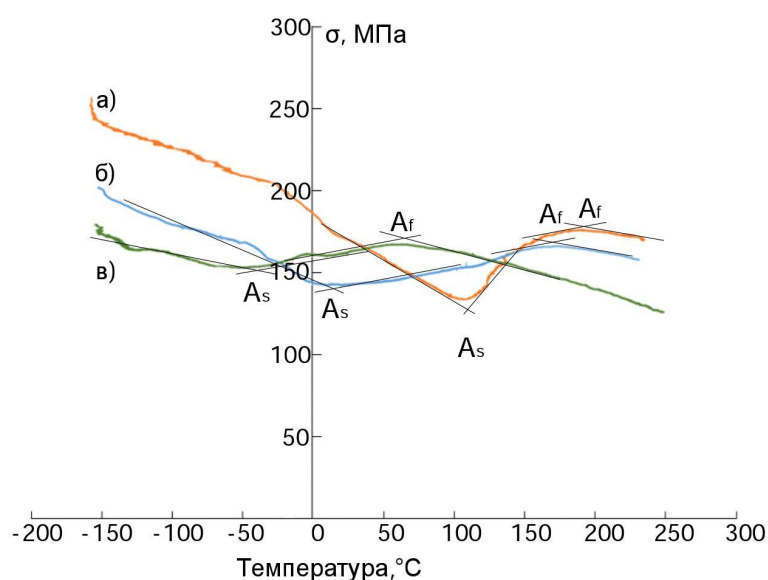


Рисунок 6 – Результаты температурного сканирования образцов: а) – Ti-18Zr-14Nb без механоциклирования; б) – Ti-18Zr-14Nb после механоциклирования (10 циклов); в) – Ti-22Nb-6Zr без механоциклирования

Падение напряжения в области низких температур связано с термическим сжатием материала, а также с размягчением решетки мартенсита. По мере роста температуры эффект размягчения решетки мартенсита увеличивается, приводя к все большему спаду напряжений. По достижении температуры обратного мартенситного превращения  $A_s$  из  $\alpha''$ -фазы образуется высокотемпературная  $\beta$ -фаза, что приводит к генерации напряжений ввиду неодинаковости объемов исходной и конечной фаз. В ходе дальнейшего роста температуры все большая часть  $\alpha''$ -фазы претерпевает превращение и данный эффект ослабевает. Последующее падение напряжения связано с термическим расширением образовавшейся  $\beta$ -фазы. В результате на графике можно видеть характерный минимум, указывающий на положение температуры обратного мартенситного превращения.

Совершенное сверхупругое поведение может быть реализовано в промежутке температур  $A_f$  и  $M_s$ . Если температура эксплуатации окажется ниже  $A_f$ , то будет наблюдаться несовершенное сверхупругое поведение. Из результатов, приведенных на рисунке 6 видно, что проведенное механоциклирование позволило эффективно понизить температуру обратного мартенситного превращения сплавов с повышенным содержанием циркония до 5-8°C, что заметно улучшает условия реализации сверхупругого поведения.

На рисунке 7 приведены типичные диаграммы напряжение-деформация исследованных образцов, полученные в ходе исследования функциональной долговечности.

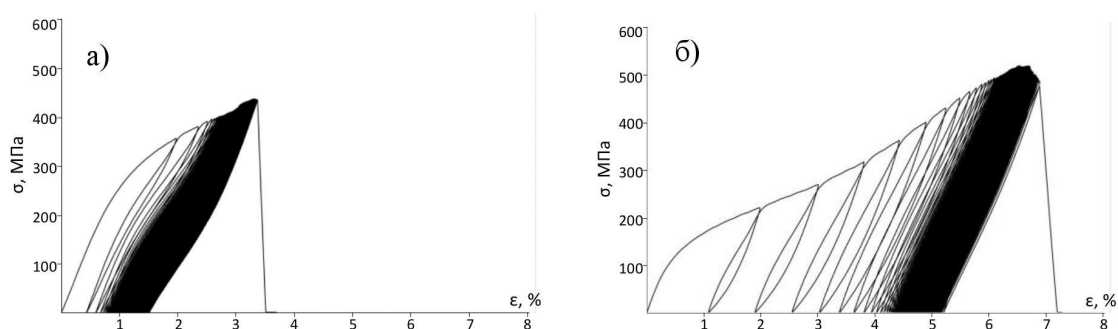


Рисунок 7 – Типичные диаграммы деформация-напряжение, полученные в ходе механоциклирования образцов сплавов Ti-22Nb-6Zr (а) и Ti-18Zr-13Nb-1Ta (б)

Было установлено, что реализуются два варианта сверхупругого поведения при усталостных испытаниях:

1. Сплав Ti-22Nb-6Zr характерно преимущественно сверхупругое поведение с первого цикла, величина остаточной деформации в цикле не превышает 0,4% и максимальна в первом цикле, быстро падает до нуля.
2. Значительная пластическая деформация в первом цикле и переход к преимущественно сверхупругому поведению после определенного числа циклов характерно для сплавов с повышенным содержанием циркония. Остаточная деформация максимальна в первом цикле и превышает 1%, быстро падает к десятому циклу и становится равна 0 к пятидесятому циклу.

