

На правах рукописи



Петржик Михаил Иванович

Методы наноструктурирования и аттестации механических и
трибологических свойств функциональных сплавов и покрытий
на основе Ti, Zr, Fe, Co и Ni

Специальность 05.16.08 Нанотехнологии и наноматериалы
(Металлургия и материаловедение)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») и федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук» (ИМЕТ РАН)

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Левашов Евгений Александрович

Официальные оппоненты: Столяров Владимир Владимирович, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН (ИМАШ РАН), г. Москва

Беляев Сергей Павлович, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург

Маркова Галина Викторовна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой, Тульский Государственный университет, г. Тула

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ), г. Москва

Защита диссертации состоится « 18 » мая 2017 года в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.132.12 в НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, ауд. Б-607.

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

Автореферат разослан « » марта 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.



М.В. Горшенков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Открытие в XX веке метастабильных фаз - термоупругого мартенсита (Курдюмов, 1949) в сплавах Cu-Al-Ni и металлического стекла в сплавах Ag-Si (Дувэ, 1960) задало вектор исследований и поиска областей использования их необычных свойств, которые до сих пор остаются актуальными. Со временем эти неравновесные (метастабильные), но достаточно «долгоживущие» для технических применений фазы были найдены и во многих сплавах, в том числе на основе титана, циркония, железа, кобальта и никеля. Сплавы на основе этих химически активных металлов проявляют разнообразные типы структурных и фазовых превращений, приводящих к образованию структур, в которых размер структурных составляющих не превышает 100 нм, так называемых наноструктур. Среди них следует отметить обратимое мартенситное превращение, стеклообразование при закалке расплава, а при нагреве металлического стекла - образование твердотельного состояния переохлажденной жидкости и кристаллизация.

Исследование мартенситных фаз и металлических стекол (аморфных металлических сплавов), наноструктур на их основе имеет как фундаментальное, так и прикладное научное значение. Мартенситные превращения (МП) лежат в основе как упрочняющей термообработки, так и неупругих эффектов и позволяют управлять структурообразованием в наномасштабе. Управление стеклообразованием металлических расплавов с последующей контролируемой кристаллизацией металлических стекол позволяет также получать наноструктуры с желаемыми свойствами, в том числе пониженный модуль упругости и повышенную прочность, а также необычную подвижность доменных границ, уменьшая на порядок потери магнитных систем при перемагничивании по сравнению с поликристаллическими сплавами.

Основное применение сплавы со структурой термоупругого мартенсита получили как функциональные сплавы, проявляющие эффект памяти формы (ЭПФ) и псевдоупругость (ПУ), а также высокую демпфирующую способность вблизи интервала МП. Область применения металлических стекол, и особенно ферромагнитных, непрерывно расширяется, что связано с комплексом необычных магнитных, механических, резистивных и др. свойств.

Выдающиеся свойства рассматриваемых функциональных сплавов определяются особым наноразмерным строением кристаллов мартенсита, состоящего из набора двойников и матричных прослоек толщиной несколько десятков нанометров, и металлических стекол, где отсутствие межзеренных границ и аperiodическое расположение металлических ионов понижает размер единичной структурной составляющей до межатомного расстояния и может быть изменено в преде-

лах наномасштаба в аморфно-кристаллических композитах путем применения нанотехнологий.

Подобные наноматериалы называют также «интеллектуальными» (smart materials), что связано как с их особыми свойствами, так и высокотехнологичными методами получения. При их разработке были использованы самые передовые наукоемкие металлургические технологии и выработаны принципы, которые составляют основу «зеленой», экологически чистой металлургии. Достижения в области инженерии функциональных сплавов, были распространены также на функциональные поверхности и покрытия, которые намеренно наноструктурируют, чтобы обеспечить сопротивление внешним воздействиям.

Инструментами наноструктурирования металлических сплавов служат разумно подбираемые параметры металлургических технологий, такие как интервал легирования, содержание примесей в шихтовых материалах, температура нагрева и скорость охлаждения при закалке, степень деформации и т.д. Выдающиеся свойства наноструктурированных сплавов достигаются в определенных ограниченных интервалах технологических параметров. Коммерциализация нанотехнологий и выпуск продукции с необходимым уровнем свойств возможны только при неукоснительном технологическом и метрологическом контроле, поэтому непрерывно возрастает необходимость использования современных средств измерений, в том числе стандартных образцов, и методик измерений свойств наноматериалов как элементов системы управления качеством.

Несмотря на множество публикаций по теме, остаются пробелы в понимании стратегии поиска интервала легирования и путей развития технологии получения, обработки и единства измерений свойств новых наноструктурированных сплавов и покрытий на основе металлов группы 4 (Ti, Zr) и групп 8-10 (Fe, Co, Ni) периодической системы, проявляющих выдающиеся свойства (псевдоупругость, механическая и трибологическая биосовместимость, стеклообразующая способность).

Актуальность работы подтверждена конкурсной поддержкой исследований Федеральными целевыми программами, российскими и европейскими фондами. Исследования были проведены в рамках научно-исследовательских проектов, выполненных в НИТУ «МИСиС» и ИМЕТ РАН, в том числе:

«Разработка технологических основ получения и управления функциональными свойствами сверхупругих наноструктурных титановых сплавов для создания высокобиосовместимых конструкций костных имплантатов» Соглашение № 14.578.21.0115 от 27.10.2015;

«Исследование сверхупругих сплавов на основе титан-ниобий с предельно высоким теоретическим ресурсом обратимой деформации и повышение степени его реализации путем формирования наноструктурного состояния» Государственное задание № 16.1790.2014/К от 17.07.2014;

«Метрологическое и нормативно-методическое обеспечение измерений механических и трибологических свойств наноматериалов и продукции наноиндустрии» Государственный контракт № 16.648.12.3020 от 27.05 2011;

«Исследование стабильности функциональных характеристик и структуры биосовместимых наноструктурных сплавов на основе Ti-Nb в условиях многократной реализации явления сверхупругости и длительной выдержки». Государственное задание Минобрнауки РФ № 7.2534.2011;

«Создание метрологического комплекса и нормативно-методической базы для обеспечения единства измерений механических и трибологических свойств наноматериалов и продукции наноиндустрии»; Государственный контракт № 154-6/334 от 24.10.2008;

Creating and disseminating novel nanomechanical characterisation techniques and standards (EC FP7 NMP3-CA-2008-218659 "NANOINDENT");

Структура, магнитные и механические свойства наноструктурных микропроводов в стеклянной оболочке (РФФИ 07-02-91590а-АСП);

Аморфные и наноструктурные металлические покрытия из объемноаморфизируемых прекурсоров (РФФИ 04-03-32700а) 2004 -2005;

Многофункциональные биоактивные покрытия для имплантатов (РФФИ 04-04-08034-офи) 2004 -2005;

Новые массивные аморфные сплавы на основе железа: условия образования, структура и свойства (РФФИ 01-03-32986а);

Bulk Metallic Glasses: Formation, Thermal stability, Mechanical Properties and Oxidation (INTAS-96-2126);

Условия образования, термическая стабильность, структура и свойства новых массивных аморфных сплавов (РФФИ 97-02-17753а);

Образование интерметаллидных фаз и особенности их структуры в условиях твердофазных реакций (механоактивационный синтез, кристаллизация при отогреве аморфных сплавов) (РФФИ 97-02-17915);

Electrocatalytic and mechanical properties of metallic glasses and nanocrystalline alloys (INTAS-93-0592) 1994-1995.

Цель работы Цель работы заключается в установлении закономерностей наноструктурирования металлических функциональных материалов и покрытий на основе Ti, Zr, Fe, Co и Ni в условиях применения современных металлургических технологий для реализации структурных и фазовых превращений, функционализирующих объем и поверхность, также в разработке методик измерений и стандартных образцов для обеспечения единства измерений механических и трибологических свойств наноматериалов.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

- провести систематические физико-химические исследования для выработки стратегии поиска составов с особыми функциональными (ЭПФ и ПУ) и технологическими (стеклообразующая способность) свойствами;

- провести оценку кристаллографического ресурса деформации МП в сплавах Ti(Zr)-Nb(Ta);

- изучить условия формирования при термомеханической обработке сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) приповерхностного оксидного слоя, его механические и трибологические свойства;

- выявить основные закономерности наноструктурирования и формирования свойств, в том числе:

- определить условия протекания обратимых мартенситных превращений при термической и термомеханической обработке (ТО и ТМО) сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) и изучить функциональные свойства сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta), проявляющих ЭПФ и ПУ;

- определить условия стеклообразования при затвердевании металлических расплавов на основе Zr, Ni, Co, Fe в объеме и поверхностных слоях металлических подложек и нанокристаллизации при их нагреве;

- обеспечить единство измерений механических и трибологических свойств наноматериалов:

- выявить аналитические возможности метода измерительного индентирования и измерительного скольжения;

- создать стандартные образцы модуля упругости и коэффициента трения.

Объектами исследования были наноструктурированные образцы:

- сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta), претерпевающих мартенситное превращение при твердофазной закалке и проявляющих память формы и ПУ;

- стеклообразующих составов сплавов на основе Zr, Fe, Co и Ni, закаленных из расплава и подвергнутых нагреву;

- покрытий на основе Ti, полученных методом магнетронного и электроискрового осаждения, а также естественных оксидных слоев, формирующихся при проведении термомеханической обработки на воздухе.

Научная новизна:

1. На основании систематических физико-химических исследований выработана стратегия поиска составов с особыми функциональными (ЭПФ и ПУ) и технологическими (стеклообразующая способность) свойствами: на примере системы Ti(Zr)-Nb(Ta) показано, что совершенная ПУ достигается в сплавах с наименьшим модулем упругости и наибольшим ресурсом кристаллографической деформации; на примере системы FeNiCrNbMnSiB показано, что границы концентрационной области высокого стеклообразования в неизученных системах сплавов можно предсказать, зная соотношение между «фазами-

стеклообразователями» и используя их легирование при сохранении структурного типа.

2. Определены условия термомеханической обработки сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) (степень деформации 20-30% и температура последеформационного отжига 600 °С), формирующей наноразмерную субзеренную структуру бета-фазы и обеспечивающей совершенное псевдоупругое поведение при минимальном модуле упругости (25 ГПа) и наилучшее сочетание функциональных свойств основы и поверхностных слоев с точки зрения их трибологической и биомеханической совместимости.

3. Для сплавов на основе Zr и Fe установлено существование интервала переохлаждаемого расплава 200-300 °С, при закалке из которого достигается наибольшее переохлаждение до 40 °С при скорости охлаждения ~10°С/сек и максимальное сечение аморфной фазы в отливках до 5 мм.

4. Установлено, что для многокомпонентных биоактивных наноструктурных покрытий Ti-C-Sa-P-O-N существует интервал глубин вдавливания алмазного индентора, в котором измеряемый модуль Юнга имеет постоянное значение, причем величина этого интервала зависит от типа подложки и имеет наибольшее значение (5,5-8.3% от толщины покрытия) для покрытий на плавленом кварце. Этот экспериментальный результат использован для создания стандартного образца модуля упругости.

Практическая значимость:

1. Установлены оптимальные режимы термомеханической обработки для получения наносубзеренной структуры сплавов с памятью формы TiNbZr, обеспечивающие наиболее совершенное сверхупругое механическое поведение, которые были использованы в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» при производстве прутковых заготовок дентальных имплантатов. В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрированы ноу-хау на способ термомеханической обработки сплавов Ti-Nb-Ta (№30-017-2009 ОИС 26.11.2009) и Ti-Zr-Nb (№ 55-017-2014 ОИС 15.12.2014).

2. Оптимальные режимы термической обработки стеклообразующих расплавов на основе кобальта, позволяющие получить стержневые прекурсоры с гомогенной структурой, были использованы в ООО «МаКриЭл» при изготовлении по методу Улитовского-Тейлора микропроводов в стеклянной оболочке с улучшенными магнитными и механическими свойствами.

3. Разработаны, аттестованы и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений две методики измерений свойств наноматериалов: модуля упругости - МВИ УПР/09» (ФР.1.28.2010.07502) и коэффициента трения - МВИ КТИ/10» (ФР.1.28.2010.07504).

4. Созданы, аттестованы и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений государственные стандартные образцы (ГСО) модуля упругости МУ НМ (свидетельство № 9451-2009) и ГСО коэффициента трения скольжения КТ-НКМ-0,25 (свидетельство № 9651-2010) для аттестации свойств наноматериалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные результаты, подтверждающие наноструктурирование объектов при применении металлургических технологий:

- в объеме при термомеханической обработке сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta);
- в объеме при отжиге закаленных из расплава лент Ni-Mo-B и стержней Fe-Ni-Cr-Si-Nb-Mn-B;

- в поверхностных слоях титановой и железной основы при электроискровом осаждении аморфизируемых прекурсоров.

2. Условия формирования метастабильной структуры сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) с низким модулем упругости.

3. Условия стеклообразования при затвердевании расплавов из температурного интервала переохлаждаемого расплава в системах Zr и Fe, при закалке из которого достигается глубокое переохлаждение и наибольшая доля аморфной фазы в отливках.

