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

На правах рукописи

Конопацкий Антон Сергеевич

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

Специальность 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
с.н.с., к.т.н. Жукова Ю. С.

Москва 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 8
1.1 Термоупругое мартенситное превращение 8
1.2 Титан и его сплавы 13
1.3 Получение титановых сплавов 16
1.4 Сплавы на основе Ti-Nb 23
1.5 Сплавы Ti-Zr-Nb-X 29
1.6 Методы повышения биосовместимых характеристик 32
1.7 Биорезорбируемые материалы 34
1.8 Методы обработки поверхности 36
1.9 Коррозионные свойства биосовместимых материалов 40
1.10 Пористые биосовместимые материалы 41
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 44
2.1 Выплавка сплавов систем Ti-Nb-Zr(Ta) 44
2.2 Аттестация качества слитков сплавов Ti-Nb-Zr(Ta) 52
2.3 Изучение структуры и функциональных свойств сплавов систем Ti-Nb-Zr(Ta) 54
3 ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМ Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Zr-Ta 57
3.1 Выбор метода получения сплавов на основе титана 57
3.2 Отработка технологии получения сплавов на основе титана 62
4 ПОИСК ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ, ДЕМОНСТРИРУЮЩИХ ПОВЫШЕННЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА 70
4.1 Оценка кристаллографического ресурса обратимой деформации сверхупругих титановых сплавов с повышенным содержанием циркония 70
4.2 Исследование механического поведения сплавов с с повышенным содержанием циркония 73
5 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХУПУРГИХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦИРКОНИЯ 86
5.1 Определение оптимальной температуры отжига сплавов Ti-Nb-Zr-Ta 86
5.2 Комплексные рентгеноструктурные исследования сверхупругих титановых сплавов с повышенным содержанием циркония 88

5.3 Исследование структуры сплавов с повышенным содержанием циркония методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) 100

5.4 Исследование температурного интервала обратимого мартенситного превращения сверхупругих титановых сплавов с повышенным содержанием циркония 102

5.5 Статические механические испытания сверхупругих титановых сплавов с повышенным содержанием циркония 107

5.6 Исследование функциональной долговечности сверхупругих титановых сплавов с повышенным содержанием циркония 109

6. ОЦЕНКА БИОХИМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ 116

6.1 Электрохимические исследования 116

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 122

ВВЕДЕНИЕ

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 β-фазы с ОЦК решеткой в низкотемпературную α''-фазу с ромбической решеткой – β↔α''. 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 ω-фазы. Добавки тантала в свою очередь подавляют образование как атермической, так и изотермической ω-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: 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;

- провести оценку цитоксичности сплавов in vitro.

Научная новизна

1. Экспериментально показано, что новые сплавы Ti-Nb-Zr-Ta обладают наиболее высоким кристаллографическим ресурсом обратимой деформации (ε_{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 β-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 ω-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 ω-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:

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.

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.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Термоупругое мартенситное превращение

1.1.1 Определение мартенситного превращения

Существует наиболее распространенное определение мартенситного превращения, согласно которому проходит кооперативное движение атомов на расстояния, не превышающие межатомные расстояния, на основе которого происходит деформация сдвига, обеспечивающая превращение решетки исходной фазы в решетку мартенсита. В результате подобного превращения в исходной фазе образуются линзообразные, пластинчатые кристаллиты, на шлифе представленные в форме иголок. Описание механизма перестройки решетки при мартенситном превращении можно найти в классических работах Г. В. Курдюмова. Мартенситное превращение было выделено как особый класс фазовых превращений в ходе исследования таких систем, как: медь-цинк, медь-олово, медь-алюминий. В результате этих работ в 1936 г. Курдюмовым были сделаны выводы о том, что в ходе мартенситного превращения атомы не обмениваются местами, а сдвигаются друг относительно друга на расстояния не превышающие межатомные. Также в дальнейшем в ходе исследования данных систем была показана обратимость мартенситных превращений, что позволило рассматривать их как фазовые превращения в однокомпонентной системе, характеризующиеся упорядоченным, кооперативным, взаимосвязанным характером перемещений атомов на расстояния меньше межатомных без обмена атомов местами так, что соседи любого атома в исходной фазе остаются его соседями в новой, мартенситной фазе как при прямом так и при обратном превращениях [1].

1.1.2 Сверхупругость и эффект памяти формы

Эффект сверхупругости и памяти формы основывается на термоупругом (обратимом) мартенситном превращении. Явление термоупругого мартенситного превращения было предсказано и впервые экспериментально установлено российскими учеными В. Г. Курдюмовым и Л. Г. Хандросом в 1948-1949 гг. Результаты проведенной ими работы сформулированы в статье “О “термоупругом равновесии при мартенситном

превращении”. В общих чертах смысл работы был сформулирован следующим образом: "Установлено неизвестное ранее явление термоупругого равновесия при фазовых превращениях мартенситного типа, заключающееся в образовании упругих кристаллов мартенсита, границы которых в интервале температур превращения при изменении температуры и (или) поля напряжений перемещаются в сторону мартенситной или исходной фазы с одновременным обратимым изменением геометрической формы образующихся областей твердого тела" [2].

Термоупругое равновесие фаз понимает под собой явление роста (а в случае обратного мартенситного превращения – исчезновения) кристаллов мартенсита при изменении температуры и величины внутренних напряжений в исходной фазе [3, 4]. Объясняется термоупругое равновесие фаз за счет возможности достижения равновесия между движущей силой процесса превращения и избыточной свободной энергией нехимической природы.

1.1.3 Термодинамика мартенситного превращения

При определенных обстоятельствах свободная энергия мартенсита становится ниже таковой для исходной фазы, что приводит к прямому мартенситному превращению, как показано на рисунке 1.

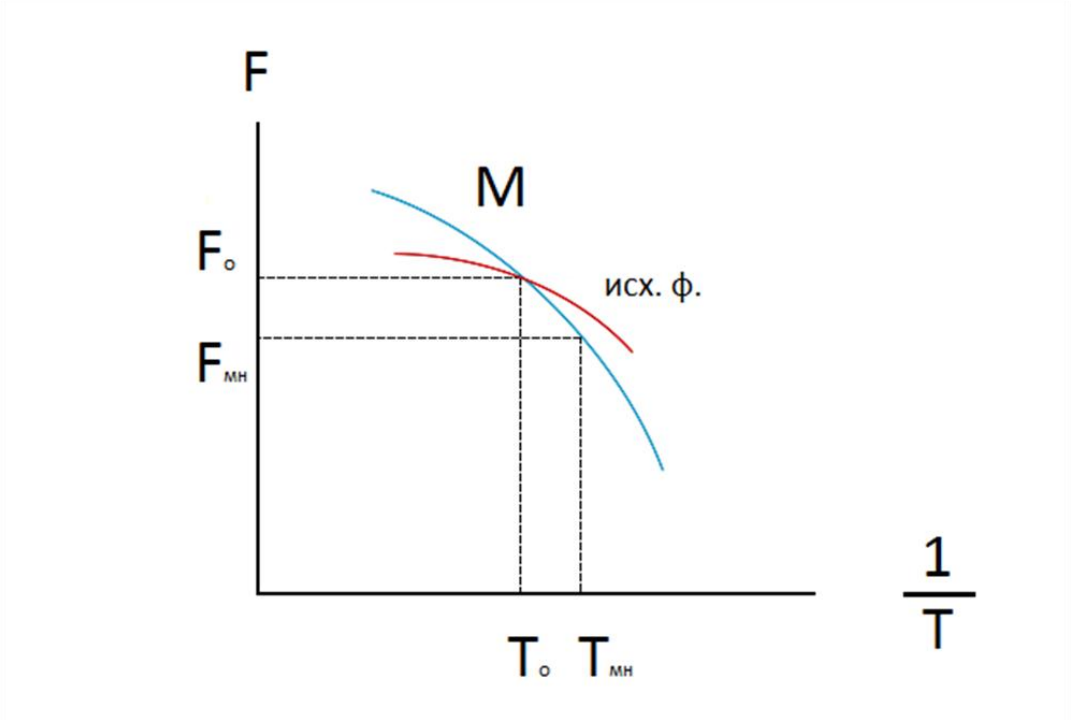


Рисунок 1 – Термодинамическая возможность мартенситного превращения

Как видно из рисунка 1 при повышенных температурах стабильной является исходная фаза, т.к. она обладает наименьшей свободной энергией. По достижению некоторой температуры T_0 свободные энергии исходной фазы и мартенсита становятся равными друг другу, на рисунке 1 эта величина обозначена как F_0. Однако мартенситное превращение пока не может начаться, т.к. выигрыш в свободной энергии, т.е. разница в свободных энергиях мартенсита и исходной фазы (движущая сила процесса) не превышает упругой энергии, включающей в себя энергию деформации и энергию поверхности раздела. Таким образом процесс превращения начинается только по достижению температуры начала мартенситного превращения $T_{МН}$, когда движущая сила процесса $\Delta F = F_0 - F_{МН}$ превысит величину упругой энергии. Аналогично при обратном мартенситном превращении требуется перегрев до более высоких температур, чем T_0.

Межфазную поверхностную энергию образующегося зародыша линзообразного кристалла мартенсита с радиусом r можно записать как:

$$2\pi r^2 \sigma \qquad (1.1)$$

где $2\pi r^2$ - характеристика величины площади поверхности образующегося кристалла мартенсита,

σ – межфазная энергия на единицу площади.

Принимая, что средняя толщина кристалла мартенсита равна 2t (r>>t), энергию упругой деформации можно выразить следующим образом:

$$\pi t^2 r A \qquad (1.2)$$

где $\pi r^2 t$ – оценочный объем кристалла мартенсита,

A – энергия упругой деформации на единицу объема, зависящая от соотношения t/r.

Энергию пластической деформации, связанную с деформацией скольжением или двойникованием, в приближении того, что пластическая деформация происходит только в кристаллах мартенсита, можно записать по аналогии с энергией упругой деформации:

$$\pi t^2 r B \ (1.3)$$

где $\pi r^2 t$ – оценочный объем кристалла мартенсита,

B – энергия пластической деформации на единицу объема, зависящая от t/r.

Изменение свободной энергии при образовании кристалла мартенсита записывается как:

$$\pi r^2 t \Delta g_c \qquad (1.4)$$

где $\pi r^2 t$ – оценочный объем кристалла мартенсита,

Δg_c – изменение свободной энергии на единицу объема.

Тогда полное изменение энергии, обусловленное образованием зародыша кристалла мартенсита, определяется как:

$$\Delta G = \pi r^2 t \Delta g_c + 2\pi r^2 \sigma + \pi r^2 t (A + B) \quad (1.5)$$

В результате можно определить условия, в которых развивается мартенситное превращение. Если радиус зародыша кристалла мартенсита превышает некоторую

критическую величину, происходит его дальнейший рост при температуре $T_{МН}$, при этом величина изменения свободной энергии, определяемая первым членом в выражении (1.5) становится большей по сравнению с величиной упругой энергии, определяемой вторым и третьим членами. [5].

Рассматривая механизм мартенситного превращения, можно выделить его главную особенность - сдвиговый характер перестройки решетки с сохранением атомами своего положения друг относительно друга, что позволяет понять многие характерные черты мартенситных превращений, прежде всего когерентность на границе растущего мартенситного кристалла.

Несмотря на то, что межатомные расстояния в решетках двух разных фаз всегда буду отличаться, сохранение расположения атомов друг относительно друга позволяют атомным плоскостям не прерываться на границе фаз, а изгибаться, как бы продолжаясь в другой фазе. Наличие подобных изгибов описывается упругой (когерентной) деформацией, обеспечивающей плавный переход решетки одной фазы в решетку другой фазы [6].

1.1.4 Механизм мартенситного превращения

Довольно долгое время считалось, что мартенситное превращение имеет атермический характер. Согласно этому предположению мартенситное превращение протекает в условиях изменения температуры, причем скорость изменения температуры не влияет на скорость мартенситного превращения; при установлении изотермических условий мартенситное превращение прекращается. Хотя по окончанию превращения отмечалось увеличение количества мартенсита, это явление представлялось побочным и, как правило, объяснялось релаксацией напряжений, появившихся в ходе превращения. Многочисленные исследования кинетики мартенситного превращения (в первую очередь исследования сплавов на основе железа) [7] позволили выделить ряд явлений, характеризующих такое превращение как атермическое:

1) Высокая скорость превращения, не зависящая от температуры.
2) Достаточно широкий интервал температур, в котором протекает мартенситное превращение, причем количество образовавшегося мартенсита зависит от степени переохлаждения ниже температуры начала мартенситного превращения.

3) Не наблюдается задержки мартенситного превращения даже при очень резком охлаждении, а также точка начала мартенситного превращения практически не зависит от скорости охлаждения.
4) Увеличение количества новой вазы протекает не за счет роста уже имеющихся ее кристаллов, а за счет появления новых. Причем образование кристаллов новой фазы происходит практически мгновенно.

   Все это наталкивает на мысль, что мартенситное превращение не требует термической активации, т.е. несет атермический характер.

Однако на основе множества работ по теории мартенситного превращения Г. В. Курдюмовым была предсказана возможность протекания мартенситного превращения и в изотермических условиях. Позднее им в сотрудничестве с О. П. Максимовой была экспериментально доказана возможность изотермического мартенситного превращения, что привело к существенному росту интереса к вопросу кинетики мартенситного превращения.

1.2 Титан и его сплавы

1.2.1 Классификация титановых сплавов

1.2.1.1 Типы легирующих элементов

Согласно приведенной на рисунке 1.2 классификации [8] легирующие элементы и примеси титана могут быть разделены на три группы:

1) α–стабилизаторы, т.е. элементы, добавки которых приводят к росту температуры мартенситного превращения.
2) β–стабилизаторы, т.е. элементы, добавки которых приводят к понижению температуры мартенситного превращения.
3) Нейтральные упрочнители, т.е. элементы, добавки которых мало влияют на температуру мартенситного превращения.

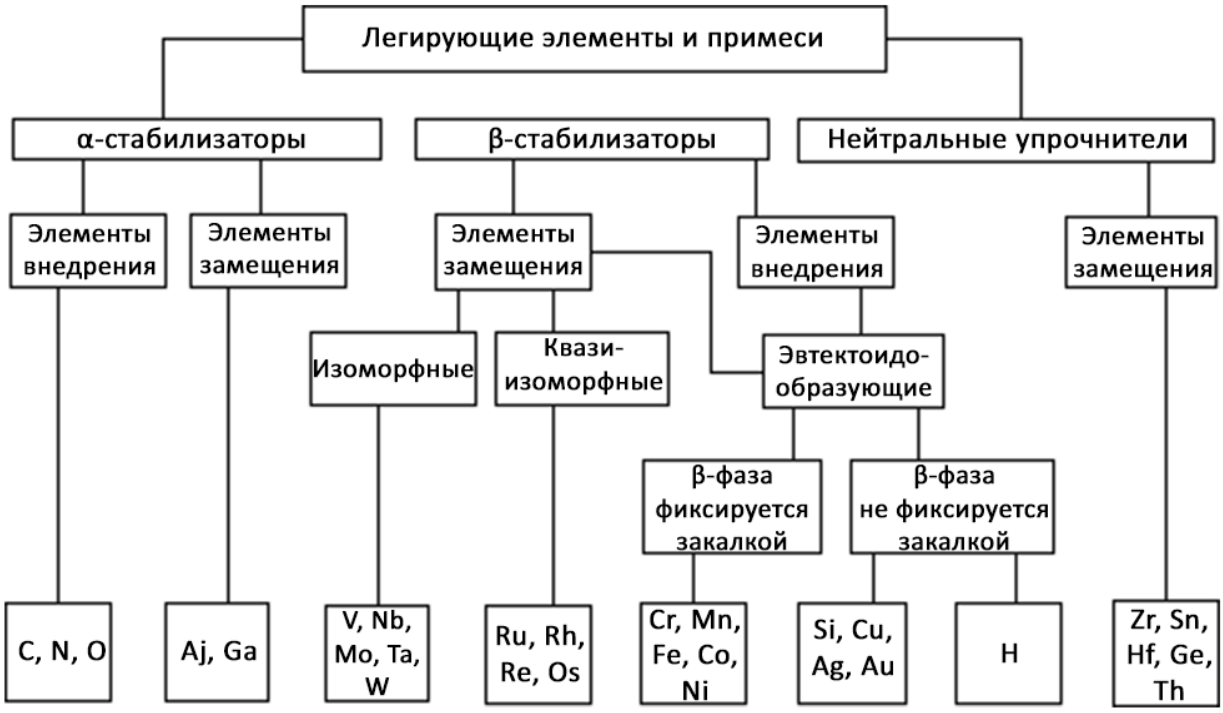


Рисунок 1.2 – классификация титановых сплавов по типу легирующего элемента

Действие любых β–стабилизаторов можно оценить в сравнении с влиянием на тот же сплав эквивалентного количества молибдена. Т.е. можно подобрать такой сплав Ti-Mo, в котором стабильность β–фазы будет аналогична таковой у рассматриваемого титанового сплава, легированного различными β–стабилизаторами. Значения поправочных коэффициентов устанавливаются в ходе многочисленных экспериментов, а поэтому их значения сильно зависят от качества используемых шихтовых материалов.