В ходе первых циклов преобладают пластическая деформация и сохранение остаточного мартенсита, тогда как закономерности сверхупругого поведения вступают в силу примерно с десятого цикла.

Согласно статистическому анализу результатов исследования функциональной долговечности, число циклов до разрушения новых сплавов в два раза превосходит таковое для сплава сравнения.

**Глава 6** содержит результаты оценки биохимической совместимости сплавов. Были проведены электрохимические исследования новых сплавов с повышенным содержанием циркония, в качестве сплавов сравнения были выбраны Ti-22Nb-6Zr, технически чистый титан и никелид титана.

По результатам хронопотенциометрии в модельном биологическом растворе было установлено, что потенциалы свободной коррозии образцов всех сплавов значительно смещаются в положительную сторону, что свидетельствует о склонности материала к пассивации и соответственно формированию на поверхности сплавов защитных оксидных пленок.

На основе полученных данных были построены нормированные хронопотенциограммы, аппроксимация которых позволила установить закономерности роста оксидной пленки. Для аппроксимации были использованы прямой и обратный логарифмические законы:

$$e = a + k \ln(t + c) \quad (2)$$

$$e = \frac{1}{a - k \ln(t + c)} \quad (3)$$

где  $a$ ,  $k$ ,  $c$  – константы

$t$  – время, мин.

Согласно полученным поляризационным диаграммам в наиболее выигрышном положении находятся четырехкомпонентные сплавы, демонстрируя наименьшую скорость анодного растворения.

## **Выводы**

- 1) Разработана технология получения качественных слитков малого развеса сплавов системы Ti-Nb-Zr-Ta методом вакуумно-дугового переплава с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Даны технологические рекомендации по повышению качества слитков: для достижения высокой степени однородности распределения компонентов сплава, необходимо не менее

- 5 последовательных переплавов с переворачиванием слитка после каждого из них; с целью снижения содержания примесей переплав следует проводить в условиях избыточного давления защитной атмосферы в рабочей камере, а также проведение предварительного переплава геттера.
- 2) Получены и исследованы новые биосовместимые сплавы, демонстрирующие выраженное сверхупругое поведение. Подобрана оптимальная термомеханическая обработка (холодная прокатка со степенью истинной деформации  $\epsilon=0,3$ , отжиг при 600 °С в течение 30 мин с последующей закалкой в воде), обеспечивающая новым сплавам необходимый комплекс функциональных свойств.
  - 3) По результатам комплексных рентгенографических исследований было установлено, что повышение содержания тантала в сплавах приводит к подавлению образования как атермической, так и изотермической охрупчивающей  $\omega$ -фазы. Проведенная оценка кристаллографического ресурса обратимой деформации показала, что наибольшая его величина (до 6%) характерна сплаву Ti-18Zr-11Nb-3Ta, в то время как сплав Ti-18Zr-14Nb и четырехкомпонентные сплавы демонстрируют меньшие значения (~ 5,5%), что в два раза превышает результаты сплава сравнения.
  - 4) По результатам циклических механических испытаний было установлено, что сплавы с повышенным ресурсом деформации обладают большей усталостной долговечностью и проявляют весьма совершенное сверхупругое поведение с величиной остаточной деформации менее 0,002%.

#### **Список публикаций**

1. Конопацкий А.С., Жукова Ю.С., Филонов М.Р. Формирование биосовместимой оксидной пленки на псевдоупругом сплаве Ti-Nb-Ta медицинского назначения // Сборник научных трудов SWorld по материалам международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития '2011», 4-15 октября 2011 г. Одесса, 2011, т.7, с. 62-63.
2. Yu.S. Zhukova, A.S. Konopatsky, Yu.A. Pustov, M.R. Filonov Electrochemical behavior of novel superelastic biomedical titanium alloys in physiological solutions // Book of abstracts: 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials ISMANAM-2012 (18-22.06.2012, Moscow), p. 242.
3. Zhukova Yu., Konopatsky A., Yu. Pustov Investigation Of Electrochemical Behavior Of Novel Superelastic Biomedical Alloys In Simulated Physiological Media // 9th European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2012, Saint-Petersburg, Russia, September, 9-16, 2012. Conference program and Book of Abstracts, 2012, p.123.
4. Yu. Zhukova, A. Konopatsky and Yu. Pustov Investigation of electrochemical behavior of novel superelastic biomedical alloys in simulated physiological media // Materials Science Forum, Vols. 738-739 (2013) pp 566-570.