4. Способ прогнозирования стеклообразующих составов неизученных систем, основанный на определении фазового состава равновесных сплавов с высокой СОС, и легировании этих фаз-стеклообразователей при сохранении структурного типа и пропорций между ними.

5. Экспериментально подобранные системы «покрытие/подложка» с наибольшим по глубине диапазоном постоянного значения модуля упругости, а также трибологические пары «поверхность-контртело» с низким и стабильным значением коэффициента трения, зарегистрированные как стандартные образцы модуля упругости и коэффициента трения.

Личный вклад автора в настоящую работу состоит в постановке целей и задач, разработке методик получения экспериментальных образцов и выполнения измерений, проведения экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов.

В диссертационной работе на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические принципы прогнозирования интервалов легирования сплавов с особыми технологическими и функциональными свойствами, решена научная проблема, имеющая важное социально-экономическое и хозяйственное значение: разработаны научно-технологические основы получения функциональных градиентных наноматериалов на основе низкомолекулярных безникелевых титановых сплавов и созданы методики измерения и Государственные

стандартные образцы модуля упругости и коэффициента трения для метрологического обеспечения единства измерений свойств наноматериалов.

Но эти исследования не могли быть завершены без поддержки коллег из НИТУ МИСиС, ИМЕТ РАН, ИФТТ РАН и ряда зарубежных научных центров. Автор которым выражает глубокую благодарность соавторам публикаций, в том числе научному консультанту проф. д.т.н. Е.А. Левашову, проф. д.ф.-м.н. С.Д. Прокошкину, проф. д.т.н. М.Р. Филонову, к.т.н. В.В. Молоканову, к.ф.-м.н. Т.А. Свиридовой, проф. д.ф.-м.н. А.С. Аронину, проф. к.т.н. В. Браиловскому, проф. д.т.н. Д.В. Лузгину, проф. У. Кёстеру, проф. Л. Баттеццати, проф. М. Барикко, проф. А. Кастеллеро, а также сотрудникам НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН за помощь при получении образцов, проведении исследований и обсуждении результатов. Автор выражает глубокую признательность коллективу «ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ», учебно-испытательной лаборатории ИЛМЗ НИТУ «МИСИС» и лично заведующей ИЛМЗ, к.ф.-м.н. Н.С. Козловой, сотрудникам ГССО УНИИМ и ВНИИФТРИ за содействие в части разработки и аттестации методик измерений и стандартных образцов.

Апробация работы. Основные результаты исследования доложены и обсуждены на более чем 20 всероссийских и международных конференциях, среди которых Международный симпозиум ISMANAM (2004, 2005, 2012, 2013, 2016);, Международная конференция NANO 2014, Москва; 1-ая (2004) и 5-я (2016) Всероссийские конференции по наноматериалам; Москва; 2-я Всероссийская конференция «Сплавы с эффектом памяти формы», СПФ 2016, Санкт-Петербург; II Всероссийская конференция “Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях”, Москва (2009) г., 4-ая (2011), 5-ая (2012) и 6-ая (2013) Школы РОСНАНО «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии»; XIV Национальная конференция по росту кристаллов и IV Международная конференция “Кристаллофизика XXI века”, посвященной памяти М.П. Шаскольской, (2010), Москва, III Всероссийская научно-техническая конференции с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», (2011), Екатеринбург и других.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 46 печатных работ, из них участие в монографиях - 1, статей - 37 (из них 21 в журналах, рекомендованных ВАК), 2 патента, 6 ноу-хау.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 222 страницах машинописного текста, состоит из введения, шести разделов, выводов и приложений. Включает 57 рисунков, 28 таблиц, библиографический список из 241 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первом разделе составлен литературный обзор по теме диссертации. Рассмотрена архитектура наноматериалов. Сформулирован подход к наноструктурам как продуктам структурно-фазовых превращений. Рассмотрены фазовые превращения в сплавах титана и циркония; влияние легирующих элементов. Обратимые и необратимые фазовые, в том числе мартенситные превращения, обсуждены с использованием схемы перестройки кристаллической ячейки Ю.А. Багаряцкого и концентрационной зависимости модуля упругости E в равновесных и закаленных твердых растворах титана. Отмечено, что мартенситные структуры обладают низким модулем упругости, а их механическое поведение схоже с неупругостью, проявляемой костной тканью. Наилучшими функциональными свойствами (обратимая деформация, реактивное напряжение, сверхупругая деформация) в сочетании с высокими механическими свойствами и коррозионной стойкостью обладают наноструктурированные сплавы с памятью формы СПФ на основе Ti-Ni. Однако содержание токсичного никеля ограничивает их медицинское применение. Поэтому в последние годы ведётся интенсивный поиск безникелевых СПФ на основе титана, содержащих только биосовместимые компоненты. К таким биосовместимым СПФ относятся сплавы систем Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr.

Проанализированы такие методы получения объемных наноструктурированных твердых тел как консолидация нанокристаллических порошков, интенсивная пластическая деформация, термомеханическая обработка, электролитическое осаждение, электроискровое легирование и закалка расплава как способ получения металлических стекол. Описаны критерии образования металлических стекол, способы их получения и оценки стеклообразующей способности, а также принципы управляемой кристаллизации при их нагреве. Освещены механизмы деформации наноструктурированных материалов, их механические и функциональные свойства. Отмечено, что экспериментальные значения модуля упругости металлических стекол на 20-30 % ниже, чем кристаллических сплавов того же состава. Описаны принципы и методы аттестации механических и трибологических свойств наноматериалов, такие как измерительное индентирование и скольжение, испытания при циклическом ударе. Рассмотрены вопросы обеспечения единства измерений механических и трибологических свойств наноматериалов.

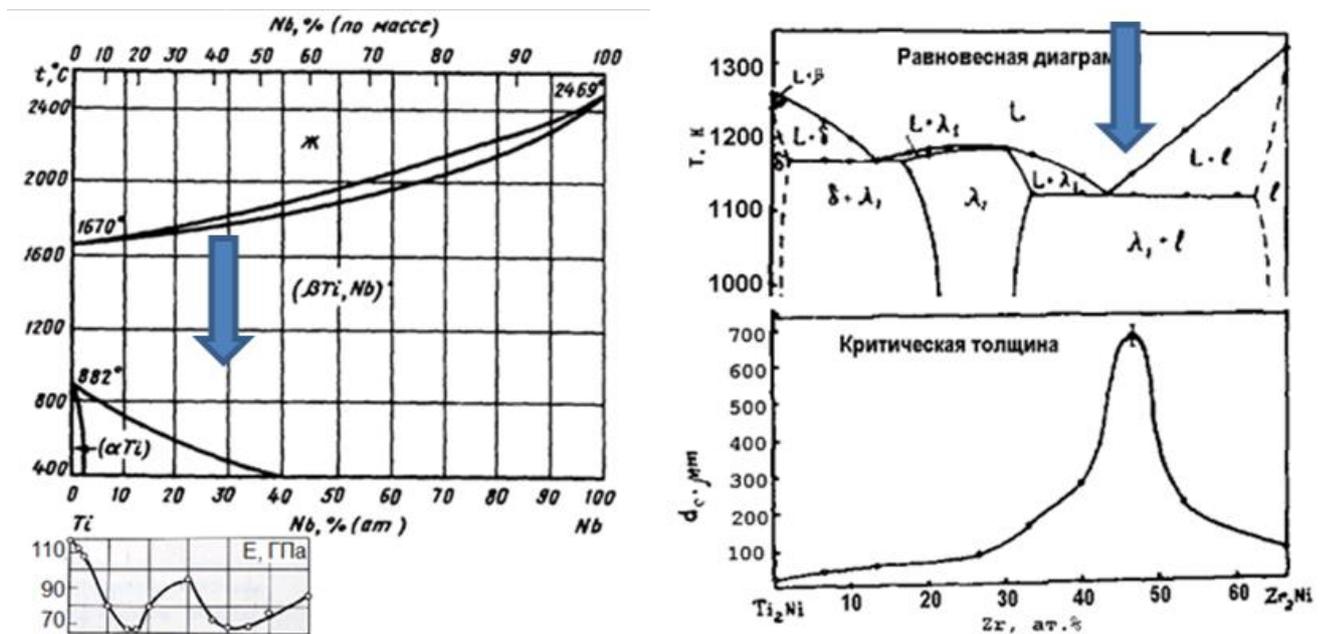
На основании анализа литературы сделан вывод, о том что, несмотря на множество публикаций по теме, остаются пробелы в понимании стратегии поиска интервала легирования и путей развития технологии получения и обработки сплавов и покрытий, проявляющих выдающиеся свойства, такие как стеклообразующая способность, сверхупругость, механическая и трибологическая биосовместимость. Отмечено, что на момент начала исследований отсутствовали методики и стандартные образцы для обеспечения единства измерений механических и три-

биологических свойств наноматериалов. На основании анализа состояния вопроса поставлена основная цель работы и сформулированы задачи исследования.

Во втором разделе приведено описание изученных материалов и покрытий, а также методов их исследования.

Для определения состава сплавов, обладающих особыми функциональными (псевдоупругость) и технологическими (стеклообразующая способность) свойствами было выполнено комплексное физико-химическое исследование образцов, полученных по современным металлургическим технологиям (закалка расплава, закалка твердой фазы, термомеханическая обработка, магнетронное и электроискровое осаждение).

Необходимость такого исследования вызвано отсутствием четких принципов прогнозирования новых составов сплавов, обладающих низким модулем упругости E и высокой стеклообразующей способностью (СОС) d_c . Как видно из Рис. 1 на равновесных фазовых диаграммах нет особенностей, которые коррелируют с экспериментальной концентрационной зависимостью этих важных свойств, установленной в работах С.Г.Федотова и В.В. Молоканова: (E) S. G. Fedotov, in R.I. Jaffe, and H.M. Burte, (Eds.) Titanium Science and Technology, Boston, 1973, pp. 871-881 и (d_c) Molokanov V. V., Chebotnikov V. N. //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications, 1990. – V. 40. – P. 319-332.



Сплавы с низким модулем Юнга (а)

Сплавы с высокой СОС (б)

Рисунок 1 – Сопоставление фазовой диаграммы Ti-Nb и концентрационной зависимости модуля упругости E (а); сечения четверной фазовой диаграммы $\text{Ti}_2\text{Ni}-\text{Zr}_2\text{Ni}$ и стеклообразующей способности d_c (б).

Объектами исследования были образцы сплавов и покрытий, а также их прекурсоров, полученные с применением современных металлургических техноло-

гий, а именно функциональные сплавы Ti(Zr)-Nb(Ta) со структурой твердого раствора, претерпевающие мартенситное превращение и проявляющих память формы и псевдоупругость; отливки, спиннингованные ленты, закаленные из расплава и механически сплавленные порошки стеклообразующих составов сплавов на основе Zr, Fe, Co и Ni, в том числе подвергнутые нагреву; покрытия на основе Ti, полученные методом магнетронного и электроискрового осаждения, а также естественные поверхностные оксидные слои, сформированные при проведении термомеханической обработки сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) на воздухе. Изученные системы сплавов и методы получения представлены в Таблице 1.

Таблица 1 Методы наноструктурирования и полученные объекты исследования

Система	Основное свойство	Метод получения/ наноструктурирования
Ti-Nb-Ta	НМУ	ХП холодная прокатка ($\epsilon=0.3$), отжиг при 450-900 °С с закалкой в воду
Ti-Nb-Zr	НМУ	ХП холодная прокатка ($\epsilon=0.3$), отжиг при 450-900 °С с закалкой в воду
Ni-Mo-B	СОС	Закалка расплава (спиннингование), нанокристаллизация при нагреве
Zr-Ti-Cu Zr-Ti-Cu-Ni Zr-Cu-Ni-Al Zr-Ti-Cu-Ni-Al	СОС	Закалка расплава (струйная разливка в медную изложницу), нанокристаллизация при нагреве
Fe-Ni-Si-B	СОС+ Магнитомягкий	Закалка расплава (струйная разливка в воду)
Co-Fe-Si-B Co-Fe-Ni-Mo-B-Si	СОС+ Нулевая магнитострикция	Закалка расплава в кварцевой трубке
FeCoMoWZrB	СОС	Закалка расплава (струйная разливка в медную изложницу) и механическое сплавление
Fe-Ni-Cr-Si-Nb-Mn-B	СОС, нержавеющий	Закалка расплава (струйная разливка в медную изложницу), закалка расплава (спиннингование),
Fe-Mn-Ni-Si-C + B	СОС	Электроискровое осаждение электродов, закаленных из расплава
FeCoMoWZrB FeCrMoYCB	СОС	
Ti-C-Ca-P-O-N	МБНП	Магнетронное распыление многокомпонентных СВС мишеней

НМУ - низкий модуль упругости; СОС – стеклообразующая способность

МБНП - многокомпонентное биоактивное наноструктурное покрытие.

Сплавы на основе Zr, Ti готовили из шихтовых материалов высокой чистоты с использованием 3-5 кратного вакуумно-дугового переплав с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере гелия. Слиток сплава $Ti_{72}Nb_{21.8}Zr_{5.8}$ (TNZ) длиной 660 мм и диаметром 50 мм выплавлен методом индукционной гарнисажной плавки.