1.2.1.2 Фазовый состав

Классификация титановых сплавов по фазовому составу включает в себя [9-11]:

1) α-сплавы
2) Псевдо- α-сплавы, содержащие незначительное количество β-фазы и интерметаллидов
3) (α +β)-сплавы
4) Псевдо-β-сплавы

5) β -сплавы
6) Сплавы на основе интерметаллидов

Согласно приведенной классификации сплавы системы Ti-Nb-Zr-Ta относятся к β-сплавам.

1.2.2 Примеси в титановых сплавах

Важной задачей является контроль качества получаемых сплавов. В первую очередь вредные примеси значительно понижают механические свойства титана и его сплавов, тем самым существенно ограничивая область их применения. Подобные примеси разделяют на две группы:

1) Примеси внедрения: кислород, азот, углерод, водород.
2) Примеси замещения: железо, кремний

Известно, что водород отрицательно влияет на пластичность титана и его сплавов, вызывая так называемое водородное охрупчивание. Так ударная вязкость титана резко снижается по достижению его некоторой критической концентрации. При работе материала в условиях ударных нагрузок при комнатной температуре разным маркам технически чистого титана предъявляют несколько различающиеся требования по чистоте материала: содержание водорода в ВТ1-00 не должно превышать 0,008 масс. %, а в ВТ1-0 – 0,010 масс. %. Охрупчивание объясняется образованием гидридов титана. Максимальная растворимость водорода в α–Ti составляет 0,18 % при 355 °C, а при комнатной температуре эта величина падает до 0,002 %, что приводит к выделению вторичной γ′–фазы, являющейся гидридом титана TiH_2. Частицы гидрида формируются по границам зерен α-Ti, вызывая охрупчивание. Одним из способов снижения чувствительности титана к водородному охрупчиванию является легирование алюминием. При этом важно учитывать, что алюминий также увеличивает пределы прочности и текучести, достигая максимума при 7,5 % Al. Пластичность сплава при таком легировании напротив падает, особенно резко по достижении концентрации алюминия в 7,5 % по причине образования хрупкой α_2–фазы [12-14].

К наиболее распространенным примесям титана относят кислород и железо. Механические свойства титана могут изменяться в широких пределах в зависимости от его чистоты. Так условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ изменяется в пределах от 98 до 490 МПа, а

относительное удлинение δ от 50 до 10 %. К примеру, при содержании кислорода менее 0,01 масс. %, железа < 0,02 масс. %, азота < 0,002 масс. %, твердость титана составляет ~600 МПа, условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ = ~130 МПа, а относительное удлинение δ превышает 30 % [15]. При этом по достижении концентрации азота 0,2 % титан уже не может быть пластически деформирован. Тот же эффект реализуется при содержании кислорода 0,7 %, а рост его концентрации на 0,1 % повышает значение пределов прочности и текучести на 20 кгс/мм^2. Углерод сказывается на механических свойствах титана в меньшей степени, однако 0,1 % С увеличивает пределы прочности и текучести на 7 кгс/мм^2, достигая максимума, определяемого пределом растворимости углерода в α–Ti – 0,4 %. Для удобства оценку влияния примесей на механические свойства титана проводят при помощи кислородного эквивалента, который записывают в следующем виде:

$$[O]_{\text{экв}} = x + 2y + 2/3z \qquad (1.6)$$

где x, y, z – концентрация кислорода, азота и углерода соответственно (масс. %)
Зная кислородный эквивалент и располагая диаграммой для необходимой температуры, можно оценить основные механические свойства титана [16].

1.3 Получение титановых сплавов

В медицине в общем и в костной имплантологии в частности большую роль играет возможность расширить интервал значений функциональных свойств, обеспечив тем самым наиболее широкий круг решаемых задач. Сплаву Ti-Nb-Ta характерны меньшие значения модуля упругости, что положительно сказывается на биомеханической совместимости материала, однако по сравнению с Ti-Nb-Zr ему также характерны меньшие значения возвращаемой деформации. В то же время сплаву Ti-Nb-Zr характерно наличие большего количества ω-фазы, что с одной стороны способствует более выраженному сверхупругому поведению, а с другой – завышает значения модуля упругости. Несоответствие модуля упругости костной ткани и материала имплантата может привести к деградации кости, ослаблению соединения на границе имплантат-кость и в итоге к травме и необходимости в проведении повторной операции. Как правило кость не претерпевает

деформаций, превышающих 0,5%, однако запас возвращаемой деформации материала имплантата должен значительно превышать 0,5%, чтобы обеспечить стабильность этого свойства материала в ходе его многолетней эксплуатации.

Одной из наиболее важных задач в этой связи является поиск оптимального состава сплава, способного продемонстрировать сочетание низкого модуля упругости и высокого значения величины возвращаемой деформации. В настоящее время ведутся работы по получению и исследованию четырехкомпонентных сплавов, в частности, как сообщается наиболее оптимальный комплекс функциональных свойств был получен на сплаве состава 69,8Ti-23,7Nb-1,7Ta-4,8Zr ат.% (53Ti-35Ta-5Ta-7Zr масс.%), а также на сплаве 72Ti-20Nb-4,7Ta-3,3Zr ат.% (Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr масс.%) [17]. Поиск химического состава всегда связан с получением серии экспериментальных образцов.

Методам получения сверхупругих биосовместимых материалов уделяется особенное внимание ввиду того, что этот этап во многом определяет будущие функциональные свойства сплава. Несмотря на существование множества методов придания (термомеханическая обработка, обработка поверхности и др.) сплаву требуемых свойств, каждый из этих методов нуждается в качественных слитках для получения достоверных результатов. К числу характеристик, определяющих качество слитка, в первую очередь относят соответствие полученного химического состава номинальному, однородность распределения элементов по слитку, низкое содержание вредных примесей [18–23].

1.3.1 Классификация электротермических установок

Современное электротермическое оборудование успешно применяется для решения широкого спектра производственных задач по получению сплавов. Удобно провести классификацию электроплавильного оборудования по способу превращения электрической энергии в тепловую (таблица 1.1) [24].

Таблица 1.1 – Классификация электроплавильного оборудования по способу превращения электрической энергии в тепловую

Род нагрева	Способ превращения энергии	Области применения	Электротермическое оборудование
Нагрев сопротивлением	Электрическая энергия превращается в тепловую при протекании тока через твердые или жидкие тела (эффект Джоуля)	Нагрев металлов под термообработку и пластическую деформацию; плавка металлов; сушка материалов; нагрев в вакууме и контролируемой атмосфере	Электрические печи сопротивления; конвективные и радиационные, периодического и непрерывного действия, нагревательные и плавильные; установки контактного нагрева; инфракрасный нагрев
Нагрев электрической дугой	Электрическая энергия превращается в тепловую в дуговом разряде в газообразной среде или парах металла	Плавка черных и цветных металлов; вакуумная дуговая плавка; плазменные плавка и напыление; плазменный нагрев газов и получение ацетилена; получение качественных отливок	Электрические дуговые печи прямого и косвенного действия; вакуумные дуговые печи; плазменные дуговые установки
Нагрев дугой и сопротивлением	Электрическая энергия превращается в тепловую в дуговом разряде и при протекании тока в тверды и жидких телах	Получение ферросплавов, карбида кальция, чугуна, фосфора, абразивов, медно-никелевого штейна и ряда цветных металлов	Рудиотермические печи; ферросплавные, для получения карбида кальция, фосфора, абразивов
Нагрев преимущественно в переменном магнитном поле	Электрическая энергия превращается в энергию переменного магнитного поля, а затем в тепловую в помещенных в этом поле телах	Плавка черных и цветных металлов; нагрев металлов под термообработку и пластическую деформацию; поверхностная закалка; зонная плавка; безэлектродный разряд	Индукционные плавильные печи; канальные и тигельные, периодического и непрерывного действия; индукционные нагревательные установки; установки

			поверхностной закалки
Нагрев преимущественно в переменном электрическом поле	Электрическая энергия превращается в энергию переменного электрического поля, а затем в тепловую в помещенных в это поле телах	Нагрев диэлектриков и пластмасс под полимеризацию; сушка материалов; приготовление пищи	Установки диэлектрического нагрева
Нагрев электронным пучком	Энергия электронного пучка превращается в тепловую в телах, бомбардируемых электронами пучка	Плавка в вакууме высокореакционных цветных и черных металлов; нагрев металлов в вакууме; напыление; зонная плавка	Электронные плавильные и нагревательные установки прерывистого и непрерывного действия; установки для зонной плавки

1.3.2 Вакуумно-дуговой переплав

1.3.2.1 Разновидности метода

Одним из наиболее распространенных способов получения сплавов на основе высокореакционных тугоплавких элементов, таких как: Ti, Zr, Nb и др. является вакуумно-дуговой переплав (ВДП) [25–28]. К преимуществам метода относят высокую чистоту и однородность получаемых слитков, что в свою очередь обеспечивает высокий уровень служебных свойств сплава. Существует две основных разновидности метода:

1) Вакуумно-дуговой переплав с расходуемым электродом
2) Вакуумно-дуговой переплав с нерасходуемым электродом

В первом случае в качестве переплавляемого электрода выступают исходные материалы: прутки, пластины, проволоки. Такой электрод называют наборным. Дуга в этом случае зажигается между наборным электродом и затравкой, часто выполняемой из молибдена. Исходные материалы, переходя в жидкое состояние, образуют ванну расплава и дуга, таким образом, продолжает гореть уже между наборным электродом и ванной расплава.

Во втором случае в качестве электрода выступает тугоплавкий металл, к примеру, вольфрам, а исходные материалы заранее загружаются в кристаллизатор. В данном случае материал электрода используется только в качестве проводника. При этом необходимо учитывать предположительное загрязнение сплава материалом электрода вследствие его возможной электрической эрозии. Как правило, подобный вариант конструкции используется, когда необходимо получить слитки малых навесок, и поэтому его применение распространено в лабораторных ВДП печах.

Неотъемлемой частью любой ВДП установки является водоохлаждаемый медный кристаллизатор, в котором непосредственно происходит переплав и кристаллизация сплава [29].

1.3.2.2 Дефекты слитка

В случае применения метода ВДП с расходуемым электродом горение дуги над ванной расплава приводит к образованию на поверхности готового слитка т.н. «короны», образующейся в результате конденсации паров металла и разбрызгивания мелких капель расплава на стенки кристаллизатора. По мере того, как ванна расплава поднимается, происходит только частичное сплавление уже образовавшейся короны с телом слитка, оставшаяся же часть короны присутствует на поверхности, что приводит к ее дефектности поверхностных. Такие макродефекты необходимо удалять в ходе обтачивания и резки.

Процесс кристаллизации слитка оказывает существенное влияние на его микроструктуру. Большое количество дефектов слитка появляются именно на стадии кристаллизации. К одним из таких дефектов относят внеосевую неоднородность. На продольном разрезе слитка она представляется вытянутыми полосами под небольшим углом к вертикали. Выходя на поверхность поперечного сечения, полосы вырождаются в небольшие круглые пятна. Чаще всего этот дефект характерен для слитков, имеющих вертикальный фронт кристаллизации. К характерным особенностям полос относят повышенную концентрацию в них вредных примесей, а также нежелательных включений (карбиды, нитриды) [30, 31].

К другим характерным дефектам относят пятнистую ликвацию, проявляющуюся в виде участков повышенной травимости. К этим дефектам приводит возможное вращение

дуги и самой ванны расплава в ходе переплава. Во время вращения сплав, уже перешедший в твердое состояние, может ненадолго вернуться в жидкую форму, оставляя за собой зоны неоднородности [32]. Фактически зоны неоднородности представляют собой пустоты, заполняющиеся расплавом и претерпевающие кристаллизацию в последнюю очередь, после затвердевания прилегающих зон. Поэтому области пятнистой ликвации отличаются повышенным содержанием таких вредных примесей как: C, S, P. Как видно, вращение ванны расплава несет неоднозначное влияние на качество получаемых материалов: с одной стороны оно способствует перемешиванию и известны работы, направленные на модернизацию конструкции ВДП печей, в частности установку соленоидов, генерирующих электромагнитное поле и соответственно приводящее ванну расплава во вращение; с другой – неизбежное возникновение описанных выше дефектов.

1.3.3 Электронно-лучевой переплав

В промышленности газонасыщенным включениям (дефект твердой альфа-фазы) в титановых сплавах уделяется большое внимание, т.к. эти дефекты ощутимо снижают выход годного материала, снижая экономическую эффективность выбранного метода выплавки. Твердость включений в два раза превышает твердость основной фазы, что ведет к росту склонности материала к трещинообразованию. Причиной дефекта, как правило, является повышенная концентрация азота и кислорода в расплаве. При этом наличие включений тем сильнее сказываются на свойствах материала, чем выше в них концентрация азота. В качестве мер по снижению дефектообразования предложено использование одного из наиболее передовых и высокотехнологичных методов получения сплавов – электронно-лучевого переплава. Электронный луч создает большой локальный градиент тепла, что приводит к сублимации расплава и возникновению потоков Марангони через поверхность расплава. При этом также возникают локальные потоки в самом расплаве, что вкупе с вышеупомянутыми факторами приводит к возникновению поперечных потоков. Это в свою очередь обеспечивает частые столкновения частиц расплава и включений, рост скорости диффузии азота и, т.о. разрушение самой частицы [33].

1.3.4 Вакуумно-индукционный переплав

Другим распространенным методом получения сплавов является вакуумно-индукционный переплав (ВИП). Нагрев шихтового материала в данном случае производится за счет вихревых токов, наводимых переменным электромагнитным полем. В классическом исполнении в печи для ВИП используется керамический тигель, в который загружаются шихтовые материалы и протекает процесс плавления. Поэтому неизбежна угроза загрязнения сплава материалом тигля. Сообщается, что попытка получения сплава Ti-48Al в печи ВИП с использованием тигля из оксида кальция привела к резкому росту содержания кислорода в слитке [34]. В связи с этим большими перспективами обладает разновидность печи для ВИП с холодным тиглем. В данном исполнении тигель представляет собой набор медных водоохлаждаемых пластин, разделённых между собой узким зазором. При условии, что контакт расплава и стенок тигля минимален, могут быть достигнуты довольно высокие температуры и скорости перемешивания. Разрабатываемые математические модели позволяют задавать параметры плавки так, чтобы получать слиток требуемой формы и структуры [35].