5. Yu.S. Zhukova, A.S. Konopatsky, Yu.A. Pustov, M.R. Filonov Electrochemical behavior of novel superelastic biomedical alloys in simulated physiological media under cyclic load // Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, May 20–24, 2013, Prague, Czech Republic, p. 374-375.
6. Yu.S. Zhukova, Yu.A. Pustov, A.S. Konopatsky, M.R. Filonov Characterization of electrochemical behavior and surface oxide films on superelastic biomedical Ti-Nb-Ta alloy in simulated physiological solutions // Journal of Alloys and Compounds 586 (2014) S535–S538.
7. Yu.S. Zhukova, Yu.A. Pustov, A.S. Konopatsky, M.R. Filonov, S.D. Prokoshkin Electrochemical behavior of novel superelastic biomedical alloys in simulated physiological media under cyclic load // Journal of Materials Engineering and Performance 23 (2014) 2677–2681.
8. Yu.S. Zhukova, A.S. Konopatsky, Yu.A. Pustov, M.R. Filonov, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski In Vitro Electrochemical Behavior under Cyclic Load of Superelastic Ti-Nb-based Alloys for Medical Implants // Int. Conf. on Martensitic Transformations 2014 (ICOMAT 2014, July 6-11, 2014, Bilbao, Spain). Abstract book, p. 195.
9. A.S. Konopatsky, Yu.S. Zhukova, M.R. Filonov Production and Quality Assessment of Superelastic Ti-Nb-based Alloys for Medical Application // Advanced Materials Research Vol. 1040 (2014) pp 130-136.
10. Y.S. Zhukova, Y.A. Pustov, A.S. Konopatsky, S.M. Dubinskiy, M.R. Filonov, V. Brailovski Corrosion fatigue and electrochemical behavior of superelastic Ti-Nb-Ta alloy for medical implants under cyclic load conditions // Materials Today: Proceedings 2S (2015) S991 – S994.
11. Anton Konopatsky, Yulia Zhukova, Sergey Dubinsky, Mikhail Filonov, Sergey Prokoshkin Production of Novel Superelastic Biocompatible Ti-Nb-based Alloys for Medical Application // MATEC Web of Conferences 33, 06003 (2015).
12. Yulia Zhukova, Yury Pustov, Vadim Sheremetyev, Anton Konopatsky, Mikhail Filonov and Vladimir Brailovski Electrochemical characterization of oxidized nanostructured superelastic Ti-Nb-Zr alloy for medical implants // MATEC Web of Conferences 33, 06002 (2015).
13. A. S. Konopatskii, Yu. S. Zhukova, S. M. Dubinskii, A. A. Korobkova, M. R. Filonov, and S. D. Prokoshkin Microstructure Of Superplastic Alloys Based On Ti-Nb For Medical Purposes // Metallurgist, Vol. 60, Nos. 1–2, May, 2016 (Russian Original Nos. 1–2, January–February, 2016).
14. S. Prokoshkin, V. Brailovski, S. Dubinskiy, Y. Zhukova, V. Sheremetyev, A. Konopatsky & K. Inaekyan Manufacturing, Structure Control, and Functional Testing of Ti-Nb-Based SMA for Medical Application // Shape Memory and Superelasticity, (2016), 1-15.
15. Жукова Ю.С., Конопацкий А.С., Пустов Ю.А. Исследование электрохимического поведения псевдоупругих сплавов Ti-Nb-(Ta,Zr) медицинского назначения // Сборник трудов VI-й Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур ПРОСТ 2012», Москва, НИТУ «МИСиС», 17-19 апреля 2012 г., с. 149.
16. Конопацкий А.С., Жукова Ю.С., Филонов М.Р. Получение биосовместимого псевдоупругого сплава Ti-Nb-Ta(Zr) // Сборник докладов всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТЕСТМАТ-2013», Москва, 28.02-01.03.2013, с. 30.
17. Конопацкий А.С., Жукова Ю.С., Филонов М.Р., Прокошкин С.Д. Получение сверхупругих сплавов на основе Ti-Nb и оценка их биосовместимости Сб. трудов VII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2014. 22-24 апреля 2014 года, Москва. С. 109.
18. Ю.С. Жукова, С.М. Дубинский, В.А. Шереметьев, А.С. Конопацкий, С.Д. Прокошкин, Ю.А. Пустов, М.Р. Филонов Биохимическая и биомеханическая совместимость наноструктурных сверхупругих сплавов на основе Ti-Nb для медицинских имплантатов // Сборник научных трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 21-24 апреля 2015 г., г. Томск, с. 971-973.
19. A.S. Konopatsky, Yu.S. Zhukova, S.D. Prokoshkin Production and characterization of biocompatible superelastic Ti-Nb-based alloys // Сборник научных трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 21-24 апреля 2015 г., г. Томск., с. 995-997.
20. Ю.С. Жукова, А.А. Фадеев, А.А. Конопацкий, С.М. Дубинский, В.А. Шереметьев, М.Р. Филонов, С.Д. Прокошкин Получение и свойства компактных и пористых биосовместимых псевдоупругих сплавов Ti-Nb-(Zr,Ta) для медицинских имплантов // Сб. н. тр. Всероссийской научной школы для