Сплавы на основе Fe, Co готовили в вакуумной электропечи сопротивления с графитовым нагревателем в корундовых тиглях с последовательным добавлением в расплав чистых металлов и лигатур Fe-B, Zr-Mo-W, приготовленных из высокочистых исходных компонентов. Бор вводили в состав сплава в виде лигатур Co + 6,8% B и Fe + 17% B. Для рафинирования расплава в электропечи использовали чередование восстановительной атмосферы и вакуума.

Закалку расплава проводили методом струйной разливки в медную изложницу, спиннингования струи расплава на медный диск, а также насасывания расплава в капилляры из кварцевого стекла. Стержни быстрозакаленных прекурсоров диаметром 4 мм, получали насасыванием расплава в заполненные аргоном кварцевые трубки с немедленной закалкой в воде, а также методом струйной разливки в медную изложницу диаметром 2,5 – 5 мм.

Сплавы системы Ti-Nb-Ta подвергали горячей ковке при 1000-900 °C и вакуумному отжигу при 900 °C с закалкой в воде. Для создания наноструктур низко модульные сплавы с памятью формы систем Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta подвергали холодной прокатке с последедеформационным отжигом и дополнительным старением. Слитки нарезами электроискровой резкой или абразивным диском с водяным охлаждением на пластины толщиной 1,2 - 2 мм. Полученные заготовки и образцы подвергались холодной прокатке в несколько проходов без промежуточных отжигов с суммарно накопленной истинной (логарифмической) степенью деформации $e=0.27 - 2$ на четырехвалковом лабораторном стане FENN.

Для электроискрового осаждения (ЭИО) покрытий на подложки из титановых сплавов в качестве электродов использовали стержни, закаленные из расплава. Энергию импульса P единичного разряда изменяли в интервале от 0,01 до 1,2 Дж. Осаждение покрытий осуществляли вручную на установке Alier-Metal 2002, в защитной атмосфере аргона. Параметры массопереноса (привес массы катода $\Sigma\Delta K$, эрозия (убыль) материала анода $\Sigma\Delta A$) определяли гравиметрическим методом с точностью 10^{-4} г.

Многокомпонентное биоактивное наноструктурное покрытие (МБНП) $TiSSaPON$ наносили путем магнетронного распыления многокомпонентных мишеней при одновременной ионной имплантации на начальном этапе осаждения. В качестве распыляемых катодов использовали дисковые композитные мишени состава $TiC_{0.5}+10\%(Ca_3(PO_4)_2)$, полученные по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Введение в состав мишеней легирую-

щих элементов осуществляли на этапе приготовления реакционной порошковой смеси.

Были использованы современные методы исследований, включая рентгеноструктурный анализ, растровую и дифракционную электронную микроскопию, в том числе просвечивающую микроскопию высокого разрешения, термического анализа, измерений твердости, модуля упругости, деформационных и трибологических испытаний.

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматизированных дифрактометрах ДРОН-3 и Siemens D500 в CuK_α и CoK_α излучениях. Металлографический анализ образцов и фотосъемку осуществляли на микроскопе AXIOVERT CA25 (увеличение $\times 100 \dots \times 1000$). Состав структурных составляющих определяли с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S-3400 с рентгеновской энергодисперсионной приставкой NORAN для элементного анализа. Для просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения использовали микроскопы JEOL-100CX и JEOL-4000EX. Образцы в виде тонких фольг готовили ионной полировкой на установке GATAN600 Diomill.

Мартенситные превращения, превращения при плавлении-затвердевании аморфизируемых сплавов и кристаллизацию при нагреве металлических стекол изучали методами термического анализа на установке SETARAM 111, Setsys Evolution и ДТА-7 в защитной атмосфере гелия.

Растяжение при нормальной температуре проводили на разрывной машине типа INSTRON используя образцы по (ГОСТ 1497-84) с диаметром рабочей части 5 мм. Скорость деформации составляла 1 мм/с. Экспериментальные диаграммы в координатах «удлинение – нагрузка» перестраивали в координатах «деформация – напряжение», используя данные об исходной длине и сечении образца.

Механические испытания по схеме циклического растяжения-разгрузки образцов сплавов с длиной рабочей части 30 мм проводили при комнатной температуре на испытательной машине «MTS MiniBionix 858». Использовали схему «деформация растяжением на $\epsilon_c=2\%$ – разгрузка». Форму кривых «деформация-разгрузка» для каждого цикла анализировали и по ним определяли условный модуль Юнга E , остаточную деформацию в цикле ϵ_f , максимальное напряжение в цикле σ_{max} и фазовый предел текучести σ_{tr} .

Измерения твердости, модуля упругости и упругого восстановления объемных образцов и покрытий проводили при помощи нанотвердомера «Nano-Hardness Tester» фирмы CSM Instruments (Швейцария), № 45022-10 в ГРСИ, в соответствии с разработанной «Методикой выполнения измерений твердости на нанотвердомере “Nano-Hardness Tester” фирмы CSM (Швейцария). МВИ Тв/09» (ФР.1.28.2010.07810) и «Методикой выполнения измерений модуля упругости

(модуля Юнга) E и упругого восстановления R на нанотвердомере “Nano-Hardness Tester” фирмы CSM (Швейцария). МВИ УПР/09» (ФР.1.28.2010.07502).

Для определения толщины покрытия на плоской поверхности использовали метод *шар-шлиф*, основанный на стандарте EN 1071-2.

Трибологические испытания исходных подложек и получаемых покрытий проводили на автоматизированной машине трения (трибометре) TRIBOMETER фирмы CSM Instruments (Швейцария), № 44739-10 в ГРСИ, по схеме “стержень-диск” с использованием вращательного и возвратно-поступательного движения в соответствии с разработанной «Методикой выполнения измерений коэффициента трения f и износа I на трибометре “Tribometer” фирмы CSM (Швейцария). МВИ КТИ/10» (ФР.1.28.2010.07504).

В третьем разделе изучено наноструктурирование объемных низкомодульных сплавов биосовместимых сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) со структурой твердого раствора при обоснованном подборе их состава и режимов ТМО. Приведены результаты изучения низкомодульных сплавов на основе Ti-Nb со структурой метастабильной бета-фазы и температурой мартенситного превращения $\beta \leftrightarrow \alpha$ ” вблизи комнатной, которые актуальны как замена широко известных, но токсичных из-за присутствия никеля сплавов с памятью формы Ti-Ni.

Предельно низкие для металлических сплавов значения модуля упругости связывают с протеканием при закалке, деформации и нагреве этих сплавов обратимых мартенситных превращений $\beta \leftrightarrow \alpha$ ”, сопровождаемых «размягчением» решетки в окрестности интервала превращений. Необходимость выработки стратегии поиска составов сплавов с особыми функциональными (ЭПФ и ПУ) свойствами определила проведение систематических физико-химических исследований, результаты которых приведены ниже.

Автором установлено, что в сплавах Ti-Nb-Ta добавки ниобия и тантала плавно понижают температурный интервал мартенситного превращения $\beta \leftrightarrow \alpha$ ” (Рис. 2). Это особенно актуально для поиска новых низкомодульных материалов для медицинских имплантатов с высоким комплексом функциональных свойств, поскольку эти сплавы обладают плавной концентрационной зависимостью интервала МП и лучшей технологической обрабатываемостью по сравнению со сплавами на основе никелида титана TiNi.

Легирование танталом повышает температурную стабильность ромбического α ”-мартенсита, поскольку препятствует развитию конкурентного превращения $\beta \leftrightarrow \omega$ ” и при закалке и при нагреве закаленных образцов. Растворение ОЦК элементов приводит к нарастанию ромбического искажения $R = \sqrt{3} a/b$ решетки мартенсита от $R=1,08$ до $R=1,16$.

Найдено, что механическое поведение сплавов зависит от химического, фазового и структурного состава. Закаленные сплавы со структурой метастабильной

β -фазы (например, сплав $Ti_{75}Nb_{25}$) проявляют частичную сверхупругость вследствие наведенного напряжением обратимого $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращения (Рис. 3а). Значительна величина обратимой псевдоупругой деформации (около 5%), при этом остаточная деформация составляет около 1,5%.

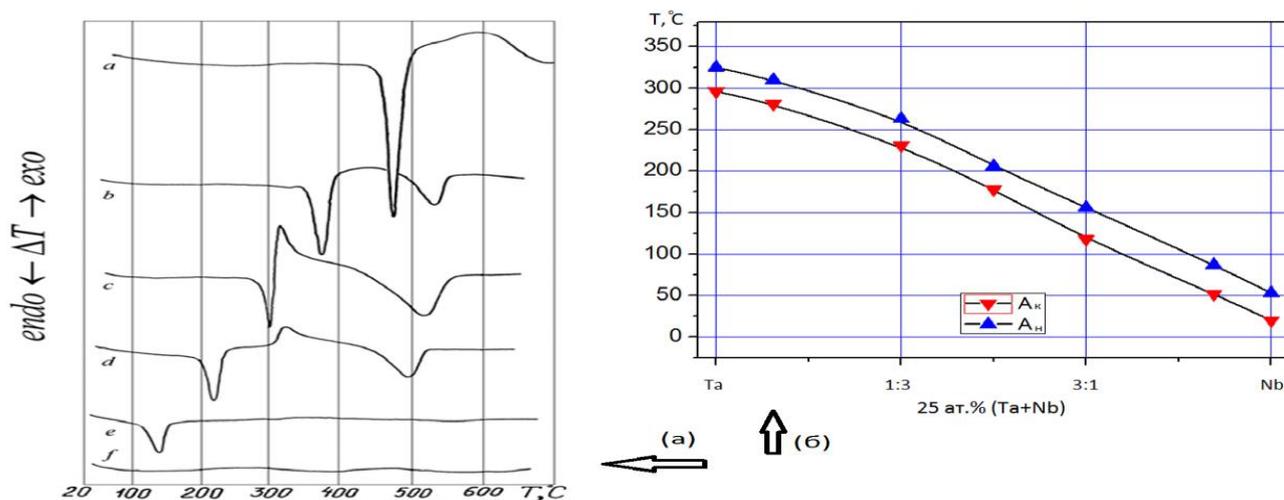


Рисунок 2 – Термические эффекты при нагреве закаленных сплавов системы Ti-(Nb,Ta) в разных фазово-структурных состояниях (а) и концентрационная зависимость критических температур обратного МП (б).

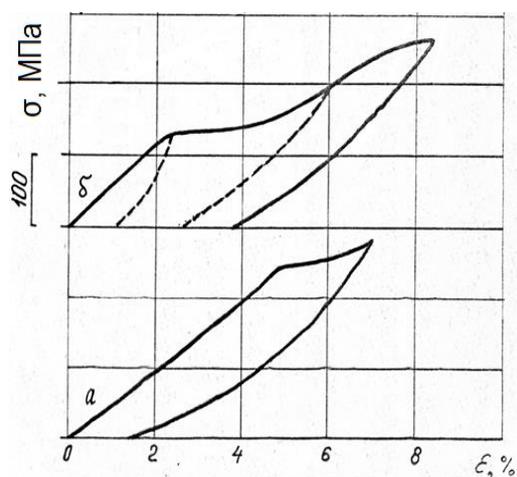


Рисунок 3 – Кривые деформации «растяжение-разгрузка» закаленных сплавов системы Ti-(Nb,Ta) в разных фазово-структурных состояниях: (а) $Ti_{75}Nb_{25}$ и (б) $Ti_{75.0}Nb_{18.75}Ta_{6.25}$

Сплав $Ti_{75.0}Nb_{18.75}Ta_{6.25}$ с двухфазной ($\alpha'' + \beta$) структурой (Рис. 3б) сначала накапливает деформацию за счет переориентировки и раздвоивания мартенсита, а затем мартенситного превращения β -фазы под действием внешних напряжений. Накопленная деформация восстанавливается при последующем нагревании в интервале 120-140 °С, обеспечивая проявление эффекта памяти формы.

Полученные результаты были проанализированы для разных составов с учетом данных рентгеноструктурного анализа, в том числе степени искажения $R = \sqrt{3} a/b$ ромбического α'' - мартенсита (пространственная группа $Srsm$) в соответствии с моделью $\beta \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha'$ перехода Ю.А. Багаряцкого. Было установлено, что экспериментальная реализация сверхупругой деформации была близка к её

кристаллографическому ресурсу для сплавов, имеющих чрезвычайно низкий модуль Юнга (50-60 ГПа), и наибольшее ромбическое искажение ($R = 1,16$).

Для наноструктурирования таких СПФ Ti(Zr)-(Nb,Ta), претерпевающих МП $\beta \leftrightarrow \alpha''$ вблизи комнатной температуры, а именно $Ti_{74.5}Nb_{19.7}Ta_{5.8}$ и $Ti_{72.2}Nb_{21.8}Zr_{5.8}$ (далее Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr) использовали схему ТМО, включающую холодную пластическую деформацию (ХПД) прокаткой с разными степенями накопленной деформации ($e = 0,37; 0,75; 1,14$ и $1,65$) и последеформационные отжиги (ПДО) при температурах в интервале 450 – 900 °С. Эта схема аналогична разработанной ранее (Brailovski V., Prokoshkin S.D. et al.// Mater. Trans. 2006. V. 47. № 3. P. 795-804) для наноструктурирования сплавов на основе никелида титана TiNi.