1.3.5 Порошковая металлургия

Порошковая металлургия открывает широкие возможности получения изделий с особыми свойствами и заданными характеристиками, достигается высокая степень однородности распределения компонентов. С другой стороны, многостадийность процесса и сложности в получении чистых порошков ограничивают применение метода [36, 37]. Также порошковая металлургия дает возможность получения пористых материалов. С точки зрения биосовместимых материалов интерес представляют, как полностью пористые изделия, так и изделия с пористой поверхностью. Так методом электроразрядного спекания были получены полностью пористые и обладающие пористой поверхностью сплавы Ti-6Al-4V. Частицы состояли из α и β фаз и были соединены контактными перешейками. Показано, что увеличение подаваемой энергии приводит к росту размера частиц и перешейка, что в свою очередь снижает пористость [38].

1.4 Сплавы на основе Ti-Nb

Сплавы на основе Ti-Nb были одними из первых сплавов, на которые было обращено внимание в рамках решения задачи о разработке безниклевых сплавов для замены костной ткани. Было получено множество различных химических композиций, варьировались набор и концентрация легирующих элементов, большая работа проведена в области термомеханической обработки, однако общей характерной особенностью всех полученных материалов является значительно меньшая величина возвращаемой деформации по сравнению с TiNi сплавами. Так в сплавах Ti-Nb данная величина не превышала 3% [39–44].

1.4.1 Влияние химического состава на фазовый состав

Титановые сплавы, легированные β-стабилизаторами способны претерпевать мартенситное превращение из высокотемпературной β-фазы в одну из метастабильных модификаций низкотемпературной фазы α′ или α″, обладающих гексагональной и орторомбической решетками соответственно [45-54].

Отдельное внимание уделяется исследованию такой характеристики как температура начала мартенситного превращения, т.к. во многом она определяет возможность эффективного использования материала на практике. Так температура начала мартенситного превращения M_s, а также полнота реализации эффекта памяти формы и сверхупругости зависят как от химического состава, так и от способа термомеханической обработки сплавов. На примере сплавов Ti-(20-29)Nb (ат.%), полученных методом ВДП и отожженных при температурах от 200 до 1000 °C со временем выдержки от 1 до 60 мин. с последующей закалкой в воду, было показано, как зависимости от концентрации β-стабилизатора изменяется положение точки M_s, фазовый состав, полнота проявления ЭПФ.

Так рентгенографический анализ сплавов Ti-20-Nb, Ti-24Nb, Ti-28Nb, отожженных при температуре 900 °C со временем выдержки 30 мин. показал, что в сплаве Ti-20Nb преобладает α″–фаза, в сплаве Ti-24Nb присутствуют как α″ так и β –фаза, а в сплаве Ti-28Nb преобладает β –фаза. Подобные результаты указывают на то, что в сплаве Ti-20Nb температура начала мартенситного превращения M_s лежит ниже комнатной температуры, а

в сплаве Ti-20Nb температура конца мартенситного превращения M_f лежит выше комнатной температуры [55].

1.4.2 Функциональные свойства

Исследование зависимостей напряжения от деформации выявило, что наибольшее относительное удлинение до разрушения составило 40% и реализовалось в случае сплава Ti-20Nb. По мере роста содержания ниобия величина относительного удлинения до разрушения падала. Такая же зависимость по отношению к росту содержания ниобия наблюдается и для предела текучести.

На сплавах Ti-(26-28)Nb ат. % было показано, что величина относительного удлинения падала с увеличением температуры старения. При этом комбинирование отжига при 600 °C и старения при 300 °C привело к росту предела прочности и критического напряжения мартенситного превращения в результате выделения упрочняющей ω-фазы.

Для проведения исследование эффекта памяти формы образцам сплавов Ti-(22-29)Nb прикладывалась нагрузка, которая в дальнейшем снималась по достижении деформации в 2,5%. При снятии нагрузки на части образцов наблюдалось восстановление формы. Восстановление формы на остальных образцах было достигнуто в ходе нагрева до 200 °C. В результате установлено, что сплавы Ti-(22-25)Nb проявляют эффект памяти формы, а сплавы Ti-(25.5-27)Nb – свойство сверхупругости. Причем наиболее полно свойство сверхупргости проявил сплав Ti-26Nb с величиной недовозврата около 0,2 %. В свою очередь сплавы с повышенным содержанием ниобия (28-29 ат. %) не проявили ЭПФ и сверхупругости. Показано, что минимум предела текучести в рассмотренной системе достигается в случае сплава Ti-26Nb [56].

Для более детального исследования ЭПФ и сверхупругости в системе Ti-Nb был выбран сплав Ti-26Nb. Образцы были подвергнуты термической обработке. Деформация проводилась в температурном интервале от -196 °C до 80 °C. Образцы, деформированные при температурах от -196 °C до 0 °C, проявили совершенный ЭПФ (полное возвращение деформации равной 2,5 %), полностью восстановив исходную форму при последующем нагреве до 200 °C. Сверхупругое поведение образцов наблюдалось при 0 °C и 40 °C (недовозврат около 0,2 % при деформации равной 2,5 %), причем повышение температуры

сопровождалось уменьшением величины возвращаемой деформации. Также с ростом температуры повышается критическое напряжение мартенситного превращения (минимальное напряжение необходимое для протекания мартенситного превращения). Вместе с тем критическое напряжение сдвиговой деформации падало с ростом температуры. В случае, когда критическое напряжение сдвига становится меньше критического напряжения мартенситного превращения, все большая часть деформации реализуется по сдвиговому механизму, что приводит к уменьшению возвращаемой деформации.

Температура начала мартенситного превращения $M_н$ линейно зависит от содержания ниобия в сплаве. Показано, что $M_н$ понижается на 43 °C с увеличением содержания ниобия на 1% для сплавов Ti-(20-28)Nb ат. % [57].

1.4.3 Влияние ω-фазы на сверхупругое поведение материала

Несмотря на то, что сплавы системы Ti-Nb проявляют эффект сверхупругости при комнатной температуре, величина возвращаемой деформации остается относительно малой ввиду низкого критического напряжения сдвиговой деформации. Чтобы улучшить свойство сверхупругости данных сплавов необходимо повысить критическое напряжение сдвиговой деформации. Одним из способов достижения этой цели является комбинирование старения и обработки на твердый раствор, в ходе которого выделяется ω-фаза, приводящая к дисперсионному твердению. ω-фаза – это метастабильная фаза в сплавах на основе титана или циркония, легированных β-стабилизаторами, оказывающая негативное воздействие на пластические свойства этих сплавов [58]. К образованию ω-фазы приводит ковка при повышенных температурах (тогда говорят об атермической ω-фазе) или старение при низких и средних температурах (термическая ω-фаза). Другим способом повышения критического напряжения сдвиговой деформации является замена обработки на твердый раствор, следующей за холодной прокаткой, на отжиг при средних температурах [59, 60].

Выделение ω-фазы из β–фазы может происходить в ходе закалки из однофазной области или в ходе предварительного изотермического старения. При этом образуются эллипсоидные или кубические частицы ω-фазы равномерно распределенные по объему матрицы из β–фазы. В то же время ω-фаза может выделиться в ходе механической

обработки материала с высокими степенями деформации. В этом случае наблюдается неравномерно распределенные пластинчатые частицы ω-фазы [61, 62].

Исследование выделения ω–фазы из β–фазы методами просвечивающей микроскопии и использование линейной теории упругости выявило существование значительного энергетического барьера на пути этого превращения. В случае, когда значение числа валентных электронов e/a = 4,22–4,25, ω–фаза является более термодинамически устойчивой при комнатной температуре, чем β–фаза, даже несмотря на то, что энергия упругой деформации, накапливающаяся в результате несоответствия параметров решеток ω–фазы и β–фазы, повышает устойчивость последней.

Указанный энергетический барьер может быть преодолен в результате сдвига по $\{211\}_\beta$ $<111>_\beta$. При этом барьер может быть преодолен и путем нагрева до температур, определяющихся химическим составом материала [63].

Как известно [64] ω-фаза обогащена титаном, что приводит к обогащению матрицы ниобием и, следовательно, к падению температуры мартенситного превращения. Помимо этого, сами частицы ω-фазы также подавляют мартенситное превращение. Совокупность этих факторов объясняет рост критического напряжения мартенситного превращения с увеличением количества ω-фазы. При этом удается достичь стабильного сверхупругого поведения, хотя величина напряжения в ходе нагрузки также возрастает.

1.4.4 Влияние содержания ниобия на полноту восстановления формы

Образцы сплавов Ti-(15-35)Nb (ат. %), полученных методом ВДП, были обработаны на твердый раствор. В дальнейшем часть образцов была подвергнута старению в температурном интервале от 200 до 500 °C. Также часть холоднокатаных образцов была подвергнута старению при 200 °C без обработки на твердый раствор.

Для сплавов Ti-(15-35)Nb был проведен расчет периодов решеток β и α″ фаз. В результате расчета получены зависимости каждого из параметров решетки от содержания ниобия. Во всех случаях наблюдается линейная зависимость. Период ОЦК решетки β-фазы незначительно увеличивается с ростом содержания Nb (на $0{,}013\times10^{-3}$ нм на 1 % Nb). Увеличение содержания ниобия оказывает большее влияние на параметры орторомбической решетки α″-фазы. Параметр *a* увеличивается $1{,}364\times10^{-3}$ нм, параметр *b*

уменьшается на $1{,}546\times10^{-3}$ нм, параметр *c* уменьшается на $0{,}238\times10^{-3}$ нм с ростом содержания Nb на 1 %.

Для осуществления β–α″ превращения необходимо, чтобы решетка исходной фазы была деформирована в трех основных направлениях решетки новой фазы: $[100]_{\alpha''}$, $[010]_{\alpha''}$, $[001]_{\alpha''}$ (η_1, η_2, η_3 соответственно). Установлено, что критические деформации в направлениях η_1 и η_2 равнозначны и противоположны по знаку, а их абсолютные величины уменьшаются с ростом содержания ниобия. Деформация η_3 мала по сравнению с η_1 и η_2 и слабо изменяется с ростом содержания ниобия.

На примере сплава Ti-22Nb было показано, что максимальная деформация, которая может быть достигнута в ходе обратимого мартенситного превращения находится в зависимости от направления, вдоль которого эта деформация происходит. На стандартном треугольнике, образуемом тремя главными направлениями на стандартной проекции кристалла α″–фазы, указаны значения деформации в направлениях [001], [011] и $\left[\bar{1}11\right]$ соответственно 2,1 %, 4,2 %, 1,5 %. Таким образом наибольшая деформация достигается в направлении [011]. Причем величина деформации в данном направлении падает с увеличением содержания ниобия согласно выражению:

$$\varepsilon_M^{[011]}(\%) = 11{,}7 - 0{,}34 \times C_{Nb}(at.\%) \qquad (1.7)$$

где C_{Nb}(at. %) – содержание ниобия.

Из приведенного выражения следует, что большие степени восстановления формы могут быть достигнуты при меньшем содержании ниобия в сплаве [65, 66].

1.4.5 Низкотемпературное старение

Термомеханическая обработка позволяет оказывать существенное влияние на функциональные свойства материала [67-71]. К одной из часто применяемых обработок относят низкотемпературное старение, представляющее в этой связи особенный интерес. Образцы сплавов Ti-(26-28)Nb ат. % были подвергнуты растяжению при различных температурах. Величина деформации составила 2,5 %. Образцы, которые не проявили склонности к сверхупругому поведению после снятия нагрузки были нагреты до ~200 °C.

Восстановление формы в таких образцах осуществлялось за счет эффекта памяти формы. Так на образце сплаве Ti-26Nb, деформированном в интервале температур от -100 до 20 °C, наблюдался только эффект памяти формы. Образец сплава Ti-27Nb ат. %, деформированный в интервале температур от -100 до 20 °C, частично проявил как сверхупругое поведение, так и эффект памяти формы, что свидетельствует о том, что температура обратного мартенситного превращения A_f лежит выше комнатной. В то же время сплав Ti-28Nb ат. % проявил совершенное сверхупругое поведение при температуре испытания -100 °C. В то же время при температурах выше комнатной восстановления формы практически не наблюдалось, что связано с ростом критического напряжения мартенситного превращения и падением критического напряжения сдвиговой деформации при росте температуры.

Образцы сплава Ti-26Nb ат. % были подвергнуты старению в интервале температур от 200 до 600 °C в течение 30 мин. Старение не привело к существенным изменениям на диаграмме напряжение-деформация, однако предел прочности образца, прошедшего старение при 300 °C, превысил 500 МПа, что заметно выше, чем аналогичной величины других образцов. Образец состаренный при 600 °C не проявил склонности к упрочнению, и его диаграмма была аналогична диаграмме образца сравнения, не прошедшего никакой дополнительной термообработки. Упрочнение в ходе старения протекает по механизму дисперсионного твердения, реализующемуся за счет выделения ω-фазы.

Размер частиц в образце сравнения (обработанном на твердый раствор) составил 3 нм. Повышение температуры старения от 200 до 300 °C приводит к увеличению количества и размера (до 15 нм) частиц ω–фазы. При значении температуры в 400 °C размер частиц достигает 40 нм, а дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению как размера частиц, так и количества ω–фазы.

В ходе низкотемпературного старения образование ω–фазы также наблюдается и в системах с существенными добавками циркония. Так в сплаве Ti-20Nb-20Zr масс. %, подвергнутом старению при 400 °C присутствуют β–фаза, α′′–фаза и ω–фаза. При этом наличие ω–фазы может способствовать достижению равномерного распределения мелких частиц α′′–фазы [72].

По результатам циклических механических испытаний, проведенных при комнатной температуре, было оценено влияние ω-фазы на сверхупругое поведение сплава Ti-26Nb ат.

%. Испытания начинались с достижения деформации в 1,5 %, в каждом следующем цикле добавлялось по 0,5 %. Образец, обработанный на твердый раствор показал сверхупругое поведение в первом цикле. По мере роста величины деформации сверхупругое поведение проявлялось все менее полно. Существенные отклонения от сверхупругого поведения наблюдались при деформации больше 2,5%. Нагрев во втором и третьем циклах до ~300 °C приводил к восстановлению формы. Также рост количества размера частиц ω-фазы приводит к росту критического напряжения сдвиговой деформации, что обеспечивает большую возвращаемую деформацию и стабильное сверхупругое поведение образцов, прошедших старение при 400 °C.

1.4.6 Самоаккомодация кристаллов мартенсита

Известно, что на функциональные свойства сплавов с памятью формы оказывает существенное влияние микроструктура мартенсита. Самоаккомодация кристаллов мартенсита является одним из ключевых свойств его микроструктуры необходимых для реализации эффекта памяти формы [73, 74]. Восстановление исходной формы тела, реализующееся за счет обратимого мартенситного превращения, возможно благодаря когерентным границам мартенситных пластин. В сплавах Ti-(20-26)Nb ат. % треугольные полые и сплошные кристаллы мартенсита представляют собой совокупность трех кристаллографически разориентированных пластин, которые относят к самоаккомодационным группам мартенситных пластин при β–α″ превращении. Клиновидный кристалл также является преимущественным самоаккомодационным образованием, состоящим из двух разориентированных пластин и сплошного треугольного кристаллита.

1.5 Сплавы Ti-Zr-Nb-X

Все возрастающий интерес к безниклевым сплавам медицинского назначения, обладающим свойством сверхупругости, находит отражение во множестве научных работ, посвященных поиску новых композиций, способных удовлетворять требованиям биосовместимости с костной тканью [75-77].

Как правило, в двойной системе Ti-Zr, небольшие добавки циркония приводят к некоторому росту пластичности, но при его содержании от 4 масс. % прочностные характеристики заметно возрастают. При рассмотрении непрерывной системы Ti-Zr отмечается, что предел прочности сплава повышается от 35,3 кгс/мм^2 для чистого титана до 90 кгс/мм^2 для состава Ti-60Zr масс. %, а затем падает до 41,8 кгс/мм^2 для чистого циркония. Относительное удлинение сплавов этой системы меняется от 36% для технически чистого титана до 11 % для сплава Ti-60Zr, а затем до 25 % для чистого циркония [78].