- молодежи «Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области технологий создания биосовместимых материалов», 28.10-03.11.2010, Москва: МИСиС, 2010, с. 91-93.
21. Пустов Ю.А., Жукова Ю.С., Конопацкий А.С., Филонов М.Р. Кинетика роста наноразмерных оксидных пленок на сплаве Ti-Nb-Ta медицинского назначения // Материалы международной конференции «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении», 13-15.10.2011, Белгород: ИПЦ «ПОЛИТЕРРА», 2011, с. 142.
  22. Конопацкий А.С., Жукова Ю.С., Филонов М.Р. Исследование состава наноразмерной оксидной пленки на псевдоупругом сплаве Ti-Nb-Ta медицинского назначения // Материалы международной конференции «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении», 13-15.10.2011, Белгород: ИПЦ «ПОЛИТЕРРА», 2011, с. 17.
  23. Конопацкий А. С. Формирование биосовместимой оксидной пленки на псевдоупругом сплаве Ti-Nb-Ta медицинского назначения // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". Москва. 15-18 ноября 2011 г. Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН. 2011.
  24. Жукова Ю.С., Конопацкий А.С., Дубинский С.М., Шереметьев В.А., Филонов М.Р., Петржик М.И., Прокошкин С.Д. Новые биосовместимые сверхупругие сплавы на основе Ti-Nb для медицинских имплантов // Тезисы докладов: Десятая Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых (21-23.11.2012, Черноголовка), с. 91-93.
  25. Конопацкий А. С. Получение сверхупругого сплава Ti-Nb-Zr медицинского назначения // Сборник материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (23-26 октября 2012, ИМЕТ РАН Москва), с.54.
  26. Жукова Ю.С., Пустов Ю.А., Конопацкий А.С., Филонов М.Р. Электрохимические характеристики биосовместимого сплава Ti-Nb-Ta в модельных биологических растворах // Сборник материалов Международной заочной научно-практической конференции «Актуальные вопросы в научной работе и образовательной деятельности», Россия, Тамбов, 31.01.2013, с. 54-55.
  27. Конопацкий А.С., Жукова Ю.С., Филонов М.Р. Применение метода вакуумно-дугового переплава для получения титановых сплавов медицинского назначения с эффектом псевдоупругости // Сборник материалов Международной заочной научно-практической конференции «Современные тенденции в образовании и науке», Россия, Тамбов, 31 октября 2013 г.
  28. Конопацкий А. С. Получение сверхупругого медицинского сплава на основе Ti и Nb методом вакуумно-дугового переплава // Сборник трудов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", (22-25 октября 2013, Москва ИМЕТ РАН), с. 37-38.
  29. Конопацкий А. С., Жукова Ю. С., Филонов М. Р. Исследование состава наноразмерной оксидной пленки на псевдоупругих сплавах на основе Ti-Nb медицинского назначения // Сборник трудов II Всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием «Нанотехнология в теории и практике» Материалы конференции.
  30. Yu.S. Zhukova, A.S. Konopatsky, Yu.A. Pustov, M.R. Filonov, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski Peculiarities of corrosion and electrochemical behavior of superelastic Ti-Nb-based alloys for biomedical application // Межд. конф. «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы», 26-30.05.2014, Витебск, Беларусь: материалы конференции. УО «ВГТУ», Витебск, 2014, с. 45-47.
  31. A.S. Konopatsky, Yu.S. Zhukova, Yu.A. Pustov, M.R. Filonov, S.D. Prokoshkin Production and characterization superelasticity biocompatible Ti-Nb-based alloys // Межд. конф. «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы», 26-30.05.2014, Витебск, Беларусь: материалы конференции. УО «ВГТУ», Витебск, 2014, с. 190-192.