Предварительные исследования СПФ Ti-Nb-Zr показали что максимум функциональной долговечности достигается при умеренной ХПД $e = 0,37$ (Рис.4). Эту степень деформации использовали для ТМО в дальнейших исследованиях.

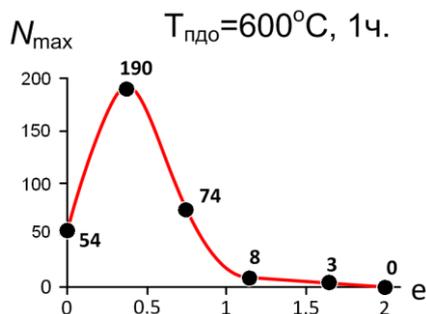


Рисунок 4 – Зависимость числа циклов до разрушения N_{max} от степени деформации при сверхупругом механоциклировании отожженного сплава Ti-Nb-Zr.

По данным оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа в сплавах Ti-Nb-Ta в ходе ПДО после умеренной холодной деформации, $e = 0,37$, рекристаллизация развивается в интервале температур 600-700 °С.

Как показала электронная микроскопия, умеренная холодная деформация приводит к формированию развитой дислокационной субструктуры. После ПДО при 450 °С существенных её изменений не наблюдается, но появляются частицы ω -фазы. В ходе ПДО при 500 °С формируется полигонизованная наносубзеренная структура (НСС): размер субзерен составляет 20–100 нм. При повышении температуры ПДО до 550 °С субзерна растут, достигая границы нано- и субмикронного диапазона (около 100 нм), а после ПДО при 600 °С 1 ч их размер увеличивается до субмикронного (200–500 нм). Наряду с основной β -фазой во всем интервале температур ПДО 450–600 °С наблюдали α -фазу, в отличие от ω -фазы, частицы которой после отжигов при 600 °С в структуре отсутствовали.

В сплаве Ti-Nb-Zr наибольший интерес представляет образование НСС β -фазы после ПДО длительностью 30 мин. при 600 °С. На рис. 5 видны субзерна НСС, расположенные внутри исходных деформационных полос.

Основные структурные особенности сплава Ti-Nb-Ta, подвергнутого ТМО по разным режимам, представлены в Табл. 2, а дифракционные картины на Рис.6.

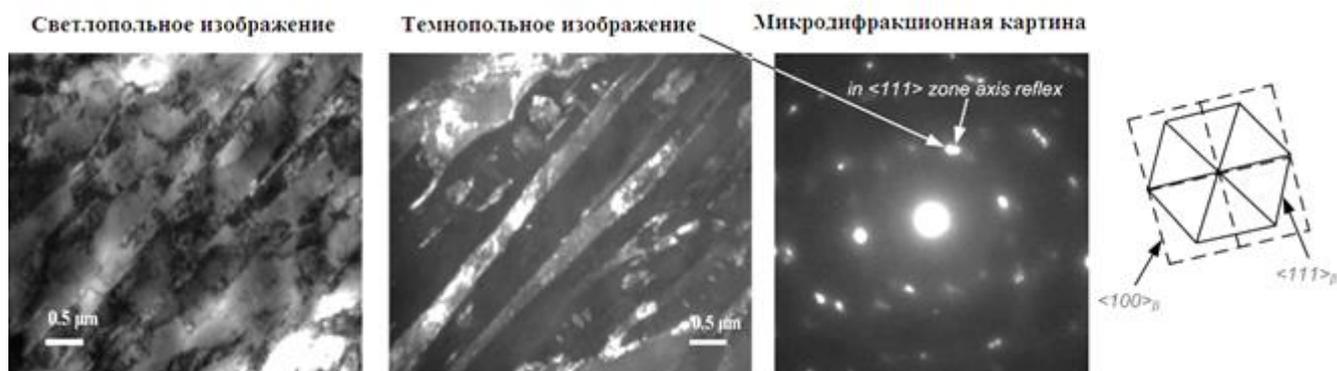


Рисунок 5 – Наносубзеренная структура (НСС) β -фазы сплава Ti-Nb-Zr после ХПД, $e=0,37$ +ПДО 600 °С, 30 мин: (а) светлопольное изображение; (б) темнопольное изображение в рефлексе β -фазы, ось зоны $\langle 111 \rangle$; (в) картина микродифракции и её схема

Таблица 2 Структурные изменения при наноструктурировании сплава Ti-Nb-Ta методом ТМО

Термообработка после ХПД $e=0,37$	β -фаза	Другие фазы
500 °С, 1 час и 600 °С, 1 час	Наносубзеренная дислокационная структура с размером зерна менее 100 нм	Двойникованный пластинчатый α'' -мартенсит, кристаллы которого наследуют НСС β -фазы, χ -фаза, наблюдаемая только при ПЭМ
700 °С, 1 час	Рекристаллизованная структура с размером зерна около 20-30 нм	Некоторая доля α'' -и α -фаз, но без χ -фазы, α'' -мартенсит, кристаллы которого наследуют НСС β -фазы
500 °С, 1 час+ 300 °С, 1 час	Наносубзеренная дислокационная структура с размером зерна менее 100 нм	Очень мелкие (5-10 нм) произвольно распределенные частицы ω -фазы
500 °С, 1 час+ 300 °С, 3 часа		Рефлексы ω -фазы становятся более четкими; образование вытянутых рядов (до 100-150 нм длиной и 30 нм шириной) из 20-30 нм частиц ω -фазы

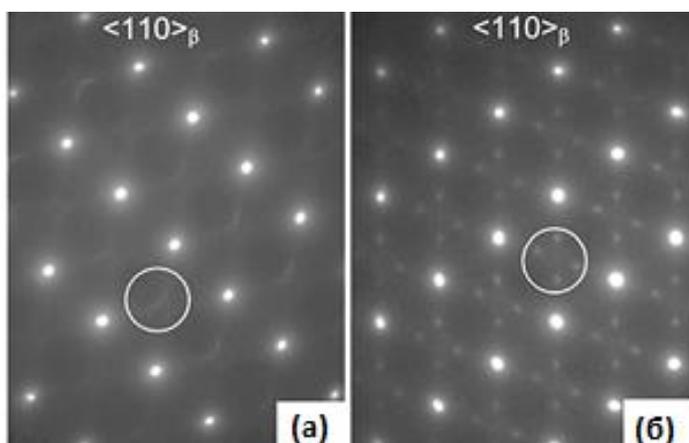


Рисунок 6 Картины микродифракции сплава Ti-Nb-Ta после ХП ($e = 0.37$) + ПДО ($T = 500$ °С, 1 ч.) (а) и дополнительного старения 300 °С, 1 ч. (б), ось зоны $\langle 110 \rangle_{\beta}$. Обведены рефлексы ω -фазы.

Основная особенность сплава Ti-Nb-Ta по сравнению со сплавом Ti-Nb-Zr заключается в гораздо более медленном выделении частиц ω -фазы при изотермическом старении при ПДО, что подтверждается и очень малой интенсивностью соответствующих рефлексов на дифракционной картине и небольшим их усилением в ходе выдержки (Рис. 6).

Далее рассмотрены характеристики сверхупругого поведения и функциональные свойства СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta, которые были определены при циклических (усталостных) испытаниях с амплитудой деформации 2–3 % в каждом цикле - самые показательные функциональные испытания СПФ для оценки их сверхупругого поведения.

Функциональные усталостные испытания СПФ Ti-Nb-Zr по схеме «растяжение - разгрузка» с деформацией 2%, после термической (закалка + отжиг) и термомеханической обработок, показывают наиболее совершенное сверхупругое поведение сплава после ПДО при 600°C, 30 мин. Этот вывод следует из анализа Рис. 7 и 8, на которых видно, что максимальная долговечность, а также наименьшие значения остаточной деформации и модуля Юнга наблюдаются после указанной ТМО, обеспечивающей формирование НСС (см. Рис.5).

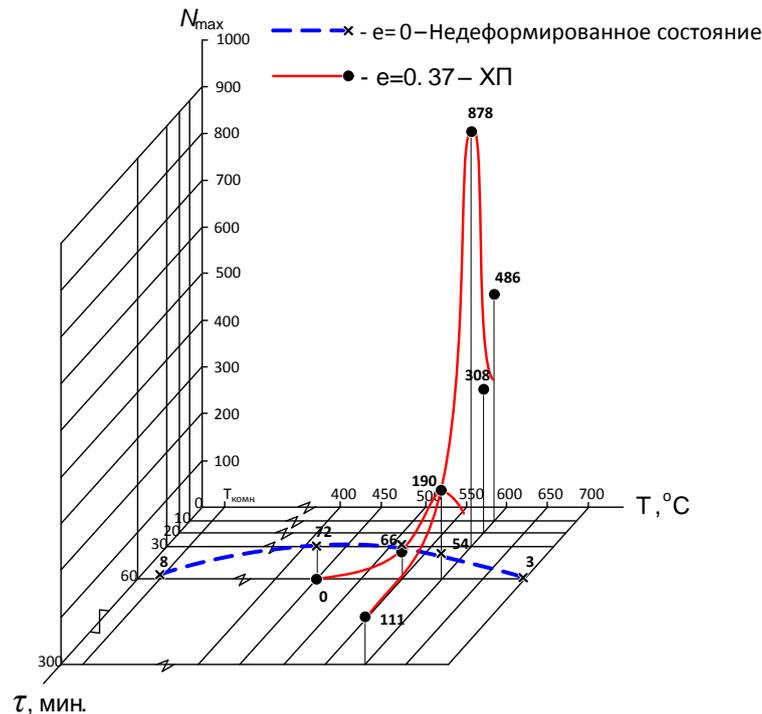


Рисунок 7 – Количество циклов до разрушения в зависимости от режима последеформационного отжига СПФ Ti-Nb-Zr

Отличие СПФ Ti-Nb-Ta от Ti-Nb-Zr заключается в том, что «наложение» на НСС оптимального дисперсионного упрочнения частицами ω -фазы, выделяющейся в результате старения при 300°C в течение 1 часа, обеспечивающие наиболее совершенное сверхупругое поведение и соответственно максимальную долговечность.

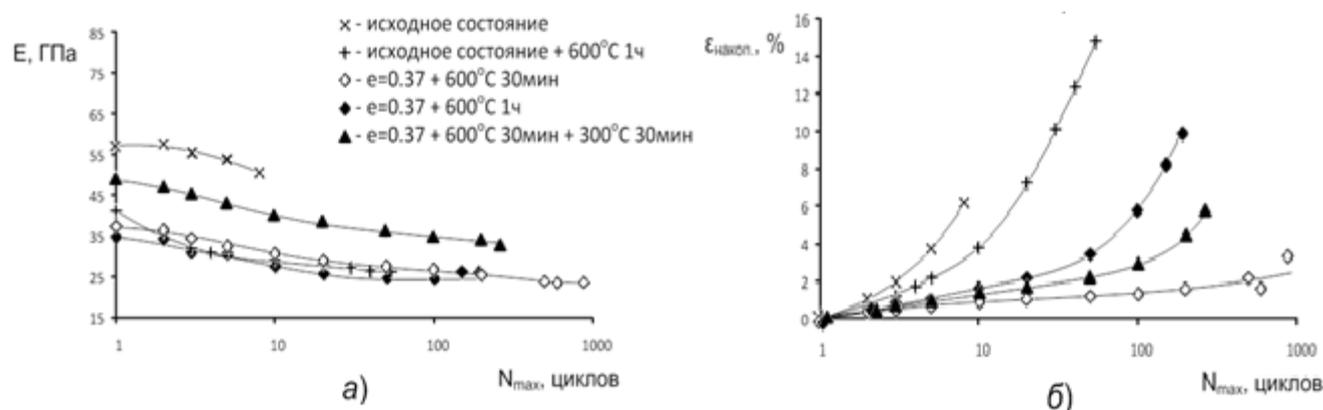


Рисунок 8 – Изменение модуля Юнга и накопленной деформации при циклировании СПФ Ti-Nb-Zr, наноструктурированным по разным режимам ТМО

Таким образом, в описанных экспериментах были определены закономерности влияния режимов ТМО на структуру и свойства сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) и оптимальные деформационные, температурные и временные условия, обеспечивающие наилучшие функциональные характеристики.

В итоге, используя обоснованный выбор химического состава сплавов в системах Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr и ТМО как метод наноструктурирования, удалось понизить основной параметр костной ткани, контролирующей биомеханическую совместимость – модуль упругости. Достигнуто значение 25 ГПа, а также резко повышено число циклов до разрушения. Эти разработки защищены патентом РФ и зарегистрированными «ноу-хау». Режимы ТМО успешно реализованы в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», что подтверждает практическую значимость исследований. Оптимальный режим ТМО, позволяющий получить полуфабрикат с повышенными усталостными функциональными свойствами и долговечность в условиях сверхупругого механоциклирования, использован при изготовлении прутковых заготовок из сплавов Ti-Nb-Zr для дентальных имплантов.