В числе сплавов, получивших наибольшее внимание в последнее время, находятся сплавы системы Ti-Zr-Nb, легированные оловом. Согласно проведенной оценке КРД сплавов систем Ti-18Zr-15Nb и Ti-Zr-Nb-Sn в два раза превышает таковой для исследованной ранее бинарной системы Ti-27Nb, также проявляющей сверхупругое поведение. Показано, что [79] максимальная величина обратимой деформации увеличивалась по мере увеличения содержания олова. Такие сплавы, как Ti-18Zr-12,5Nb-2Sn, Ti-18Zr-11Nb-3Sn, Ti-18Zr-9,5Nb-4Sn продемонстрировали величину возвратимой деформации свыше 6 %. Более того, добавки олова приводят к формированию текстуры $\{001\}_\beta<110>_\beta$, благоприятствующей способности структуры претерпевать большие деформации. Сплавы успешно проявили себя в ходе циклических механических испытаний, показав способность возвращать накопленную деформацию величиной 4,6% на протяжении 500 циклов с незначительной величиной недовозврата.

Оптимизация химического состава преследует различные цели. Помимо возможности достижения более совершенного сверхупругого поведения, внимание обращается также и на технологичность сплава. Как правило, чем сложнее получить материал, тем ниже качество готового слитка. Также при выборе композиции важно сохранить одно из преимуществ чистого титана – его низкую плотность, являющуюся одной из первых требований биосовместимости и позволяющую обеспечить наилучшие свойства материала медицинского назначения. [80, 81]. В этой связи интерес представляют работы, направленные на исследование влияния содержания ниобия в сплавах системы Ti-Zr-Nb-Sn на их сверхупругое поведение. Результаты механических испытаний сплавов Ti-24Zr-(8-12)Nb-2Sn показали, что низкое содержание ниобия – 8 % позволяет реализовать только эффект памяти формы, т.е. восстановление формы происходит только при нагреве деформированного образца. В то же время сплавы с повышенным содержанием ниобия (>11

%) показывают несовершенное сверхупругое поведение, причем отклонение от совершенности возрастает с ростом содержания ниобия, что связано с повышением критического напряжения мартенситного превращения. Наилучшие свойства таким образом продемонстрировал сплав состава Ti-24Zr-10Nb-2Sn. Применение термообработки, состоявшей в отжиге при 900 °C в течение 30 мин., позволило достичь величины возвращаемой деформации равной 7 %.

К новым перспективным безникелевым сплава относят также сплавы системы Ti-Zr-Mo-Sn. Проведенный рентгенографический анализ показал, что [82] сплав Ti-Zr-1Mo-2Sn состоит только из α″–фазы, сплав Ti-Zr-1Mo-3Sn в основном состоит из β–фазы, но также рентгенограмма показала небольшое наличие α″–фазы, а сплав Ti-Zr-1Mo-4Sn полностью состоит из β–фазы. Эти результаты указывают на то, что добавки олова понижают температуру начала мартенситного превращения. Такой же эффект на температуру начала мартенситного превращения оказывает и молибден. Отмечается некоторое влияние добавок молибдена на параметры решетки α″–фазы, в частности падение отношений параметров b/a и c/a по мере роста концентрации Mo. Посчитанный для сплава Ti-Zr-1,5Mo-2Sn КРД оказался намного выше такового для ранее изученных сплавов системы Ti-Nb и составил 8,6 %. Эффект памяти формы был достигнут на сплаве Ti-Zr-1,5Mo-2Sn, а сверхупругость – на Ti-Zr-1,5Mo-3Sn и Ti-Zr-2Mo-2Sn. По результатам термообработки наиболее перспективным сплавом признан Ti-Zr-1,5Mo-3Sn, величина обратимой деформации которого составила 7 % и достигнута после отжига при 900 °C в течение 30 мин. Режим термообработки оказывает значительное влияние на функциональные свойства материала, т.к. при разных температурах отжига формируется различная текстура. Так при 600 °C формируется слабовыраженная текстура $\{113\}_\beta<471>_\beta$, в то время как при 900 °C - $\{001\}_\beta<110>_\beta$, благоприятно влияющая на сверхупругие свойства.

1.5.1 Влияние содержания Ta на механические свойства материала

Большое внимание привлекли исследования по оценке влияния содержания тантала на функциональные свойства сплавов системы Ti-Nb-Ta-Zr [83]. Показано, что механические свойства нелинейно зависят от изменения концентрации тантала (таблица 1.2).

Таблица 2 – Зависимость механических от содержания тантала для сплавов Ti-30Nb-XTa-5Zr

	0Ta	5Ta	10Ta	15Ta	20Ta
Предел прочности, МПа	698	702	804	814	823
Предел текучести, МПа	572	488	459	745	798
Относительное удлинение, %	43,8	43,9	20,1	20,1	19,3
Модуль упругости, ГПа	75,2	73,0	66,9	68,8	74,8

При этом сплавы, содержащие 10 и менее % Ta, состоят из β–фазы и ω–фазы, в то время как сплавы, содержащие более 10 % Ta, состоят только из β–фазы. При этом наиболее совершенные сверхупругие свойства демонстрируют сплавы Ti-30Nb-(5-10)Ta-5Rz, в то время, как сплавы с более высоким содержанием тантала теряют склонность к сверхупругому поведению.

1.6 Методы повышения биосовместимых характеристик

Материал имплантата, отвечающий требованиям биохимической совместимости, не вызывает воспалительных реакций в тканях организма [84]. Первым шагом на пути удовлетворения требований биохимической совместимости являлось достижение биоинертного состояния поверхности имплантата. В простейшем случае использовалась естественно формирующаяся оксидная пленка из диоксида титана, обладающая хорошей коррозионной стойкостью [85]. Однако в последние годы большое развитие получила область исследований, отвечающая за улучшение биосовместимых свойств материалов медицинского назначения путем формирования специальных поверхностей имплантата,

положительно взаимодействующих с биологической средой [86]. В частности, в эндопротезировании приоритетным направлением является стимулирование процесса остеоинтеграции, как основного процесса, позволяющего достичь надежного и долговечного сцепления имплантата и кости [87, 88]. С этой целью формируются высокобиоактивные покрытия. Интерес вызывают новые работы, рассматривающие возможность создания покрытия с биологически активными компонентами, способствующими взаимодействию с остеобластами. Показано, что пленки, сформированные электрохимическим методом, на основе полипиррол-3 уксусной кислоты способны к прочному сцеплению с поверхностью имплантата [89].

1.6.1 Гидроксиапатитные покрытия

Другой подход к повышению биосвоместимых характеристик основан на формировании на поверхности материала слоев, имитирующих костную ткань [90-92]. Как известно в кости преобладает минеральная составляющая – гидроксиапатит (ГА), а в меньшей степени белковая составляющая – коллаген, отвечающий за упругие свойства кости. Вопросу формирования гидроксиапатитных покрытий посвящено множество исследований. Исследовано влияние различных видов предварительной обработки сплава Ti-6Al-4V на способность гидроксиапатитного покрытия препятствовать выходу ионов железа. Плазменное напыление гидроксиапатита на поверхность сплава, прошедшего обработку в азотной кислоте, привело к существенному снижению выхода ионов материала в среду. В то же время покрытие не принесло положительного результата в случае напыления на образцы, подвергнутые старению, что предположительно связано с особенностями взаимодействия оксидной пленки, формирующейся в ходе старения, и разогретыми частицами гидроксиапатита, сталкивающимися с поверхностью на высокой скорости [93].

В ходе работ по формированию биоактивных покрытий важно учитывать технологические особенности выбранного метода. В ходе нанесения ГА покрытия на пластины из титанового сплава методом электроосаждения равномерное распределение было достигнуто только при продолжительном времени нанесения, что привело к нежелательному росту толщины ГА слоя. Путем увеличения температуры среды

(электролита) была увеличена подвижность ионов, благодаря чему удалось достичь оптимального сочетания однородности и толщины покрытия. Другим важным параметром оказалась плотность тока. Высокая плотность тока приводит к активному выделению водорода на катоде, что препятствует однородному распределению кристаллов ГА на поверхности титанового сплава [94].

1.7 Биорезорбируемые материалы

Одно из новейших направлений в области биосовместимых материалов медицинского назначения ставит предметом своего внимания особый класс материалов, отличающихся запланированной убылью массы в биологической среде в ходе эксплуатации, т.н. биорезорбируемые материалы. К таким материалам относят сплавы на основе магния. Эти материалы обладают рядом значительных преимуществ, к которым относят отсутствие необходимости в повторной операции, заключающейся в удалении имплантата. Сплавы этого класса также обладают низким модулем упругости и механическими свойствами в целом схожими со свойствами костной ткани. Основным недостатком магниевых сплавов является их низкая коррозионная стойкость. Были предприняты попытки решить вопрос низкой коррозионной стойкости путем подбора оптимального химического состава сплавов и метода обработки поверхности [95, 96].

Исследовано влияние содержания магния и палладия на механические и коррозионные характеристики сплава (72-X)Mg-23Zn-5Ca-XPd. Показано, что с ростом концентрации палладия, растет твердость сплава, что связывается в основном с образованием упрочняющей фазы, не наблюдаемой на сплаве Mg-23Zn-5Ca, также возрастают величины модулей упругости. При это палладий в различной степени влияет на увеличение твердости и модулей упругости, поэтому с точки зрения износостойкости, оцененной по отношениям этих параметров, оптимальным химическим составом был признан Mg-23Zn-5Ca-2Pd. По мере роста содержания палладия наблюдается смещение свободного потенциала коррозии в область положительных значений, что указывает на меньшую склонность к коррозии сплавов, содержащих палладий. По результатам электрохимических исследований можно отметить, что поверхность сплавов, легированных Pd, более гладкая и содержит меньшее количество дефектов. В ходе

культивирования клеточных культур на поверхности исследованных материалов не было отмечено процесса отмирания клеток, что подтверждает отсутствие токсичности со стороны сплава по отношению к биологической среде [97].

Среди легирующих добавок, используемых при производстве магниевых сплавов распространен алюминий. Al позволяет повысить механические характеристики сплава, однако вызывает риск развития болезни Альцгеймера. Поэтому важной задачей является поиск замены алюминию. Такой элемент как цинк также оказывает благотворное воздействие на механические свойства Mg сплавов, но значительные концентрации цинка неизбежно приводят выделению второй фазы, обладающей более высоким потенциалом, и образованию гальванических микропар и, следовательно, к развитию электрохимической коррозии. С целью получения магниевого сплава, легированного цинком, в виде твердого раствора была предложена следующая композиция Mg-1,5Zn-0,6Zr. Микроструктура сплава представляла собой равноосные зерна со средним размером 25 мкм. В результате выдержки образцов сплава в 5 % растворе NaCl при температуре 25 °C в течение 72 часов было обнаружено, что материал корродирует равномерно по всей поверхности образца, как изображено на рисунке 1.3.

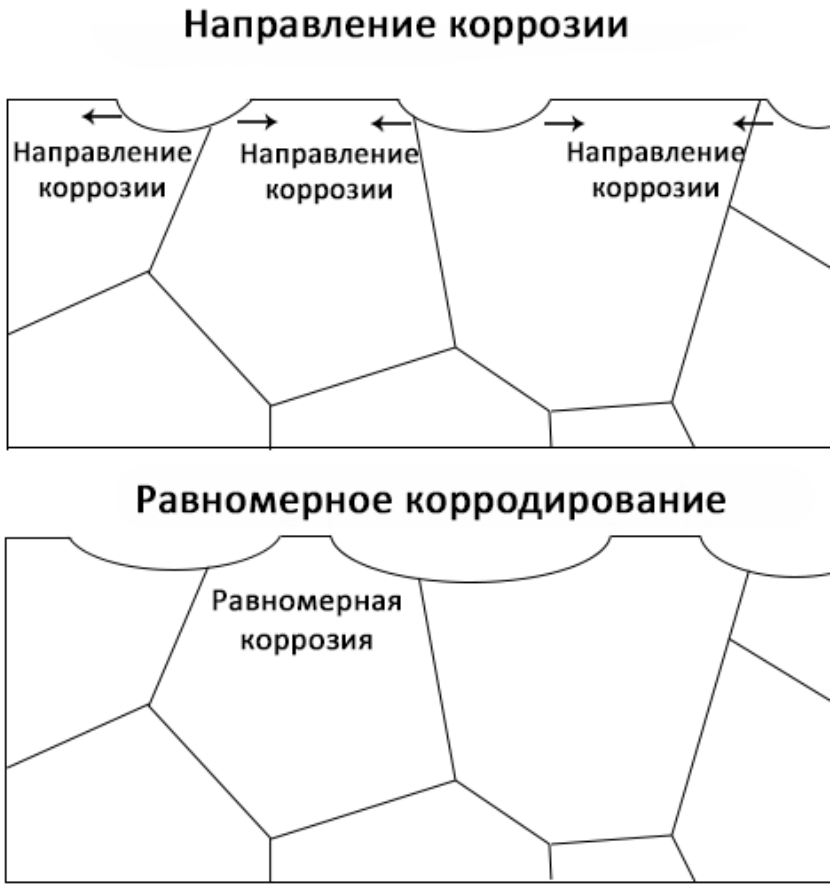


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение равномерного процесса коррозии магниевого сплава, легированного алюминием

Предположительно к стабилизации электрохимических характеристик привело добавление циркония. Тем не менее коррозионная устойчивость сплава все еще значительно меньше, чем у высокочистого магния, а работы в этом направлении продолжают обладать высоким приоритетом [98].

1.8 Методы обработки поверхности

1.8.1 Классификация методов обработки поверхности

Взаимодействие имплантата и костной ткани происходит по границе раздела через поверхность. В связи с этим разрабатываются методы формирования поверхности с целью придания ей свойств, благоприятно сказывающихся на процессах остеоинтеграции [99].

К методам обработки поверхности титановых сплавов относят:

1) Механические методы: обдувка различными типами абразива, истирание поверхности и др.
2) Химические методы: травление, электромеханическая обработка.
3) Физические методы: плазменное напыление покрытий [100]

1.8.2 Механические методы обработки поверхности

Таблица 1.3 – Механические методы обработки поверхности титановых сплавов

Механические методы	Модифицируемый слой	Цель
Шлифовка Полировка Обточка Пескоструйная очистка	Поверхность различной степени шероховатости	Придание поверхности требуемой топографии; Очистка поверхности; Повышение адгезионных свойств
Натирание	Как правило поверхностный слой технически чистого титана	Создание мелкозернистой структуры (1-100 нм) в поверхностных слоях

1.8.3 Химические методы обработки поверхности

Таблица 1.4 – Химические методы обработки поверхности титановых сплавов

Химические методы	Модифицируемый слой	Цель
Обработка кислотами	Поверхностный слой толщиной не более 10 нм	Удаление оксидной пленки и загрязнений с поверхности
Обработка щелочами	~1 мкм геля титаната натрия	
Обработка перекисью водорода	~5 нм сплошного внутреннего и пористого внешнего оксидного слоя	Повышение характеристик биосовместимости
Золь-гель	~10 мкм слой фосфата кальция, диоксида титана	Повышение характеристик биосовместимости

Химическое осаждение из паровой фазы	~1 мкм TiN, TiC, TiCN, алмазных и подобных алмазным тонких пленок	Повышение сопротивления износу; повышение коррозионной стойкости; повышение характеристик биосовместимости
Анодное оксидирование	От 10 нм до 40 км слоя диоксида титана	Придание поверхности специфической топографии; повышение коррозионной стойкости; повышение характеристик биосовместимости
Биохимические методы	Самоорганизующиеся монослои	Покрытие поверхности органическими веществами с целью обеспечения специфической реакции на ткани организма

1.8.4 Физические методы обработки поверхности

Таблица 1.5 – Физические методы обработки поверхности титановых сплавов

Физические методы	Модифицируемый слой	Цель
Термическое напыление Пламенное напыление, плазменное напыление, высокоскоростное кислородно-газовое напыление и т.д.	Покрытия толщиной от 30 до 200 мкм (диоксид циркония, гидроксиапатит, диоксид титана)	Повышение износостойкости, коррозионной стойкости; повышение характеристик биосовместимости
Физическое парофазное осаждение Выпаривание Ионное осаждение Металлизация напылением	~1 мкм TiN, TiC, TiCN, алмазных и подобных алмазным тонких пленок; гидроксиапатитное покрытие	Повышение износостойкости, коррозионной стойкости; повышение стабильности характеристик биосовместимости
Ионное легирование	Слой толщиной до ~10 нм	Изменение состава поверхности; Повышение износостойкости, коррозионной стойкости; повышение стабильности характеристик биосовместимости

Плазма тлеющего разряда	Поверхностный слой толщиной от 1 до 100 нм	Очистка, стерилизация поверхности; удаление естественного оксидного слоя

1.8.5 Изменение свойств материала при модифицировании поверхности

Распространен метод механической обработки поверхности, однако при его использовании возможно развитие нежелательных реакций в тканях организма. Поэтому одним из перспективных методов придания поверхности определённой топологии является лазерный метод. Преимущества лазерного метода заключаются в пониженных рисках загрязнения поверхности, при возможности сохранить ее механические свойства. Поры и неровности, формируемые на поверхности материала, могут быть микро- и наномасштаба. Было показано, что придание поверхности резьбы штифта топографической картины микро- и наномасштаба повышает прочность сцепления имплантата и кости. Более того в зависимости от типа костной ткани, которую призвано заместить изделие, можно варьировать топографию поверхности с целью обеспечения наиболее благоприятных для заживления условий [101, 102].