Для успешного применения разрабатываемых сплавов медицинского назначения немаловажное значение имеет сочетание механических и трибологических свойств, которые следует сопоставить в модельных условиях, приближенных к реально существующим, например, в ротовой полости человека. В настоящее время наряду со сплавами на основе Ti в медицинской практике в частности в стоматологии, используют сплавы на основе Co, Zr, Ni и Au. Как и металлические имплантаты, внедряемые в костную ткань, они должны исключать возможность реакций биологического отторжения и быть совместимы с ней по механическим свойствам. Последние (предел прочности, предел текучести, модуль упругости, твердость и т.д.) для таких материалов изучены достаточно подробно и гарантируются фирмами-изготовителями. Вместе с тем практически отсутствуют данные об износостойкости допущенных к применению в медицине сплавов, хотя они являются особенно важными для использования в стоматологии. Поэтому были

В заключении к разделу 3 сформулированы принципы рационального легирования сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta):

- Заместительное легирование танталом за счет ниобия повышает термическую устойчивость мартенсита, расширяет концентрационный интервал низких значений модуля упругости и позволяет использовать эффект дисперсионного упрочнения омега-фазой.

- Заместительное легирование цирконием за счет титана повышает КРД и может быть использовано для сплавов с температурным интервалом МП вблизи 20°C, проявляющих псевдоупругость, не прибегая к дополнительному старению.

- Для реализации наиболее высокого комплекса функциональных свойств следует стремиться сформировать наносубзеренную структуру бета-фазы с помощью термомеханической обработки.

В четвертом разделе приведены результаты исследования условий стеклообразования при закалке металлических расплавов и управляемой кристаллизации при нагреве аморфных отливок на основе Ni, Zr, Fe и Co. Несмотря на имеющиеся публикации о нанокристаллах, образующихся при закалке стеклообразующих расплавов, автор считает, что закалка расплава имеет предельно узкое окно технологических параметров, что не позволяет контролируемо наноструктурировать металлические сплавы. Поэтому исследования, вошедшие в этот раздел, были направлены на определение закономерностей стеклообразования с целью получить при закалке расплава отливки с аморфной структурой (металлические стекла), а затем провести наноструктурирование при их нагреве.

На первом этапе было изучено влияние элементов-стеклообразователей на стеклообразующую способность (СОС) расплава и условия управляемой кристаллизации при нагреве спиннингованных лент $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ толщиной 120 мкм. Как видно из Рис. 10, сплав имеет протяженный температурный интервал переохлажденной жидкости, то есть температура расстеклования T_g лежит заметно ниже температуры кристаллизации T_x . Это дало возможность изучить структурные превращения при разных скоростях нагрева, в том числе при изотермических отжигах закаленных лент, управляя степенью завершенности кристаллизации путем изменения как температуры, так и продолжительности отжига и сформировать нанокристаллическую структуру, как показано на Рис. 11.

На основании систематических физико-химических исследований впервые обнаружено существование температурного интервала гомогенного переохлаждаемого расплава, при закалке из которого достигается наибольшее переохлаждение расплава и максимальное сечение аморфной фазы в отливках (Рис.12). В сплавах на основе Zr и Fe изучены условия достижения этого состояния: отсутствие тугоплавких фаз в структуре переплавляемого слитка-прекурсора и гомогенизация расплава путем подбора термической обработки расплава перед его закалкой.

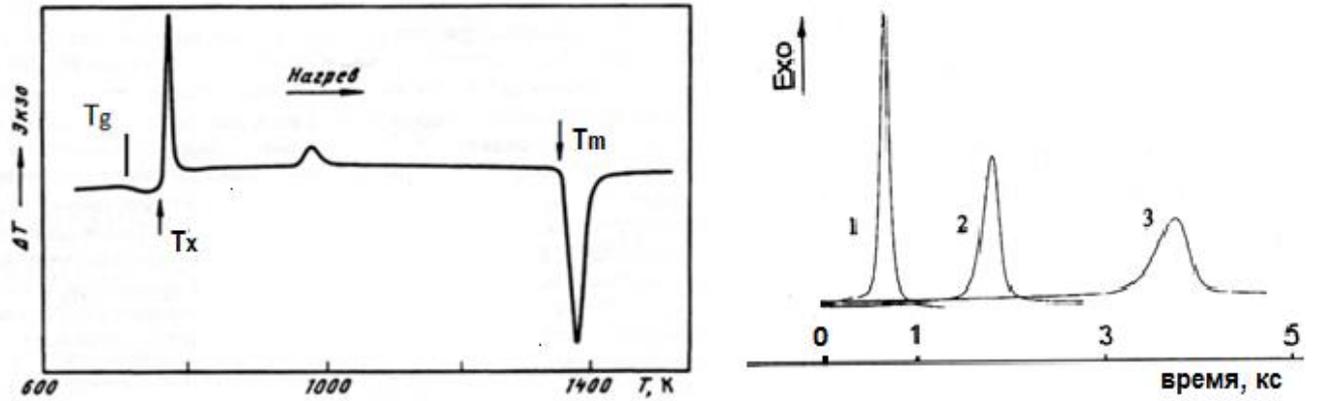


Рисунок 10 Термограммы спинингованных лент NiMoP при непрерывном нагреве и изотермических отжигах при температуре: 1- 445 °С ; 2 - 440 °С; 3 -420 °С.

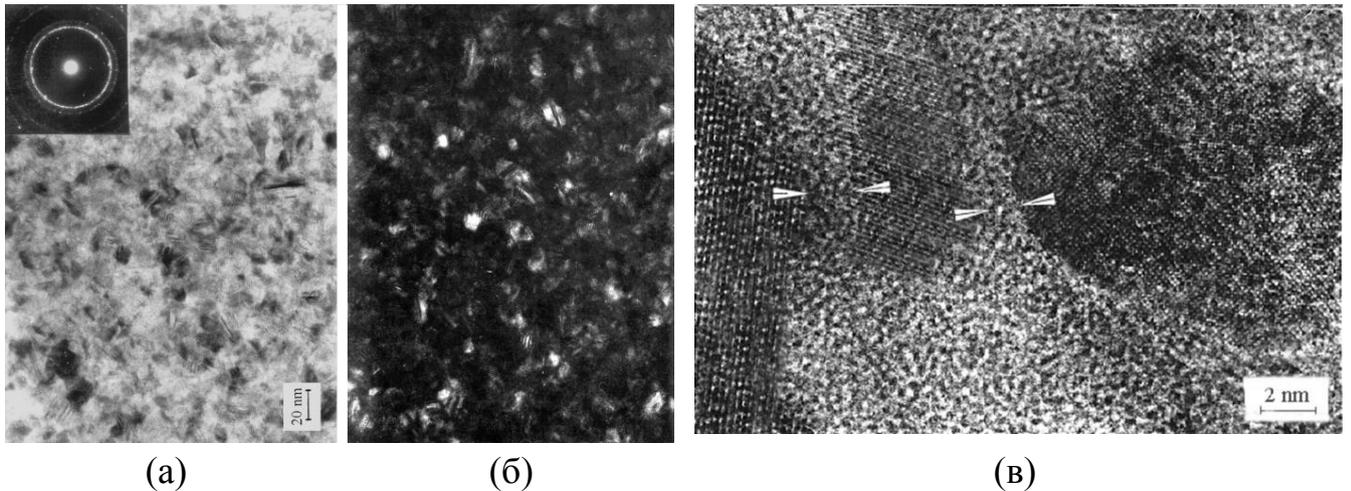


Рисунок 11 – Изображения нанокристаллов в сплаве NiMoV: (а) в светлом поле (на вставке микродифракция), (б) в темном поле; (в) в режиме высокого разрешения

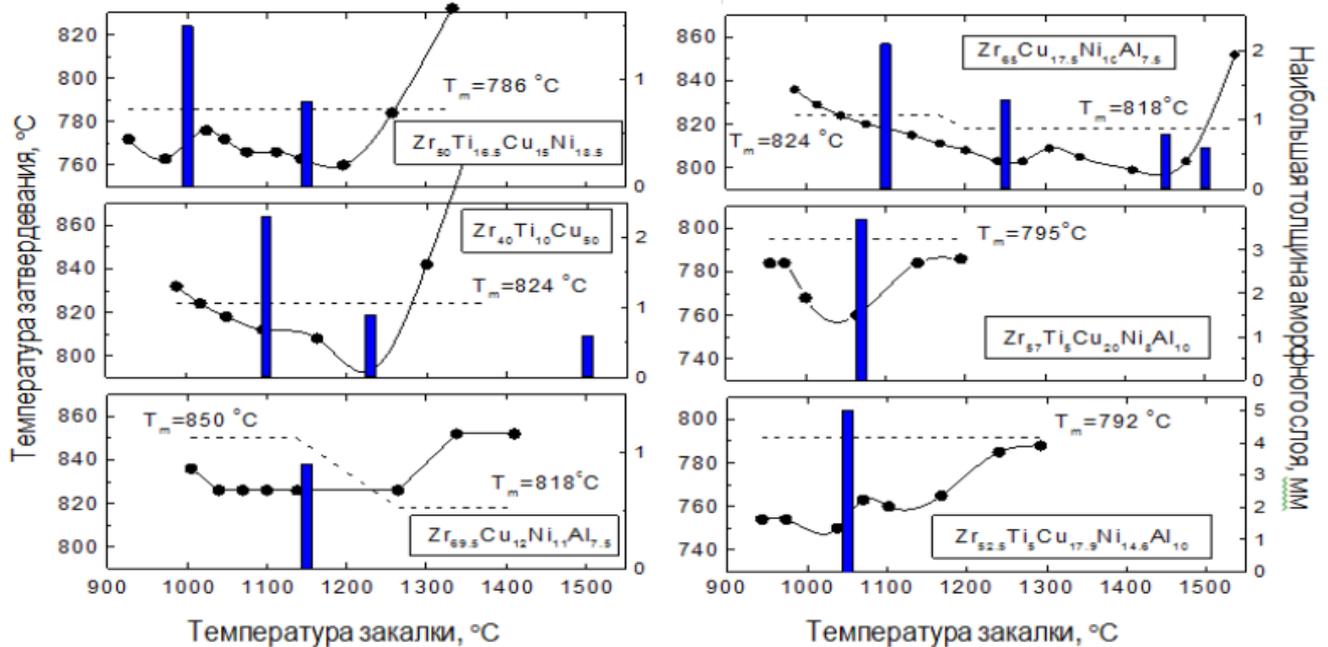


Рисунок 12 - Зависимость температуры затвердевания (кружки, скорость охлаждения ~ 10 К/с) и толщины аморфного слоя (столбики, скорость охлаждения $\sim 10^2$ - 10^3 К/с) от температуры закалки расплавов на основе Zr.

Из анализа Рис. 12 был сделан вывод о том, что переохлаждение расплава является необходимым условием стеклообразования. Это было подтверждено при изучении сплавов на основе Fe, Ni и Co, в которых также наблюдали интервал глубокого переохлаждения расплава (Рис. 13).

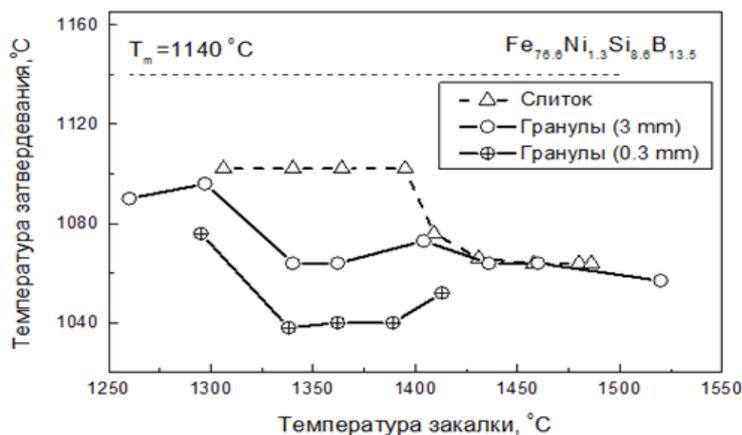


Рисунок 13- Влияние сечения переплавляемого прекурсора на способность к переохлаждению расплава

Найдено, что отожженные сплавы на основе Zr с наиболее высокой стеклообразующей способностью состоят из набора многокомпонентных фаз например типа C14 и D0_e со сложной кристаллической структурой, так называемых фаз-стеклообразователей. На примере системы FeNiCrNbMnSiB показано, что зная соотношение между «фазами-стеклообразователями» и используя их легирование, можно предсказать границы концентрационной области высокого стеклообразования в неизученных системах сплавов.