В зависимости от области применения имплантат может испытывать различные истирающие нагрузки. В случае протезирования бедра трению имплантата и кости уделяется значительное внимание. Этот вопрос не теряет актуальности и в случаях, когда не наблюдается настолько интенсивное истирание. Практически во всех случаях протезирования необходимо учитывать т.н. коррозионное истирание, проявляющееся при периодически повторяющемся контакте двух поверхностей в условиях агрессивной среды, к которым относится среда организма. Помимо сокращения срока службы это явление грозит также нанесением травмы тканям организма и развитию нежелательных воспалительных реакций. К числу методик обработки поверхности титановых сплавов относят термическое оксидирование, являющееся эффективным методом формирования толстых (~ 20–30 мкм) покрытий, состоящих преимущественно из диоксида титана в модификации рутила. По мере роста времени оксидирования возрастает твердость поверхности и толщина образующегося оксидного слоя. Также при выборе оптимальной температуры термического оксидирования, составившей 600 °C для сплава Ti-4Al-2V,

возрастают усталостные характеристики [103]. Другим широко применяемым методом является анодное оксидирование (анодирование). Подбор оптимальных параметров этого процесса может обеспечить необходимые характеристики образующегося оксидного слоя. Выбор электролита оказывает существенное влияние на структуру формирующегося оксида. Так в случае необходимости получить анатаз наиболее оптимальным электролитом будет серная кислота. На склонность оксида к формированию решетки анатаза влияют два процесса: повышение плотности тока и снижение концентрации серной кислоты до некоторого оптимального значения [104, 105].

1.9 Коррозионные свойства биосовместимых материалов

Жидкости и ткани организма являются агрессивной средой по отношению к имплантату. Подобные условия являются благоприятствующими протеканию процессов коррозии металлов и сплавов. Эти процессы могут привести к ряду негативных последствий: потере изделием его механических свойств, ослаблению фиксации изделия, выделению вредных веществ из материала имплантата в среду организма и др. Поэтому имплантат должен быть способным функционировать в условиях агрессивной среды. Обеспечение стабильности функциональных свойств материала имплантата в эксплуатационных условиях является одним из важнейших вопросов в рамках задачи по разработке биосовместимых материалов [106, 107].

Одним из наиболее распространенных методов оценки электрохимических характеристик материала является хронопотенциометрия. Было показано, что титановые сплавы, в частности сплав Ti-6Al-4V, обладает довольно высоким свободным потенциалом 1,9 В, при котором происходит нарушение целостности оксидной пленки. При этом сплав показал скорость коррозии в 24 раза более низкую по сравнению с нержавеющей сталью 316L [108].

Различные методики используются с целью придания сплавам максимально высоких функциональных свойств. Так обработка сплава Ti-10Zr-5Nb-5Ta состояла в прокатке одновременно двух его пластин до толщины равной толщине одной пластине, последующей резке и складывании вместе полученных образцов и повторении процедуры еще 2 раза. Сравнение обработанных таким образом образцов с необработанными показало,

что их Модуль Юнга составил 46 и 58 Гпа соответственно. Для биосовместимого материала предпочтителен модуль Юнга наиболее близкий к таковому для костной ткани (10-30 Гпа). Электрохимические исследования показали, что обработанные образцы характеризируются меньшим выходом ионов металлов в биологический раствор. В ходе исследований потенциодинамическим методом обработанный сплав проявил лучшее сопротивление коррозии [109].

1.10 Пористые биосовместимые материалы

Имплантат тем лучше справляется с возлагаемой на него задачей, чем больше его характеристики похожи на характеристики замещаемой костной ткани. В значительной части объема костная ткань имеет пористую (губчатую) структуру, как показано на рисунке 1.4.

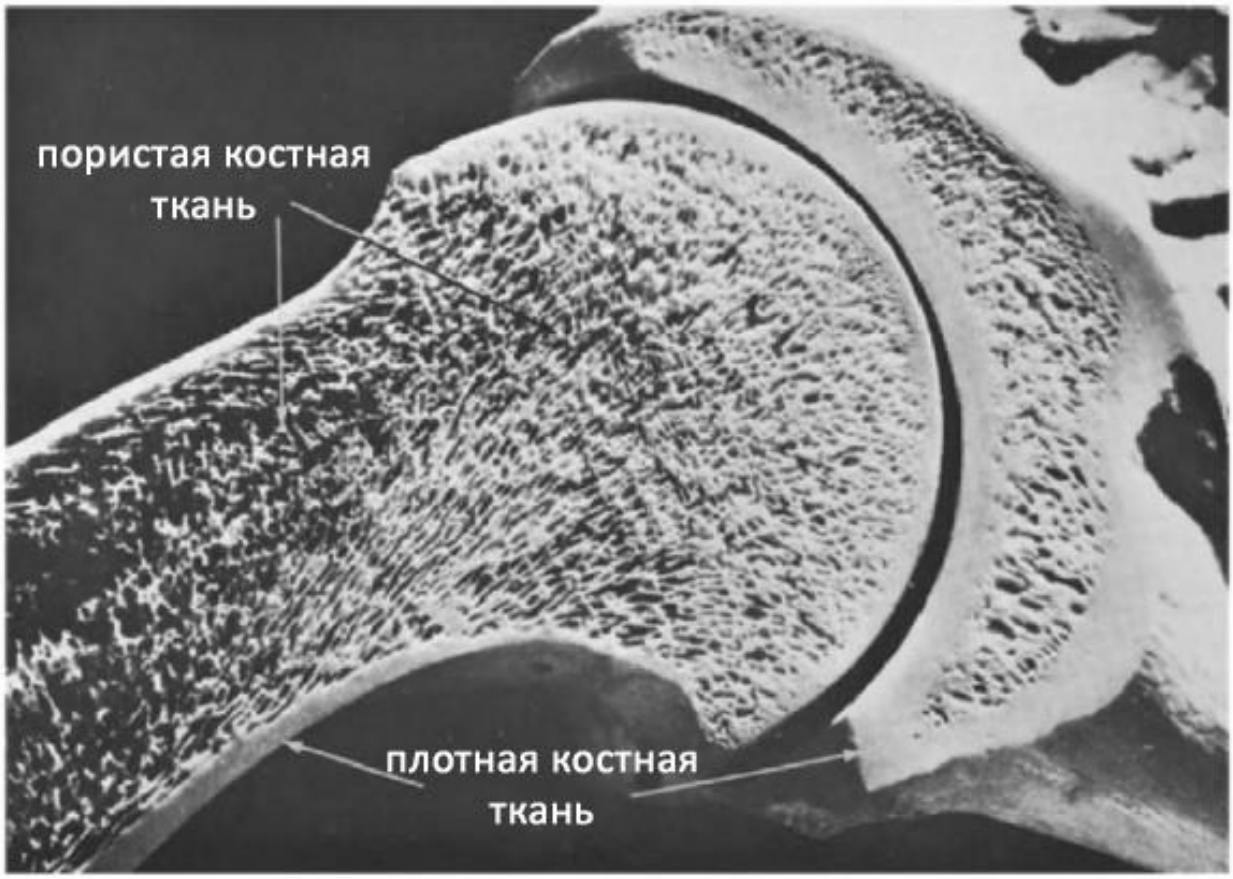


Рисунок 1.4 – Сечение костной ткани

Пористые биоматериалы не только легче классический плотных, они также оказывают большое благотворное влияние на процесс остеоинтеграции, при условии, что подобран оптимальный размер пор, также при этом достигается высокая прочность сцепления кости и импалнтата. В то же время особое внимание требуется уделять механическим свойствам пористых биосовместимых материалов. Методом пиролиза из термоактивной полимерной пены была подготовлена пористая основа, на которую в дальнейшем было нанесено танталовое покрытие методом химического осаждения из газовой фазы. Относительно низкие механические свойства полученного материала тем не менее позволяют использовать его в качестве покрытия плотных материалов или для временного замещения мелких дефектов кости в ходе восстановительных операций. С другой стороны, полученный материал обладает высокими характеристиками биосовместимости, показывая высокую скорость срастания с костной тканью [110-112].

1.10.1 Получение и модифицирование пористых биосовместимых материалов

Разрабатываются новые подходы к получению пористых материалов. Так использование лазерной обработки позволяет избежать необходимости классического процесса спекания порошков. Вместо этого лазерный луч сканирует поверхность, занимаемую порошком, что приводит к частичному сплавлению поверхностей соседних частиц, после чего подается новый слой порошка, при этом образующиеся поры имеют сообщающийся характер. Варьируя интенсивность лазерного пучка, скорость сканирования и скорость подачи порошка, можно в широких пределах изменять пористость материала, причем по необходимости возможна задача некоторого градиента пористости по объему готового изделия. Так при обработке титанового порошка было установлено, что при мощности лазерного пучка 450 Вт происходит полное расплавление частиц, поэтому средние значения мощности, как правило, составляют 250–300 Вт. Оптимальный подбор параметров обработки позволяет получить образцы с объемной долей пор, достигающей 77 %. При этом достигается снижение модуля Юнга от 110 ГПа, соответствующего плотному титану, до 40 ГПа, что гораздо ближе к значениям характерным костной ткани [113, 114].

К одним из преимуществ пористых материалов относится возможность заполнения пор теми или иными веществами, в результате чего готовое изделие может приобрести

свойства обычно недоступные сплошным материалам. К примеру, полимерный наполнитель может обеспечить повышенные механические свойства, сохраняя при этом низкое значение модуля Юнга, характерное пористому титану. К таким наполнителям относится органическое стекло. Погружение пористого титана в герметичную камеру, заполненную метилметакрилом, и последующее вакуумирование камеры ведет к заполнению пор. Полимеризацию проводят в воде при некоторой строго контролируемой температуре. Важным показателем в этом случае является полнота заполнения пор, которая для данного метода достигает 98 %. Прочностные характеристики такого композита оказываются выше, чем у пористого титана и могут быть еще существенно повышены, в случае удаления из композита пузырьков воздуха. Модуль Юнга, напротив ниже модуля пористого титана и его значение также может быть дополнительно понижено [115].

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Выплавка сплавов систем Ti-Nb-Zr(Ta)

Выплавка слитков проводилась методами вакуумно-индукционного (ВИП) и вакуумно-дугового переплава (ВДП).

Для проведения вакуумно-индукционного переплава использовалась печь фирмы Leybold-Heraeus. В качестве материала тигля выступил оксид бериллия BeO, позволяющий проводить плавку при высоких (до 2000 °C) температурах. Для интенсификациии нагрева был использован графитовый сердечник.

Было проведено три пробные плавки сплава Ti-22Nb-3Ta-3Zr (ат. %), в результате чего получено три слитка Ti-22Nb-3Ta-3Zr №1 (ВИП), Ti-22Nb-3Ta-3Zr №2 (ВИП), Ti-22Nb-3Ta-3Zr №3 (ВИП). В таблице сведены 2.1 параметры полученных слитков. На рисунках 2.1-2.3 приведены изображения слитков. В качестве шихтовых материалов использовались йодидный титан, йодидный цирконий, технически чистый ниобий и технически чистый тантал.

Таблица 2.1 – Характеристики пробных слитков Ti-22Nb-3Ta-3Zr (ВИП)

Слиток	Масса слитка, г	Время плавки, мин	Дефекты на поверхности
Ti-22Nb-3Ta-3Zr №1 (ВИП)	105	9	Отсутствуют
Ti-22Nb-3Ta-3Zr №2 (ВИП)	75	33	Присутствуют
Ti-22Nb-3Ta-3Zr №3 (ВИП)	77	34	Присутствуют



Рисунок 2.1 – Внешний вид слитка Ti-22Nb-3Ta-3Zr №1 (ВИП)

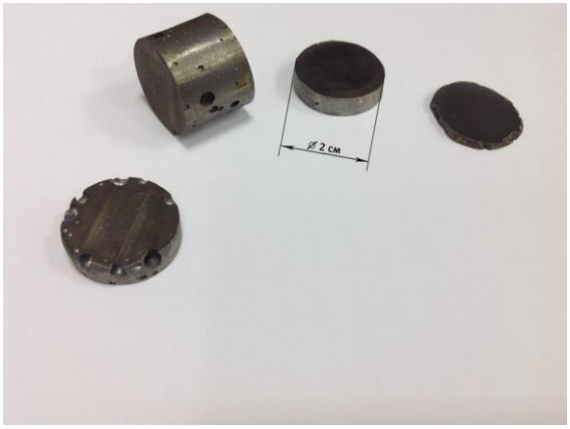


Рисунок 2.2 – Внешний вид слитка Ti-22Nb-3Ta-3Zr №2 (ВИП)

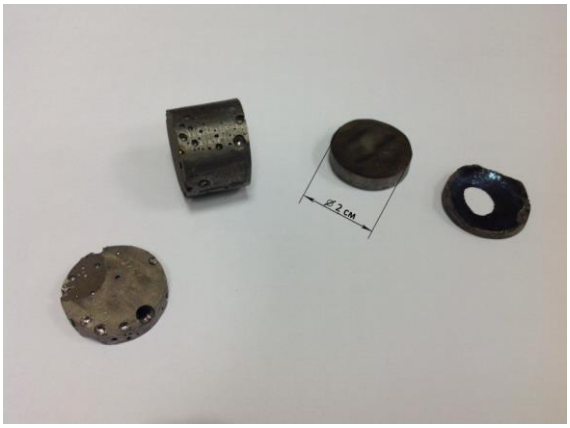


Рисунок 2.3 – Внешний вид слитка Ti-22Nb-3Ta-3Zr №3 (ВИП)

Для проведения вакуумно-дугового переплава была использована печь с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Схема печи приведена на рисунке 2.4.

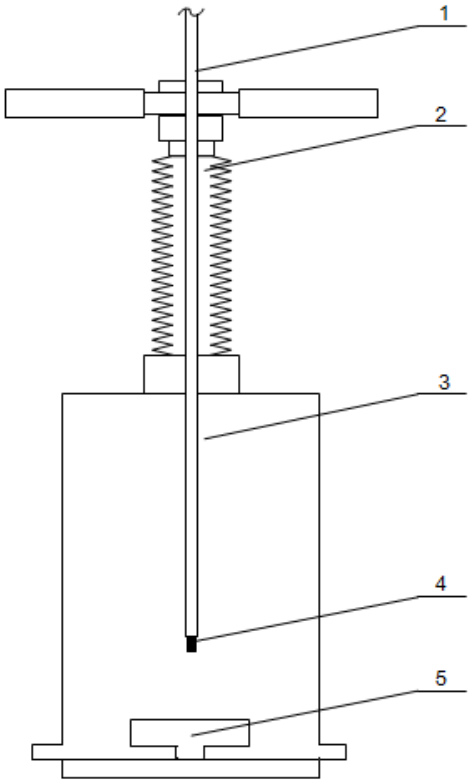


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема печи. 1: шток, держащий электрод; 2: гибкий сильфонный компенсатор; 3: рабочая камера; 4: вольфрамовый электрод; 5: медный кристаллизатор

Шихтовые материалы помещаются в кристаллизатор, после чего рабочая камера герметично закрывается и вакуумируется. В качестве защитной атмосферы используется аргон. Когда установка подготовлена к плавке, на электроды, представляющие собой в данном случае шток с вольфрамовым наконечником и шихтовой материал, находящийся в контакте с медным кристаллизатором, подается напряжение, после чего оператор приводит их в контакт, вызывая тем самым кратковременное короткое замыкание. Тогда в результате отрыва вольфрамового электрода от шихты между ними загорается электрическая дуга, за счет горения которой происходит сам переплав. При этом важно следить за состоянием самого электрода, в частности сохранять конец электрода в заточенном состоянии, тем самым поддерживая минимальную площадь инициирующего касания электрода и

шихтовых материалов. В случае большой площади контакта электрода и шихты затруднительным может оказаться их расцепление после короткого замыкания и последующая расфокусировка дуги, что в свою очередь может привести к перебросу дуги на кристаллизатор. Длительное воздействие дуги на кристаллизатор приводит к его прожогу. Гибкий сильфонный компенсатор позволяет с необходимой точностью управлять длинной электродуги, а также положением дуги над ванной расплава, что обеспечивает достаточно высокий уровень контроля за процессом плавки в целом.

На данной ВДП были получены слитки следующих групп сплавов:

1) Ti-Nb-Ta
2) Ti-Nb-Zr
3) Ti-Nb-Zr-Ta

С целью повышения качества слитка был предпринят ряд шагов по снижению содержания вредных примесей в получаемых сплавах. Для этого в первую очередь был заменен наименее надежный и подверженный износу узел – сильфонный компенсатор. По эскизу, приведенному на рисунке 2.5 был изготовлена новая деталь, общий вид которой показан на рисунке 2.6.

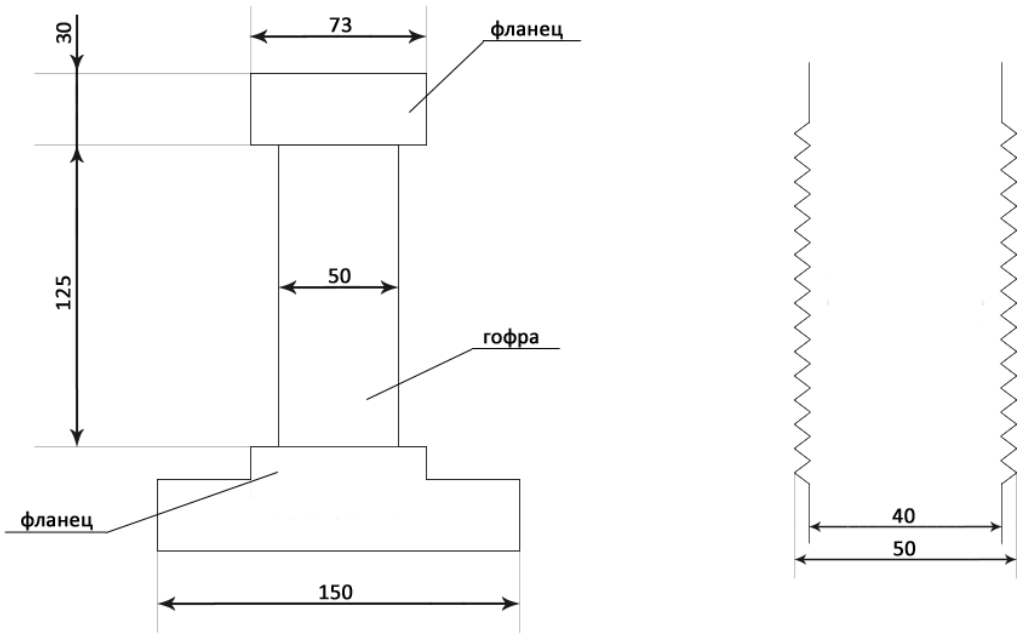


Рисунок 2.5 – Эскиз сильфонного компенсатора



Рисунок 2.6 – Готовый сильфонный компенсатор

Следующим шагом по повышению качества слитков являлось повышение давления аргона в рабочей камере до значений, превышающих одну атмосферу. Таким образом было снижено натекание атмосферного воздуха в рабочую камеру в процессе плавки. При этом важно было сохранить возможность управления положением электрода и соответственно самой дуги. Перед каждым переплавом рабочая камера дважды продувается потоком аргона, что также благоприятно сказывается чистоте готовых слитков. На рисунке 2.7 приведены изображения поверхности полученных слитков на различных стадиях отработки методики получения.

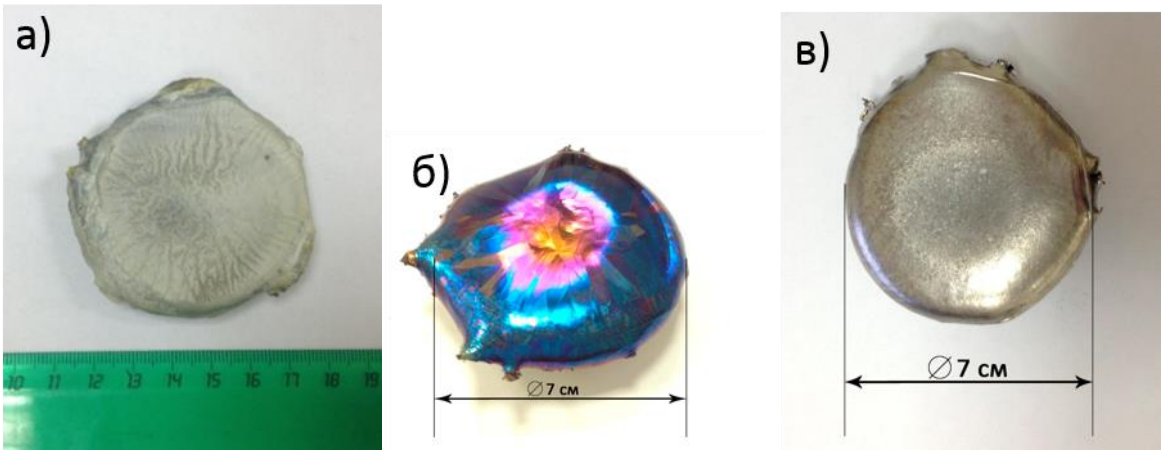


Рисунок 2.7 – Изображения поверхности слитка на разных стадиях отработки методики получения: а) до модернизации установки; б) после модернизации установки; в) плавка при избыточном давлении аргона

Как видно из приведенного изображения до модернизации установки на поверхности слитков образовывался достаточно толстый оксидный слой, о чем свидетельствует матовый цвет пленки. Пленка цветов побежалости свидетельствует о ее сравнительно малой толщине и проявлении эффекта интерференции. Плавка в условиях избыточного давления аргона позволяет получить металлический серебристый цвет (возможно с оттенком желтого) на поверхности, что говорит о малой толщине формирующегося оксидного слоя. Плавка с предварительным переплавом геттера не оказывает дальнейшего влияния на степень окисления поверхности слитков.

Существенное влияние на содержание примесей в сплавах оказывает проведение предварительного переплава геттера, т.е. некоторого высокореакционного металла. В результате этого переплава большая часть примесей, возможно присутствовавших в рабочей камере будет поглощена геттером, а основная плавка приведет к получению более чистого слитка. В данной работе в качестве материала геттера был использован йодидный титан. На рисунке 2.8 приведены схематические изображения использованных кристаллизаторов.

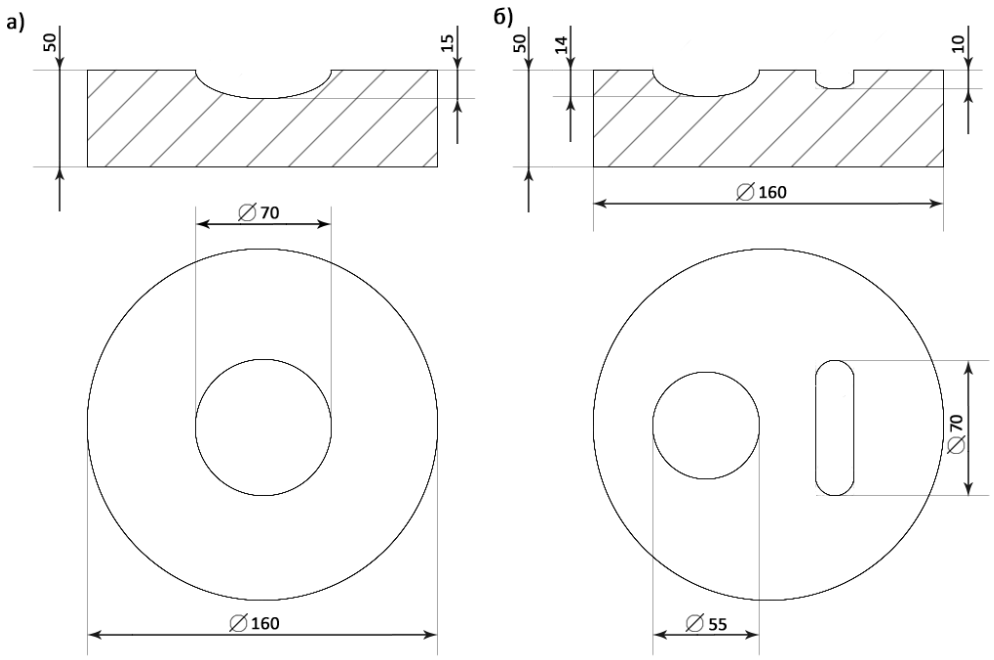


Рисунок 2.8 – Медные водоохлаждаемые кристаллизаторы: а) с одной лункой; б) с двумя лунками, одна из которых используется для переплава геттера

На рисунках 2.9, 2.10 приведены изображения слитков, получаемых на данной ВДП.

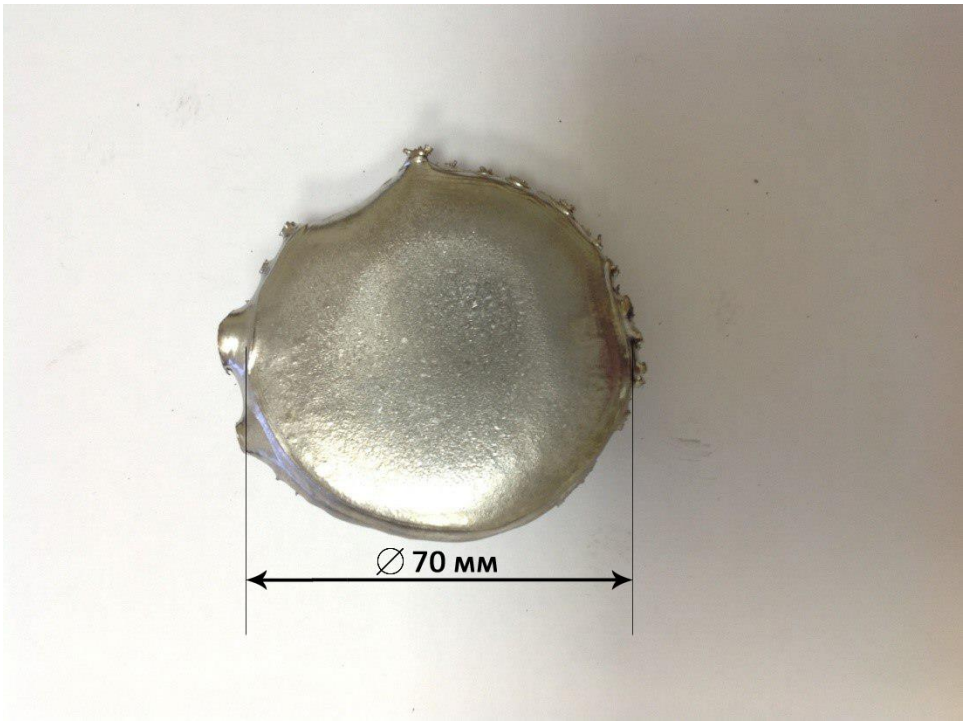


Рисунок 2.9 – Изображение слитка, полученного в кристаллизаторе, не предусматривающем переплав геттера

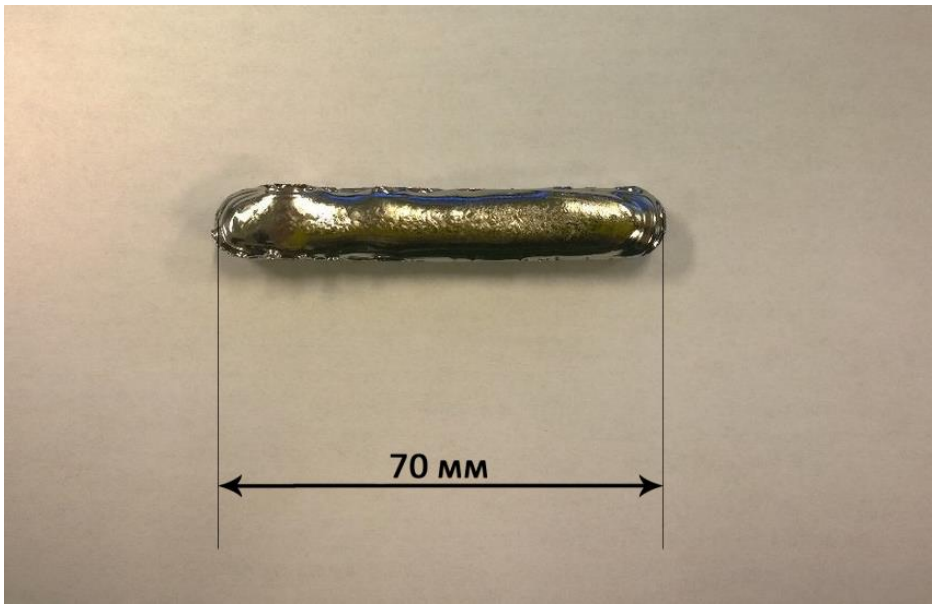


Рисунок 2.10 – Изображение слитка, полученного в кристаллизаторе, с возможностью переплава геттера

Поверхность всех слитков, соприкасающаяся с кристаллизатором, обладает довольно грубым рельефом. В случае со слитками больших навесок это не играет большой роли, однако для слитков, получаемых в кристаллизаторе, предусматривающем переплав геттера, важно ввести ограничение по массе. Чем больше навеска слитка, тем большая часть поверхности будет обладать грубым рельефом, что связано с быстрой кристаллизацией нижних слоев ванны расплава. В случае с продолговатой лункой кристаллизация слитка будет протекать тем менее равномерно, чем больший объем будет иметь ванна расплава. В случае больших навесок грубый поверхностный слой занимает малую часть от объема слитка, однако при резком ограничении на величину максимальной навески (что имеет место в случае использования данных кристаллизаторов) необходимо свести к минимуму непригодную для пробоподготовки часть слитка. Слитки, полученные на кристаллизаторе, предусматривающем переплав геттера, имеет ровную поверхность при навеске не превышающей 40-42 г. Точная величина немного отличается для разных химических составов сплавов.

В качестве шихтовых материалов использовались йодидный титан, йодидный цирконий, технически чистый ниобий и технически чистый тантал. В таблице 2.2 приведены данные по чистоте использованной шихты.