По результатам ДТА определены критерии стеклообразования нового сплава Fe_{61.4}Ni_{3.6}Cr_{3.2}Si_{2.4}Nb_{7.8}Mn_{3.6}B₁₈: $\Delta T_x = T_{x1} - T_g$ (T_{x1} и T_g - температура кристаллизации аморфной фазы и температура стеклования, соответственно), $\Delta T_x = 60$ К; $T_g/T_m = 0,6$ (T_m - температура плавления); $T_{x1}/T_m = 0,65$. Полученные для этого сплава значения критериев стеклообразования близки к приведенным для объемно-аморфизируемых сплавов Fe₆₀Co₈Zr₁₀Mo₅W₂B₁₅ с экстремально высокой стекло-образующей способностью ($d_{max} = 6$ мм): $\Delta T_x = 64$ К, $T_g/T_m = 0.63$ и сплава Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₅B₁₀ ($d_{max} = 2.7$ mm): $\Delta T_x = 90$ К, $T_g/T_m = 0,6$.

Для проведения исследований по кристаллизации ОАС Fe_{61.4}Ni_{3.6}Cr_{3.2}Si_{2.4}Nb_{7.8}Mn_{3.6}B₁₈ в качестве объекта исследования использовали быстрозакаленную спинингованную ленту. Как следует из данных, приведенных на Рис.14, в аморфном состоянии сплав имеет высокую твердость HV=11.0 ГПа и является магнитомягким - его коэрцитивная сила близка к нулю. На кривой ДТА, полученной при непрерывном нагреве ленты, после стадии расстеклования (эндотермический эффект при температуре $T_g = 841$ К), фиксируются три экзоэффекта кристаллизации с началом при $T_{x1} = 901$ К, $T_{x2} = 1046$ К и $T_{x3} = 1153$ К.

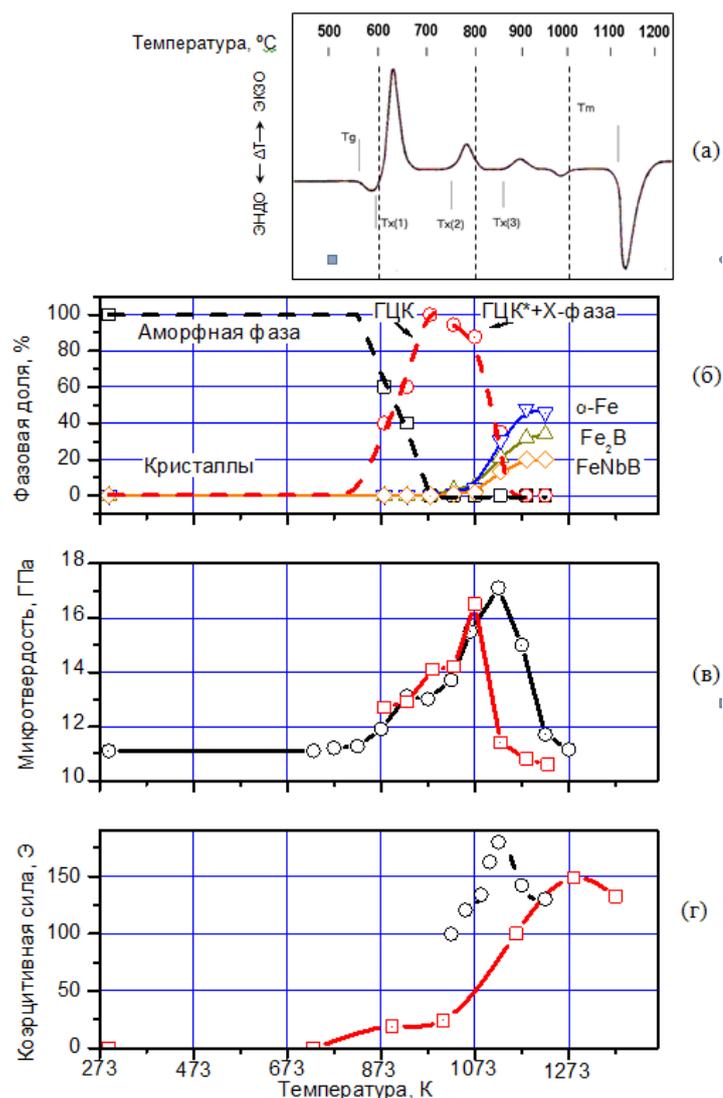


Рис.14 - Изменение свойств и фазового состава спинингованных лент сплава Fe_{61.4}Ni_{3.6}Cr_{3.2}Si_{2.4}Nb_{7.8}Mn_{3.6}B₁₈ при нагреве: (а) термические эффекты при непрерывном нагреве, (б) фазовый состав сплава по данным рентгеноструктурно анализа после отжигов, (в) температурная зависимость микротвердости и (г) коэрцитивной силы. На рис. (в) и (г) квадраты соответствуют непрерывному нагреву-охлаждению, кружки – отжигам.

На основе установленных закономерностей найдены оптимальные режимы термической обработки стеклообразующих расплавов на основе кобальта, позволяющие получить многокомпонентные стержневые прекурсоры CoNiBSi и CoFeNiMoSiB с гомогенной структурой, использованные при изготовлении по методу Улитовского-Тейлора микропроводов в стеклянной оболочке с улучшенными магнитными и механическими свойствами.

Оптимальные режимы термической обработки стеклообразующих расплавов на основе кобальта, позволяющие получить стержневые прекурсоры с гомогенной структурой, были использованы в ООО «МаКриЭл» при изготовлении по методу Улитовского-Тейлора микропроводов в стеклянной оболочке с улучшенными магнитными и механическими свойствами.

В пятом разделе изучены условия формирования наноструктурированных износостойких поверхностных слоев объемных низко модульных биосовместимых сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta). Показано, что тех же режимах ТМО, при которых формируется наносубзеренная структура и превосходные функциональные свойства СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta происходит образование плотного износостойкого оксидного слоя толщиной около 2 мкм с плавным изменением содержания кислорода и легирующих элементов по его толщине. Механические свойства при приповерхностном и «глубоком» индентировании показаны на Рис. 15.

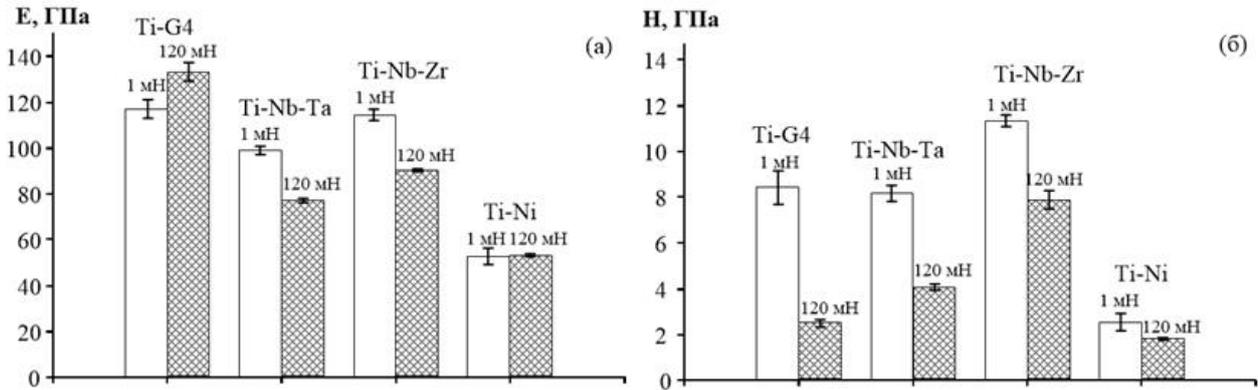


Рисунок 15 – Механические свойства поверхности сплавов, подвергнутых ТМО по оптимальным режимам: (а) модуль Юнга ($E_{1/E120}$), (б) твердость ($H_{1/H120}$)

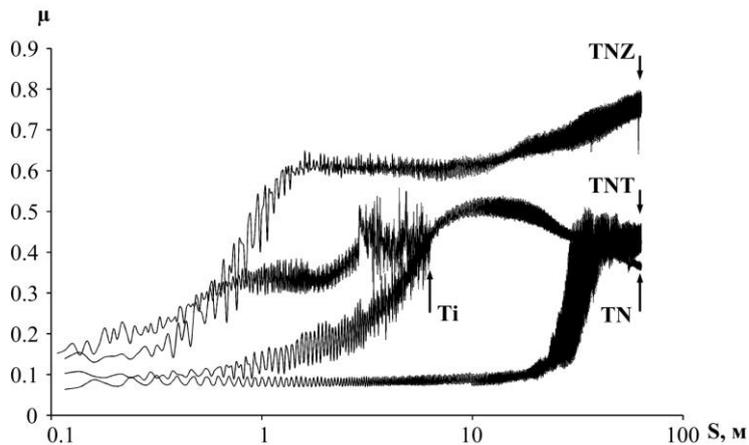


Рисунок 16 – Изменение коэффициента трения в зависимости от пробега контртела по поверхности сплавов Ti-Nb-Zr (TNZ), Ti-Nb-Ta (TNT), Ti-Ni (TN) и Ti (TiGr4), подвергнутых ТМО по оптимальным режимам.

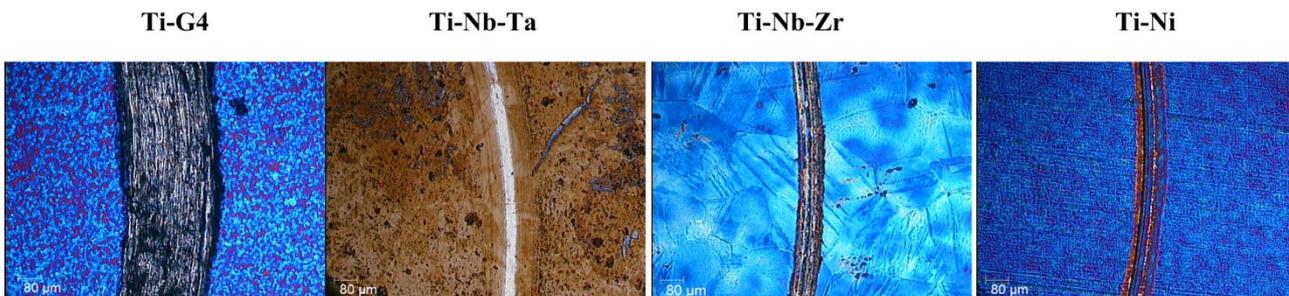


Рисунок 17 – Бороздки износа на поверхности образцов, подвергнутых ТМО по оптимальным режимам

Самая широкая канавка износа наблюдается на поверхности технически чистого титана (Рис. 17). В этом случае эксперимент был прерван, так как сопровождался усиленной звуковой вибрацией и высокой амплитудой колебаний коэффициента трения (Рис. 16). Самый низкий коэффициент трения ($\mu \leq 0,1$) при пробеге до 25 м показал поверхностный слой сплава TNT, при этом на микроскопическом изображении канавки видно, что оксидный слой сохранился после испытания при пробеге 63 м (Рис.17). По виду поверхности СПФ TNZ и TN заметно, что оксидный слой изношен и наблюдается металлическая царапанная поверхность.

Наименьший приведенный износ ($I=9,7 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) продемонстрировал СПФ TNT. В целом, износостойкость термомеханически обработанных СПФ TNZ и TNT находится на уровне, сопоставимом с износостойкостью современных биоматериалов на основе перспективных биосовместимых TiCaPCON покрытий ($I=(3,3-9,9) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$).

Определены условия создания аморфно-наноструктурных покрытий, которые включают способ приготовления прекурсора и режим электроискрового осаждения (ЭИО), при котором массоперенос проходит наиболее быстро и на титановой подложке формируется аморфно-нанокристаллический поверхностный слой (Рис.18).

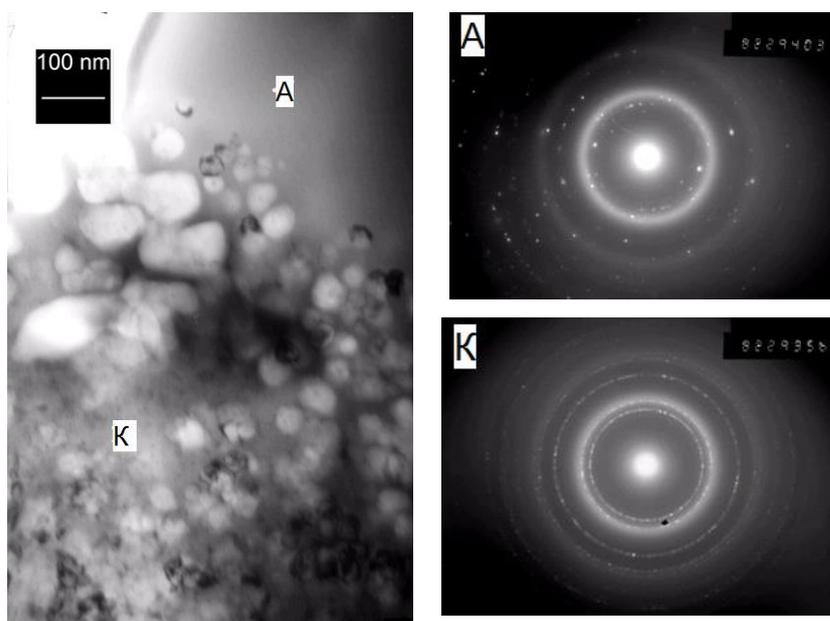


Рисунок – 18 Изображение переходной зоны от аморфной (А) поверхности к кристаллическому (К) объему. Электроискровое осаждение литого стержня $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{V}_6$ с высокой СОС на титановую подложку.