Таблица 2.2 – Содержание примесей в шихтовых материалах

Материал	O, масс. %	N, масс. %	C, масс. %	H, масс. %
Иодидный титан	0,001	0,001	0,001	0,0001
Иодидный цирконий	0,005	0,005	0,008	0,0001
Технически чистый ниобий	0,0033	0,015	0,002	0,0002
Технически чистый тантал	0,0017	0,011	0,006	0,0004

2.2 Аттестация качества слитков сплавов Ti-Nb-Zr(Ta)

Исследование химического состава и однородности распределения компонентов сплава в слитке проводилось методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для этого были использованы сканирующие электронные микроскопы JEOL 6700F и 7600F с приставками для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Данные установки позволяют получать электронные изображения с увеличением до x1000000. Ошибка в определении химического состава, как правило, составляет около 5% от полученного значения. Данные по химическому составу были получены как интегрально (с площади), так и в точке. При этом под «точкой» подразумевается область площадью около 5 мкм^2. С целью исследования однородности распределения компонентов сплава в слитке были построены карты распределения элементов. Время набора сигнала для каждой из карт варьировалось от 10 до 50 минут. При большем времени набора сигнала количество импульсов достигало 40000, в результате чего удалось повысить контраст областей слабо различавшихся по химическому составу.

Определение содержания вредных примесей в полученных сплавах проводилось методом восстановительного плавления. Метод отличается универсальностью, высокой

производительностью и надежностью. На рисунке 2.11 приведено изображение использованной установки фирмы Leco.

Данный метод газового анализа позволяет определять содержание примеси с высокой точностью, однако возможно установление только интегральных значений того или иного элемента, предоставляющее информацию об общем содержании примеси в образце.

В токе гелия навеску образца и тигель нагревают до температуры 1000 °С с целью удаления с их поверхности органических загрязнений, негативно сказывающихся на точности результатов.

Для определения содержания кислорода навеска сбрасывается в графитовый тигель, где в ходе последующего нагрева до температуры плавления происходит восстановление оксидов с образованием CO и CO_2. Газы увлекаются током гелия на соответствующие ИК-анализаторы. После чего газ CO проходит восстановление до CO_2 и отправляется на последний ИК-анализатор.



Рисунок 2.11 – Газовый анализатор фирмы Leco

На рисунке 2.12 приведена принципиальная схема установки.

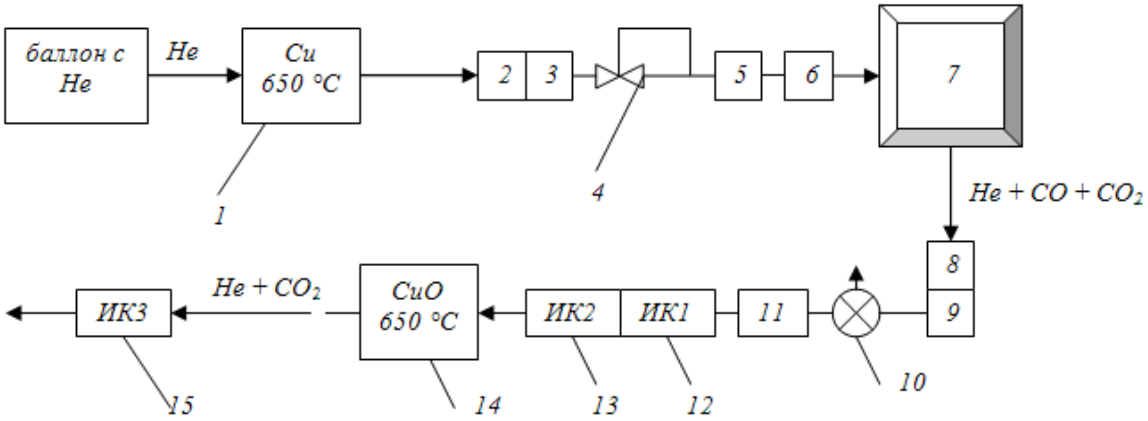


Рисунок 2.12 - Принципиальная схема газоанализатора, 1 – печь с медной стружкой в кварцевой колонке при 650 °С; 2, 3 – колонка с аскаритом, ангидроном соответсвенно; 4 – регулятор давления; 5 – измеритель потока; 6 – очистка газа; 7 – печь сопротивления с графитовым нагревателем; 8 – металлический сетчатый фильтр и фильтр грубой очистки; 9 – фильтр тонкой очистки; 10 – электромагнитный переключатель потоков; 11 – регулятор потока; 12, 15 – ИК-анализатор CO2; 13 – ИК-анализатор CO; 14 – печь с CuO при 650 °С

С целью подготовки образцов для дальнейших исследований полученные слитки были разрезаны методом электроискровой резки. Поверхность полученных образцов была подготовлена на шлифовальной бумаге зернистостью от 120 до 4000. Полировка проводилась на полировальном сукне с применением пасты на основе оксида алюминия. Все образцы проходили ультразвуковую чистку в ацетоне.

2.3 Изучение структуры и функциональных свойств сплавов систем Ti-Nb-Zr(Ta)

Исследование микроструктуры проводилось на световом оптическом микроскопе Versamet-2 Union с увеличением от 50 до 1000. Для травления поверхности использовались следующие растворы: $2HF:1HNO_3:17H_2O$, $1HF:15HNO_3:5H_2O$, $1HF:4HNO_3:5H_2O$.

Термообработка на воздухе была проведена в лабораторной электропечи СНОЛ-16251/11-ИЗ. Термообработка в токе аргона была проведена в лабораторной электропечи Borel KN 1050-320. Закалка проводилась в воде.

В результате холодной прокатки в несколько проходов была достигнута степень истинной деформации e = 0,3. Расчет e проводился по формуле: $e = ln\frac{h_0}{h}$, где h_0 – исходная толщина образца, h – конечная толщина образца. При этом были использованы двухвалковый лабораторный стан LM 120 CHINETTI snc и четырехвалковый лабораторный стан FENN 4-046 MILL.

Измерение твердости проводилось на твердомере WOLPERT 02MVD методом Виккерса. Нагрузка составила 3 кг. Испытания проводились при комнатной температуре. Выдержка под нагрузкой составляла от 10 до 15 с. Расстояние между центром отпечатка и краем образца или краем соседнего отпечатка составляла не менее 2,5 длин диагонали отпечатка. Для каждого образца проводилось не менее пяти измерений. По результатам измерения твердости были построены зависимости величины твердости от температуры последеформационного отжига (ПДО), проведенного для каждого образца.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометрах Rigaku Ultima IV с климатической приставкой R300 и PANalitical X'Pert PRO с низкотемпературной приставкой TTK450 с $Cu_{K\alpha}$-излучением и длиной волны λ=0.154178 нм. Оксидную пленку, образующуюся в ходе отжига удаляли путем шлифовки на абразивной бумаге зернистостью от р320 до р800. Образовавшийся в ходе шлифовки наклепанный поверхностный слой был удален в результате химического травления образцов. В качестве травителей были выбраны следующие растворы: $2HF:1HNO_3:17H_2O$, $1HF:15HNO_3:5H_2O$, $1HF:4HNO_3:5H_2O$. В качестве дополнительной обработки образцов для проведения рентгеноструктурного исследования была выбрана холодная прокатка с величиной остаточной деформации 5-7%, направленная на стабилизацию мартенситной фазы при комнатной температуре. Для проведения исследования на PANalitical X'Pert PRO с низкотемпературной приставкой TTK450 была выбрана следующая последовательность съемок: 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 этой угловой интервал 2θ составил от 15 до 90°, шаг – от 0,03° до 0,05°, общее время съемки – до 50 мин.

Механические испытания проводили на испытательной машине «Instron 5966-E2», MTS Minibionix и оригинальной установке для температурного сканирования. Образцы имели форму параллелепипеда размером 70×2×1 мм.

Эксперимент на установке для температурного сканирования направлен на исследование температурного интервала обратимого мартенситного превращения. С этой целью образец закреплялся между двумя штангами, одна из которых сопряжена с датчиком силы. После чего образец растягивался на заданную величину деформации и установка помещалась в термокамеру, где происходило сначала охлаждение, а затем нагрев. Во время нагрева реактивные напряжения, генерируемые образцом падали в основном за счет термического расширения материала, однако по достижении температуры обратного мартенситного превращения в образце генерировались напряжения, обусловленные превращением, что фиксировалось датчиком силы.

Для проведения механических испытаний были выбраны следующие схемы:

1) Нагружение образца до 1% деформации в первом цикле с увеличением нагрузки в каждом последующем цикле до величины соответствующей увеличению деформации на 0,5%, вплоть до разрушения образца. Данная схема направлена на изучение сверхупругого поведения в целом и эволюции сверхупругой петли по мере роста деформации
2) Нагружение образца до величины деформации равной 2%, с последующим разгружением до нулевых значений напряжений вплоть до разрушения образца. Данная схема направлена на изучение функциональной долговечности материала, оцениваемой по количеству циклов, которые выдерживает образец до разрушения.

Исследование структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на микроскопе “JEM-2100”, для чего были подготовлены квадратные образцы размером 10×10 мм. В ходе шлифовки и полировки образцы были утонены до толщины 100 мкм и подвергнуты травлению.

Электрохимические исследования были проведены методами хронопотенциометрии и потенциодинамической вольтамперометрии. При этом использовался электронный потенциостат IPC-Micro. В качестве электролита использовался модельный биологический раствор Хэнка, имитирующий среду костной ткани со следующим составом (г/л): 8 NaCl,

0,4 KCl, 0,12 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, 0,06 KH_2PO_4, 0,2 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,35 $NaHCO_3$, 0,14 $CaCl_2$, H_2O (до 1 л раствора); pH = 7.4. Температурный режим поддерживался при помощи ультратермостата ТЖ-ТС-100-160 (точность поддержания температуры 1 °С).

3 ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМ Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Zr-Ta

3.1 Выбор метода получения сплавов на основе титана

Как видно из приведенных изображений время плавки в случае слитка Ti-22Nb-3Ta-3Zr №1 оказалось недостаточным для полного растворения всех компонентов сплава, о чем свидетельствуют прутки ниобия, частично сохранившие исходную форму. В связи с этим в дальнейшем были исследованы только слитки Ti-22Nb-3Ta-3Zr №2, 3.

Для проведения исследования методом световой микроскопии от слитков Ti-22Nb-3Ta-3Zr №2, 3 были отрезаны образцы, соответствующие верхней и нижней частям слитков. Поверхность образцов была подготовлена на шлифовальной бумаге зернистостью абразива SiC от 320 до 2000. В качестве травителя был использован раствор $5H_2O$:$4HNO_3$:1HF. На рисунках 3.1, 3.2 приведены изображения микроструктуры исследуемых образцов.

Микрофотографии, представленные на рисунках 3.1 и 3.2, были получены при исследовании образцов Ti-22Nb-3Ta-3Zr №2 и №3 (ВИП) методом световой микроскопии.

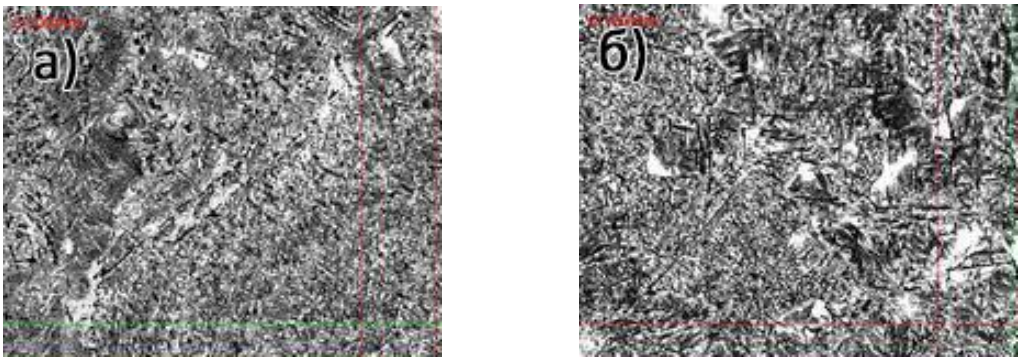


Рисунок 3.1 – Поверхность образца сплава Ti-22Nb-3Ta-3Zr №2 (ВИП) а) верх слитка; б) низ слитка

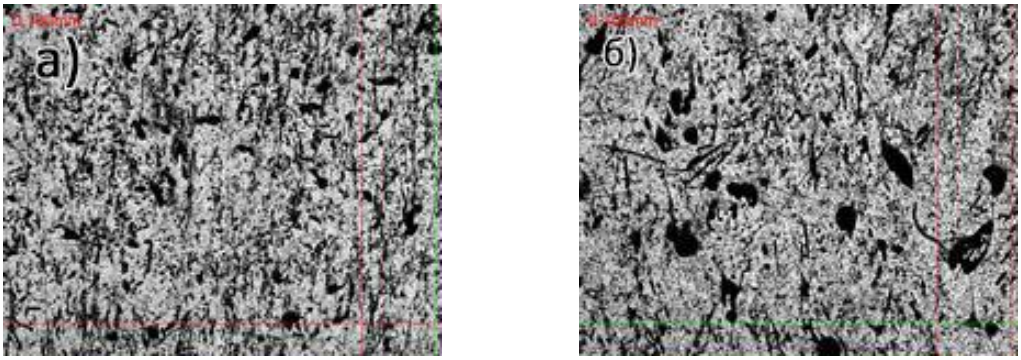


Рисунок 3.2 – Поверхность образца сплава Ti-22Nb-3Ta-3Zr №3 (ВИП) а) верх слитка; б) низ слитка

Из фотографий видно, что в сплавах присутствует как макропористость, так и микропористость.

На рисунке 3.3 приведено электронное изображение поверхности образца сплава Ti-22Nb-3Ta-3Zr №2 (ВИП).

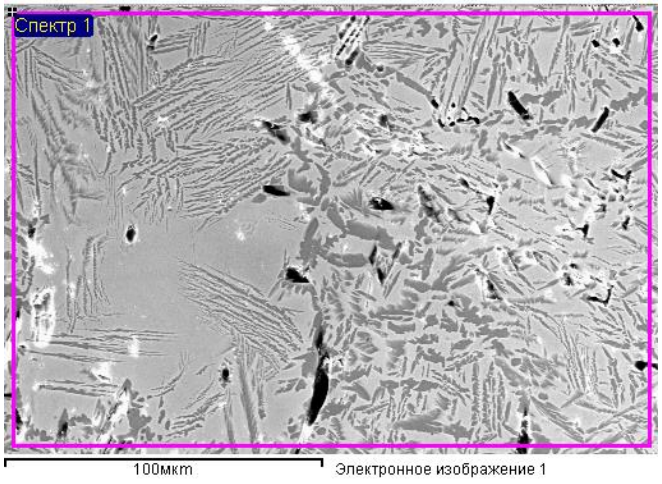


Рисунок 3.3 – Электронное изображение исследуемой поверхности образца сплава Ti-22Nb-3Ta-3Zr №2 (ВИП)

Рамкой выделена область, с которой был получен интегральный химический состав. Результаты элементного химического анализа сведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Интегральный химический состав, образец сплава Ti-22Nb-3Ta-3Zr №2 (ВИП)

Элемент	Полученный хим. состав, ат. %	Номинальный хим. состав, ат. %
Ti	66,97	72
Zr	3,85	3
Nb	25,55	22
Ta	3,63	3

Как видно из приведенной таблицы полученный химический состав имеет расхождения с номинальным, что может быть вызвано неравномерным распределением компонентов сплава по слитку. С целью установления степени однородности сплава были построены карты распределения элементов. На рисунке 3.4 изображена область поверхности, выбранная для картирования.