Показано на примере подложек на основе титана и железа, что такие ФГМ объединяют полезные свойства кристаллического объема и аморфной поверхности. Электроискровое осаждение обеспечивает локальный мгновенный переплав прекурсора на воздухе или в защитной атмосфере и перенос материала при минимальном разогреве подложки.

Покрyтия системы TiCaPCON, осажденные методом магнетронного распыления на низко модульную титановую подложку, практически не отличаются по свойствам от покрытий, осажденных на наноструктурированный и традиционный (микроструктурированный) титан марки Ti Grade4.

Раздел 6 посвящен разработке и аттестации методик измерения и стандартных образцов механических и трибологических свойств наноматериалов. Разработку и метрологическую аттестацию методик измерения модуля упругости, коэффициента трения и износа проводили в соответствии с ГОСТ 8.563-96. Процедура разработки ГСО была проведена в соответствии с ГОСТ 8.315-97

При систематических исследованиях установлено, что для многокомпонентных биоактивных наноструктурных покрытий Ti-C-Sa-P-O-N существует интервал глубин вдавливания алмазного индентора, в котором измеряемый модуль Юнга имеет постоянное значение (Рис.19), причем величина этого интервала зависит от типа подложки и имеет наибольшее значение (5,5-8.3% от толщины покрытия) для покрытий на плавленом кварце. Этот экспериментальный результат использован для создания стандартного образца модуля упругости ГСО (МУ НМ).

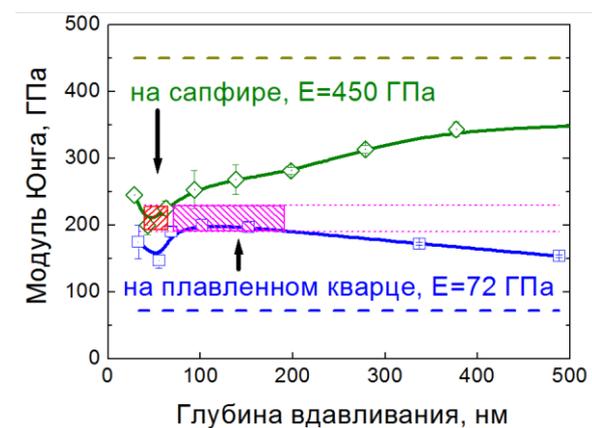


Рисунок 19 – Зависимость модуля упругости покрытия Ti-C-Sa-P-O-N толщиной 1,8 мкм на подложках из плавленого кварца и сапфира от глубины погружения индентора

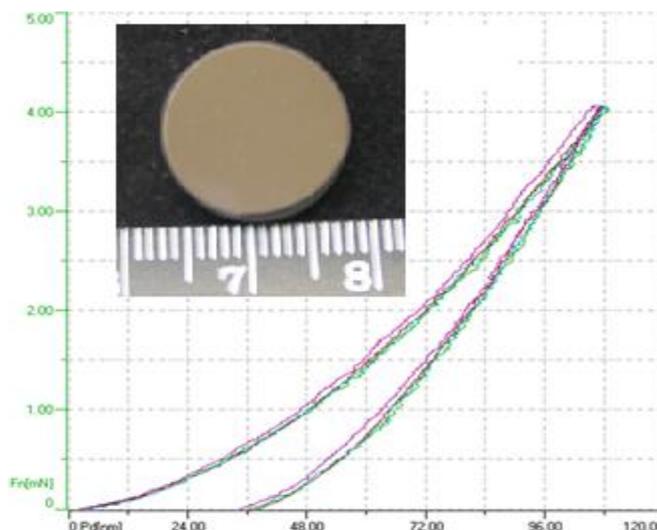


Рисунок 20 – Четыре экспериментальные усреднённые кривые, полученные при индентировании ГСО (МУ НМ) в произвольных местах. Врезка: фото ГСО (МУ) НМ.

По результатам проведенных исследований были разработаны и аттестованы в качестве Государственных стандартных образцов (ГСО):

- стандартный образец (ГСО) модуля упругости наноматериала (МУ НМ) с аттестованным значением 202 ГПа и относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 9,8 % (№ 9451-2009 в Госреестре СО);
- стандартный образец (ГСО) коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала (КТ-НКМ-0,25) с аттестованным значением 0,194 и от-

носительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 8 % (№ 9651-2010 в Госреестре СО).

По результатам двух повторных метрологических аттестаций указанных ГСО в связи с их высокой временной стабильностью периодичность их контроля была увеличена до 3 лет, а срок действия нормативно-технической документации и Свидетельств об утверждении типа данных ГСО продлен до 2020 года.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основании систематических физико-химических исследований установлены закономерности наноструктурирования сплавов Ti(Zr)-Nb(Ta) в результате фазовых и структурных превращений и проведена оценка кристаллографического ресурса деформации обратимого мартенситного превращения. Выработана стратегия поиска составов с особыми функциональными (ЭЗФ и ПУ) свойствами, которая состоит в учете кристаллографического ресурса деформации мартенситного превращения в закаленных сплавах Ti(Zr)-Nb(Ta), рассчитанного по экспериментальным данным о параметрах решетки и модуле упругости.
2. Для безникелевых СПФ на основе Ti-Nb найдены режимы ТМО, при которых формируется функционально градиентный материал: наноструктура основы, обеспечивающая наиболее совершенное сверхупругое механическое поведение и плотные оксидные слои на поверхности. Рекомендован оптимальный режим термомеханической обработки, позволяющие получить полуфабрикат с повышенными усталостными функциональными свойствами и долговечностью в условиях упругого механоциклирования, который использован при изготовлении прутковых заготовок из сплавов Ti-Nb-Zr для дентальных имплантатов.
3. Показана возможность эффективного понижения и стабилизации модуля упругости сплавов Ti-Nb до 25 ГПа за счет формирования при ТМО наноразмерной субзеренной структуры бета-фазы; установлены термомеханические условия, обеспечившие наилучшее сочетание структурных состояний и функциональных усталостных свойств основы и поверхности безникелевых СПФ на основе Ti-Nb с точки зрения их биомеханической совместимости.
4. Найдено, что отожденные сплавы с наиболее высокой стеклообразующей способностью состоят из набора многокомпонентных фаз типа C14 и D0_e со сложной кристаллической структурой. На примере системы FeNiCrNbMnSiB показано, что зная соотношение между «фазами-стеклообразователями» и используя их легирование, можно предсказать границы концентрационной области высокого стеклообразования в неизученных системах сплавов.
5. На основании систематических физико-химических исследований впервые обнаружено существование температурного интервала гомогенного переохлаждаемого расплава, при закалке из которого достигается наибольшее переохлаждение

расплава и максимальное сечение аморфной фазы в отливках. В сплавах на основе Zr и Fe изучены условия достижения этого состояния: отсутствие тугоплавких фаз в структуре переплавляемого слитка-прекурсора и гомогенизация расплава путем подбора термической обработки расплава перед его закалкой. Реализация стеклообразования при закалке расплава является необходимым условием для последующей наноструктурной кристаллизации при отжиге аморфных отливок; ее режимы подобраны для сплавов на основе Fe и Ni.

6. Найдены оптимальные режимы термической обработки стеклообразующих расплавов на основе кобальта, позволяющие получить многокомпонентные стержневые прекурсоры CoNiBSi и CoFeNiMoSiB с гомогенной структурой, использованные при изготовлении по методу Улитовского-Тейлора микропроводов в стеклянной оболочке с улучшенными магнитными и механическими свойствами.

7. Из аморфизируемых быстрозакаленных прекурсоров как с высокой (литые стержни), так и относительно низкой (спиннингованные ленты) стеклообразующей способностью (СОС) получены сплошные наноструктурированные износостойкие покрытия, образованные при затвердевании расплавленных капель на неподвижной подложке-холодильнике. Показано, что по эффективности теплоотвода неподвижная металлическая (Cu, Fe, Ti) подложка при электроискровом осаждении (ЭИО) сравнима с вращаемым металлическим диском при спиннинговании расплава, что подтверждено аморфной структурой осажденных капель. Это обеспечивает снижение требований к стеклообразующей способности (СОС) прекурсоров, используемых при ЭИО для формирования износостойких аморфно-нанокристаллических поверхностных слоев; могут быть использованы не только литые стержни сплавов с экстремально высокой СОС, но и аморфные ленты, промышленно производимые методом спиннингования расплава.

8. Экспериментально выявлены метрологические и аналитические возможности методов измерительного индентирования (ISO 14577 и ГОСТ Р 8.748-2011) и измерительного скольжения (ASTM G99-05). Установлено, что для МБНП TiSSa-POH существует интервал глубин вдавливания алмазного индентора, в котором измеряемый модуль Юнга независимо от материала подложки имеет постоянное значение, но разную величину этого интервала для разных систем «покрытие-подложка»; самый протяженный интервал наблюдали для покрытия на плавленном кварце. Этот экспериментальный результат использован для создания стандартного образца модуля упругости с повышенным значением ($E=202$ ГПа), по сравнению с полированным плавленным кварцем ($E=72$ ГПа). Подобрана трибологическая пара «МБНП на титановой подложке - шарик Al_2O_3 », проявляющая низкое и стабильное (менее 0,2) значение коэффициента трения скольжения.

9. Разработаны, аттестованы и внесены в государственный реестр две методики измерений свойств наноматериалов и два государственных стандартных образца (ГСО) модуля упругости и коэффициента трения для аттестации свойств наноматериалов в условиях локального механического контакта в условиях аккредитованной испытательной лаборатории функциональных поверхностей (ИЛФП), заведующим которой является автор.

10. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, использованы в учебном процессе и вошли в авторские программы дисциплин для бакалавров и магистров по направлению подготовки 22.03.02 и 22.04.02 Metallurgy, а также в приглашенные доклады 4-ой (2011), 5-ой (2012) и 6-ой (2013) Школ РОСНАНО «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии».

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Влияние термоциклирования на структуру закаленных сплавов системы Ti-Ta-Nb/ Петржик М.И., Федотов С.Г., Ковнеристый Ю.К., Жебынева Н.Ф.// *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1992. № 3. С. 25-27.
2. Петржик М.И., Жебынева Н.Ф. Термически стимулированные обратимые и необратимые мартенситные превращения в сплавах Ti-Ta-Nb // Доклады Всесоюзной конференции по мартенситным превращениям в твердом теле МАРТЕНСИТ'91, г. Косов, Украина, 7-11 октября. – Киев.–1992.–С. 378-381.
3. Петржик М.И. Высокотемпературный эффект запоминания формы в твердых растворах на основе титана: диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.01 / ИМЕТ РАН - Москва, 1992. - 112 с.
4. Petrzhik M.I., Fedotov S.G. Thermal stability and dynamics of martensitic structure in Ti-(Ta,Nb) alloys // *Proc. XVI Conf. on Applied Crystallography*. World Sci.Pbl., 1995, p. 273-276.
5. Петржик М.И., Михайлова Т.Н., Молоканов В.В. Влияние третьего компонента на стеклообразующую способность сплавов Ni-Mo// *Металлы*. 1996. № 4. С. 151-154.
6. The structure of nanocrystalline $Ni_{58.5}Mo_{31.5}B_{10}$ and structure evolution at heat treatment / Aronin A.S., Abrosimova G.E., Zver'kova I.I., Kir'janov Yu.V., Molokanov V.V., Petrzhik M.I. // *Materials Science and Engineering*. 1997. A 226-228. № 23. P. 536-540.
7. Comparative DSC-study of $Ni_{70}Mo_{10}P_{20}$ and $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ metallic glasses in T_G - T_X temperature range / Molokanov V.V., Mikhailova T.N., Kliger I.A., Petrzhik M.I. // *Materials Science and Engineering*: 1997. V. A226-228. № 23. P. 474-478.
8. Повышение стеклообразующей способности сплавов $Zr_{50}Ti_{16.5}Cu_{15}Ni_{18.5}$ и $Co_{69.6}Fe_{1.3}Mn_{4.5}Si_{14.3}B_{9.3}Mo_{1.0}$ при использовании быстрозакаленной заготовки и термической обработки расплава./ Молоканов В.В., Петржик М.И., Михайлова Т.Н., Кузнецов И.В., Калита В.И., Свиридова Т.А., Дьяконова Н.П. // *Металлы*. 1999. № 6. С. 100.

9. Formation of bulk (Zr, Ti)-based metallic glasses / Molokanov V.V., Petrzhik M.I., Mikhailova T.N., Sviridova T.A., Djakonova N.P. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999. V. 250-252. P. 560-565.
10. Heat treatment of molten rapidly quenched precursor as a method to improve the glass forming ability of alloys / Manov V., Brook-Levinson E., Molokanov V.V., Petrzhik M.I., Mikhailova T.N. // *Proc. 1998 MRS Fall Meeting*. Boston, MA, USA, 1999. P. 81-86.
11. Влияние термической обработки расплава на свойства и стеклообразующую способность магнитомягкого сплава $Fe_{76,6}Ni_{1,3}Si_{8,6}B_{13,5}$ / Молоканов В.В., Петржик М.И., Михайлова Т.Н., Манов В.П., Попель П.С., Сидоров В.Е. // *Расплавы*. 2000. № 4. С. 40.
12. Петржик М.И., Молоканов В.В. Пути повышения стеклообразующей способности металлических сплавов // *Изв. РАН. Сер. Физическая*. 2001. Т. 65, № 10. С. 1384-1389.
13. Формирование аморфного состояния в сплаве с высокой стеклообразующей способностью $Fe_{61}Co_7Zr_{10}Mo_5W_2B_{15}$ методами механического сплавления и закалки расплава / Дьяконова Н.П., Захарова Е.А., Молоканов В.В., Петржик М.И., Свиридова Т.А. // *Перспективные материалы*. 2002. № 5. С. 46.
14. Влияние температуры закалки расплава на стеклообразование и кристаллизацию массивного металлического стекла $Fe_{61}Co_7Zr_{10}Mo_5W_2B_{15}$ / Молоканов В.В., Петржик М.И., Филиппов К.С., Свиридова Т.А., Каstellеро А., Барикко М., Баттеццати Л. // *Материаловедение*. 2002. № 1. С. 42.
15. Новый объемно-аморфизируемый сплав на основе железа: выбор состава, получение, структура и свойства / Молоканов В.В., Шалыгин А.Н., Петржик М.И., Михайлова Т.Н., Филиппов К.С., Дьяконова Н.П., Свиридова Т.А., Захарова Е.А. // *Перспективные материалы*. 2003. № 1. С. 5-12.
16. Влияние состояния расплава на стеклообразующую способность, структуру и свойства быстрозакаленных литых стержней объемного аморфного сплава на основе железа / Молоканов В.В., Шалыгин А.Н., Петржик М.И., Михайлова Т.Н., Филиппов К.С., Кашин В.И., Свиридова Т.А., Дьяконова Н.П. // *Перспективные материалы*. 2003. № 3. С. 10-17.
17. On the synthesis of Zr-based bulk amorphous alloys from glass-forming compounds and elemental powders / Djakonova N.P., Sviridova T.A., Zakharova E.A., Molokanov V.V., Petrzhik M.I. // *J. Alloys and Comp.* 2004. V.367. № 1-2. P. 191-198.
18. From bulk metallic glasses to amorphous metallic coatings / Petrzhik M.I., Vakaev P.V., Sviridova T.A., Levashov E.A., Chueva T.R., Molokanov V.V., Kovneristy Yu.K. // *J. Metastable and Nanocrystalline Mat.* 2005. V. 24-25. P. 101-104.
19. Дым А.А., Петржик М.И. Строение электроискровых аморфных металлических покрытий, осажденных из аморфизируемых прекурсоров // 60-я научная конференция студентов МИСиС. Тезисы докладов. – М., 2005. – с. 88.
20. Износостойкость и механические свойства сплавов медицинского назначения / Петржик М.И., Филонов М.Р., Печёркин К.А., Левашов Е.А., Олесова В.Н., Поздеев А.И. // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2005. № 6. С. 62-69.
21. Multifunctional Ti-(Ca,Zr)-(C,N,O,P) films for load-bearing implants / Shtansky D.V., Bashkova I.A., Sheveiko A.N., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Petrzhik M.I.,

- Levashov E.A., Gloushankova N.A., Kharitonova M.A., Moizhess T.G. // *Biomaterials*. 2006. V. 27. № 19. P. 3519-3531.
22. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта / Петржик М.И., Левашов Е.А. // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. № 6. С. 1002-1010.
23. Левашов Е.А., Штанский Д.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Петржик М.И., Тюрина М.Я., Шевейко А.Н. Многофункциональные наноструктурные покрытия: получение, структура и обеспечение единства измерений механических и трибологических свойств // *Деформация и разрушение материалов*. – М., 2009.-№11.- С.19-36.
24. Оценка кристаллографического ресурса деформации при обратимом мартенситном превращении $\beta \rightarrow \alpha$ в титановых сплавах с эффектом памяти формы / Жукова Ю.С., Петржик М.И., Прокошкин С.Д. // *Металлы*. 2010. № 6. С. 77-84.
25. Структурообразование при термомеханической обработке сплавов TiNb(Zr,Ta) и проявление эффекта памяти формы / Дубинский С.М., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Инакян К.Э., Коротицкий А.В., Филонов М.Р., Петржик М.И. // *Физика металлов и металловедение*. 2011. Т. 112. № 5. С. 529-542.
26. Петржик М.И., Бычкова М.Я., Козлова Н.С., Садикова А.В., Левашов Е.А. Разработка стандартных образцов модуля упругости и коэффициента трения наноматериалов // *Сборник трудов III Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях»*, Екатеринбург, 12-17 сентября 2011 г., с.134-136.
27. Bulk and porous metastable beta Ti-Nb-Zr(Ta) alloys for biomedical applications/ Brailovski V., Inakyan K., Dubinskiy S., Prokoshkin S., Petrzhik M., Filonov M., Gauthier M. // *Materials Science and Engineering: C*. 2011. V. 31. № 3. P. 643-657.
28. A comparative study of structure formation in thermomechanically treated Ti-Ni and Ti-Nb-(Zr, Ta) SMA / Prokoshkin S., Korotitskiy A., Dubinskiy S., Filonov M., Petrzhik M., Brailovski V., Inakyan K. // *Materials Science Forum*. 2012. V. 706-709. P. 1931-1936.
29. Структура и механическое поведение при индентировании биосовместимых наноструктурированных титановых сплавов и покрытий/ Левашов Е.А., Петржик М.И., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В., Прокошкин С.Д., Гундеров Д.В., Шевейко А.Н., Коротицкий А.В., Валиев Р.З. // *Металлург*. 2012. № 5. С. 79-89.
30. Petrzhik M. Dynamics of martensitic structure at TiNb-based quenched alloys under heating and loading // *Journal of Physics: Conference Series*. 2013. V. 438. № 1. P. 012020.
31. Structure and properties of Ti-19.7Nb-5.8Ta shape memory alloy subjected to thermomechanical processing including aging / Dubinskiy S., Brailovski V., Pushin V., Inakyan K., Filonov M., Prokoshkin S., Sheremetyev V., Petrzhik M. // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2013. V. 22. № 9. P. 2656-2664.
32. Mechanical and electrochemical characteristics of thermomechanically treated superelastic Ti-Nb-(Ta, Zr) alloys / SheremetEv V.A., Dubinskii S.M., Zhukova Yu.S., Petrzhik M.I., Prokoshkin S.D., Pustov Yu.A., Filonov M.R., Brailovski V. // *Metal Science and Heat Treatment*. 2013. V. 55. № 1-2. P. 100-108.

33. Механические и электрохимические характеристики термомеханически обработанных сверхупругих Ti–Nb – (Ta, Zr)-сплавов / Шереметьев В.А., Дубинский С.М., Жукова Ю.С., Браиловский В., Петржик М.И., Прокошкин С.Д., Пустов Ю.А., Филонов М.Р. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2013. № 2 (692). С. 43-52.

34. Nanostructured titanium alloys and multicomponent bioactive films: mechanical behavior at indentation / Levashov E.A., Petrzhik M.I., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev P., Sheveyko A.N., Prokoshkin S.D., Korotitskiy A.V., Valiev R.Z., Gunderov D.V., Smolin A.Y. // *Materials Science and Engineering*. 2013. V. A570. P. 51-62.

35. Formation of nanostructures in thermomechanically-treated Ti-Ni AND Ti-Nb-(Zr, Ta) smas and their roles in martensite crystal lattice changes and mechanical behavior / Prokoshkin S., Korotitskiy A., Dubinskiy S., Filonov M., Petrzhik M., Brailovski V., Inaekyan K. // *J. Alloys and Compounds*. 2013. V. 577. № SUPPL. 1. P. S418-S422.

36. Исследование стабильности структуры и сверхупругого поведения термомеханически обработанных сплавов с памятью формы Ti–Nb–Zr и Ti–Nb–Ta / Шереметьев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Дубинский С.М., Коротицкий А.В., Филонов М.Р., Петржик М.И. // *Физика металлов и металловедение*. 2015. Т. 116. № 4. С. 437.

37. Thermomechanical Treatment of Ti-Nb Solid Solution based SMA / V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, M. Petrzhik, M. Filonov, Yu. Pustov, S. Dubinskiy, Yu. Zhukova, A. Korotitskiy, V. Sheremetyev // *Materials Science Foundations* V. 81-82 (2015) P. 342-405.

38. Long-term stability of superelastic behavior of nanosubgrained Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys / Sheremetyev V., Prokoshkin S., Dubinskiy S., Filonov M., Petrzhik M., Brailovski V. // *Materials Today: Proceedings*. 2015. P. S26-S31.

Разработанные и зарегистрированные результаты интеллектуальной деятельности:

39. Изобретение Псевдоупругий биосовместимый функционально-градиентный материал для костных имплантов и способ его получения. Патент. Петржик М.И., Филонов М.Р., Трегубов А.А., Поздеев А.И., Олесова В.Н., Левашов Е.А. 2302261 11.05.2006 Российская Федерация.

40. Изобретение Металлический наноструктурный сплав на основе титана с памятью формы и низким модулем упругости и способ его получения. Патент. С.Д.Прокошкин, М.И.Петржик, М.Р.Филонов, С.М.Дубинский, Ю.С.Жукова, В.Браиловский, К.Э.Инаекян 2485197 03.10.2011 Российская Федерация

41. Секрет производства (ноу-хау) Электроискровой метод формирования аморфно-нанокристаллических металлических покрытий. Свидетельство о регистрации. М.И. Петржик, П.В. Вакаев, Е.А. Левашов, В.В. Молоканов, Ю.К. Ковнеристый, Н.П. Дьяконова, Т.А. Свиридова. 17.12.2004 №77-164-2004 ОИС.

42. Секрет производства (ноу-хау) Способ термомеханической обработки для реализации линейной сверхупругости и низкого модуля Юнга сплавов с памятью формы Ti- Nb-Ta Свидетельство о регистрации В.Браиловский, М.И.Петржик, С.Д.Прокошкин, М.Р.Филонов, К.Э.Инаекян. Зарегистрирован в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСиС №30-017-2009 ОИС 26.11.2009.

43. Секрет производства (ноу-хау) Способ механоциклической тренировки для уменьшения модуля Юнга и стабилизации сверхупругого поведения сплавов с памятью формы систем Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta. С.Д.Прокошкин, В.Браиловский, М.Р.Филонов, М.И.Петржик, В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, К.Э.Инаекян, Ю.С.Жукова. Зарегистрирован в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСиС №48-017-2012 ОИС 12.11.2012.

44. Секрет производства (ноу-хау) Способ термомеханической обработки тренировки для временной стабилизации модуля Юнга в условиях сверхупругого механоциклирования сплавов с памятью формы систем Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta. С.Д.Прокошкин, В.Браиловский, М.Р.Филонов, М.И.Петржик, В.А.Шереметьев, С.М.Дубинский, К.Э.Инаекян, Ю.С.Жукова. Зарегистрирован в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСиС №76-017-2013 ОИС 09.10.2013.

45. Секрет производства (ноу-хау) Способ термомеханической обработки для реализации совершенного сверхупругого поведения сплавов с памятью формы системы Ti-Zr-Nb с повышенным ресурсом обратимой деформации. С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, М.Р. Филонов, М.И. Петржик, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, К.Э. Инаекян, А.С. Конопацкий, В.А. Шереметьев. Зарегистрирован в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСиС № 55-017-2014 ОИС 15.12.2014.

46. Секрет производства (ноу-хау) Способ оценки кристаллографического ресурса обратимой деформации в сплавах на основе Ti-Zr-Nb» С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, М.Р. Филонов, М.И. Петржик, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, К.Э. Инаекян, А.С. Конопацкий, В.А. Шереметьев. Зарегистрирован в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСиС № 61-676-2015 ОИС 14.12.2015.

Разработанные и зарегистрированные методики измерения и стандартные образцы для метрологического обеспечения измерений свойств наноматериалов:

47. - «Методика выполнения измерений модуля упругости (модуля Юнга) E и упругого восстановления R на нанотвердомере “Nano-Hardness Tester” фирмы CSM (Швейцария). МВИ УПР/09» (ФР.1.28.2010.07502).

48. - «Методика выполнения измерений коэффициента трения f и износа I на трибометре “Tribometer” фирмы CSM (Швейцария). МВИ КТИ/10» (ФР.1.28.2010.07504).

49. - ГСО модуля упругости наноматериала (МУ НМ) с аттестованным значением 202 ГПа и относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 9,8 % (№ 9451-2009 в Госреестре).

50. - ГСО коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала (КТ-НКМ-0,25) с аттестованным значением 0,194 и относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 8 % (№ 9651-2010 в Госреестре).