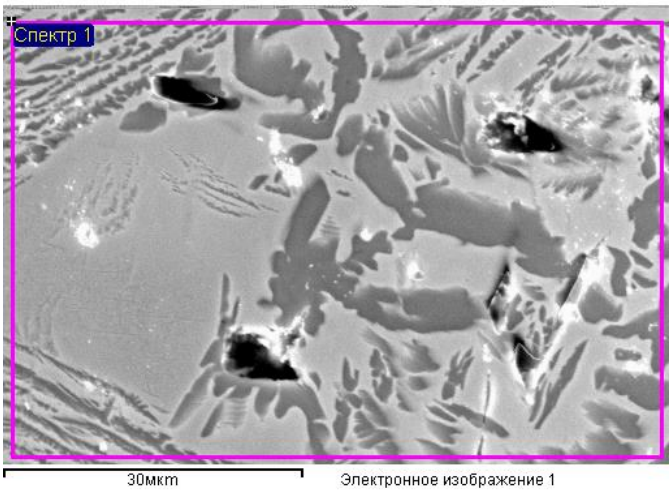


Рисунок 3.4 – Область поверхности образца сплава Ti-22Nb-3Ta-3Zr №2 (ВИП), выбранная для картирования

Полученные карты распределения элементов показаны на рисунке 3.5

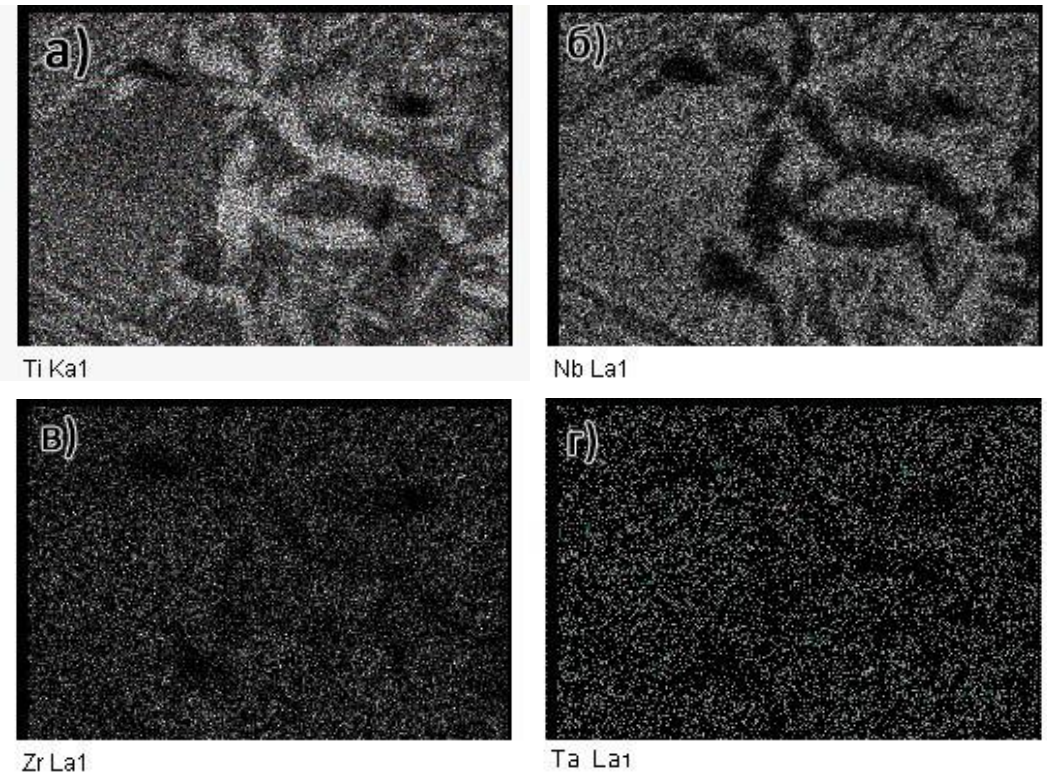


Рисунок 3.5 – Карты распределения элементов, построенные для образца сплава Ti-22Nb-3Ta-3Zr №2 (ВИП): а) Ti; б) Nb; в) Ta; г) Zr

Как видно из полученных карт распределения элементов сплаве присутствуют области существенно обедненные и обогащенные тем или иным элементом. Причем наибольшая неоднородность наблюдается для титана и ниобия. Цирконий и тантал не отличаются большой степенью неоднородности, что вероятно связано с их низким содержанием в сплаве в целом.

Аналогичные результаты были получены и для образца сплава Ti-22Nb-3Ta-3Zr №3 (ВИП).

Принимая во внимание сложности получения однородных слитков малого развеса, большое количество пор, длительное время, требуемое для проведения вакуумно-индукционной плавки, было принято решение об отработке технологии получения сплавов методом ВДП.

Пробный образец сплава Ti-22Nb-3Ta-3Zr №1 был получен методом ВДП с нерасходуемым вольфрамовым электродом в ходе одного переплава. Экспрессным

методом рентгенофлуоресцентного анализа был оценен химический состав сплава в различных частях слитка. На рисунке 3.6 указаны области, в которых был проведен анализ.

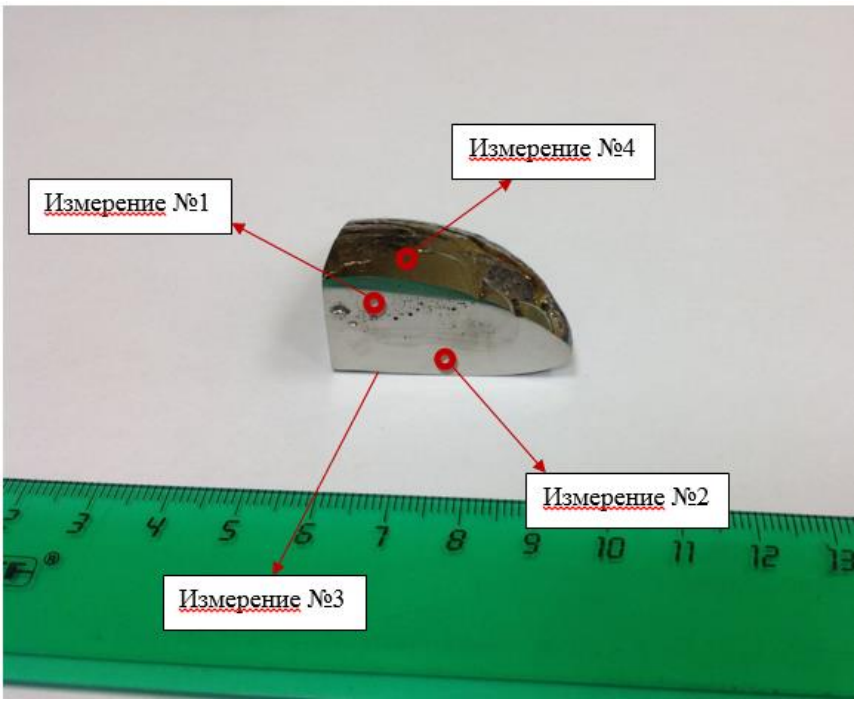


Рисунок 3.6 – Области проведения рентгенофлюоресцентного анализа, Ti-22Nb-3Ta-3Zr №1

В результате резки было обнаружено, что в слитке присутствует некоторое количество закрытых пор, что можно видеть на приведенном изображении. Также на приведенном изображении видна четкая граница раздела. Полученный слиток состоит из двух слоев, что указывает на наличие существенного непроплава. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа сведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа сплава Ti-22Nb-3Ta-3Zr №1

Элемент	Номиальный состав	Измерения №1	Измерение №2	Измерение №3	Измерение №4
Ti	68	48	80	87	77
Nb	22	47	17	10	18
Ta	3	4	>1	>1	3
Zr	3	1	3	3	2

Как видно из таблицы результаты рентгенофлуоресцентного анализа подтвердили предположение о присутствии непроплава в слитке. В результате первого переплава слиток разделился на два слоя, различающихся по химическому составу.

3.2 Отработка технологии получения сплавов на основе титана

С целью повышения однородности сплава было принято решение о проведении многократных последовательных переплавов с переворачиванием слитка после каждого из них. Таким образом сплавы Ti-22Nb-6Ta №1 Ti-22Nb-6Zr №1 были получены в результате четырех и трех переплавов соответственно.

Исследование методом микрорентгеноспектрального анализа показало, что образцы обоих сплавов обладали высокой степенью однородности распределения основных компонентов, о чем свидетельствуют полученные карты распределения элементов, приведенные на рисунках 3.7 и 3.8.

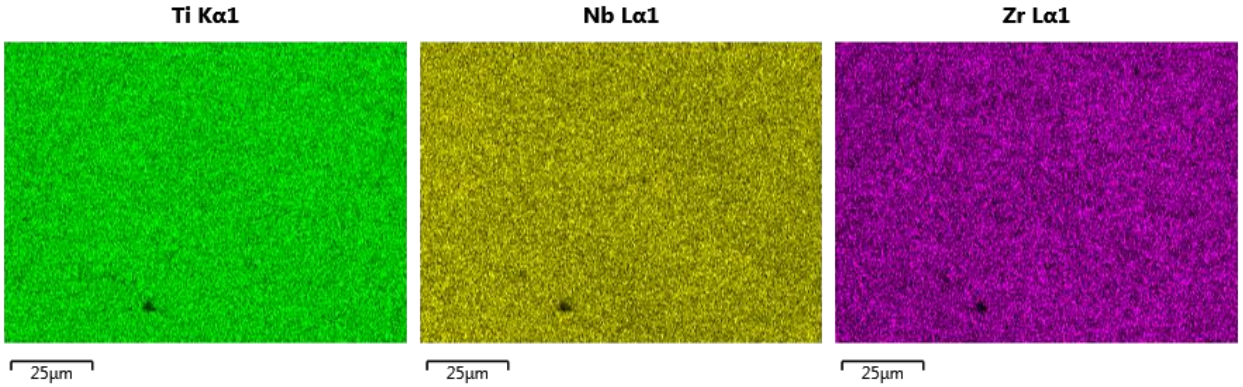


Рисунок 3.7 – Карты распределения элементов образца сплава Ti-22Nb-6Zr №1

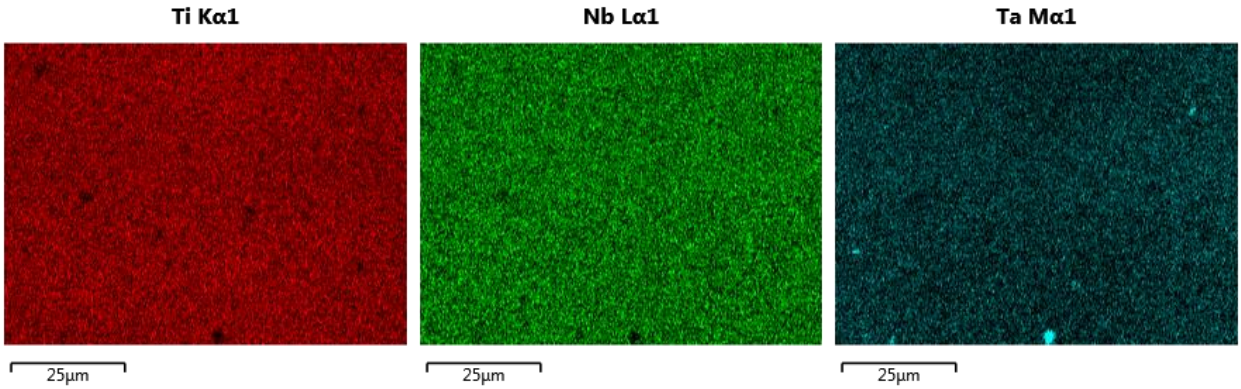


Рисунок 3.8 – Карты распределения элементов образца сплава Ti-22Nb-6Ta №1

Результаты анализа на содержание вредных примесей, приведенные в таблице 3.3, показали большое количество кислорода и азота в образцах.

Таблица 3.3 – Содержание примесей в сплавах Ti-22Nb-6Zr №1 и Ti-22Nb-6Ta №1

Сплав	O, % масс.	N, % масс.
Ti-22Nb-6Zr №1	0,28±0,01	0,088±0,001
Ti-22Nb-6Ta №1	0,37±0,01	0,137±0,001

Большее количество примесей в слитке, легированном танталом, связано с большим количеством переплавов, в ходе которых сплав был получен.

Подобное содержание примесей оказывает критическое воздействие на механические свойства сплавов, что было подтверждено в ходе проведения механической обработки. Для этого из слитка были вырезаны образцы в форме пластин. Пластины были подвергнуты холодной деформации с величиной истинной деформации e равной 0,3. Однако уже в ходе первого прохода образцы проявили склонность к трещинообразованию.

С целью снижения содержания вредных примесей, сплавы: Ti-22Nb-6Zr №2, Ti-22Nb-3Ta-3Zr №1 были получены в условиях повышенного давления защитной атмосферы аргона в рабочей камере.

В результате анализа на содержание вредных примесей, представленного в таблице 3.4, было установлено, что плавка в условиях повышенного давления аргона приводит к существенному повышению качества слитков.

Таблица 3.4 – Содержание примесей в сплавах Ti-22Nb-6Zr №2 и Ti-22Nb-3Ta-3Zr №1

Сплав	O, % масс.	N, % масс.
Ti-22Nb-6Zr №2	0,057±0,001	0,00145±0,0005
Ti-22Nb-3Ta-3Zr №1	0,049±0,001	0,00142±0,0005

Изменение в содержании примесей, снижающих пластичность было отмечено при холодной деформации образцов. Пластины с исходной толщиной равной 2 мм были подвергнутой холодной прокатке в несколько проходов, в результате чего величина конечной толщины составила 1,5 мм. Таким образом степень истинной деформации *e* составила 0,3. При этом образцы обоих сплавов не проявили склонности к трещинообразованию.

Методом световой оптической микроскопии была изучена микроструктура полученных сплавов. Подготовка поверхности к исследованию включала в себя шлифовку, полировку и травление. При этом уже на стадии травления на поверхности невооруженным взглядом можно выделить области, представленные различной микроструктурой, как это проиллюстрировано на рисунке 3.9.

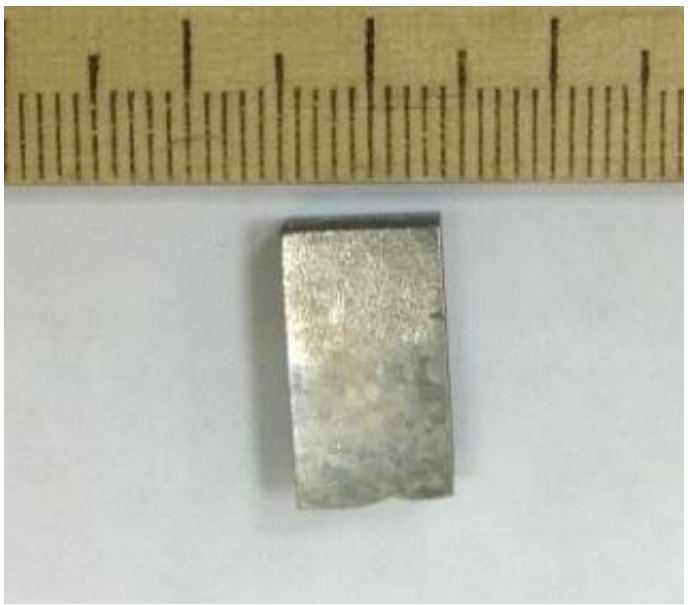


Рисунок 3.9 – Изображение шлифа, подготовленного для исследования методом оптической световой микроскопии, Ti-22Nb-6Zr №2

На фотографии показан образец, представляющий собой сечение слитка, т.е. его нижняя часть соответствует нижней части слитка, обращенной к кристаллизатору, а верхняя часть – верхней части слитка, находящейся в контакте только с атмосферой в рабочей камере.

На рисунках 3.10 и 3.11 приведены микрофотографии микроструктуры сплавов Ti-22Nb-6Zr №2 и Ti-22Nb-3Ta-3Zr №1 соответственно.

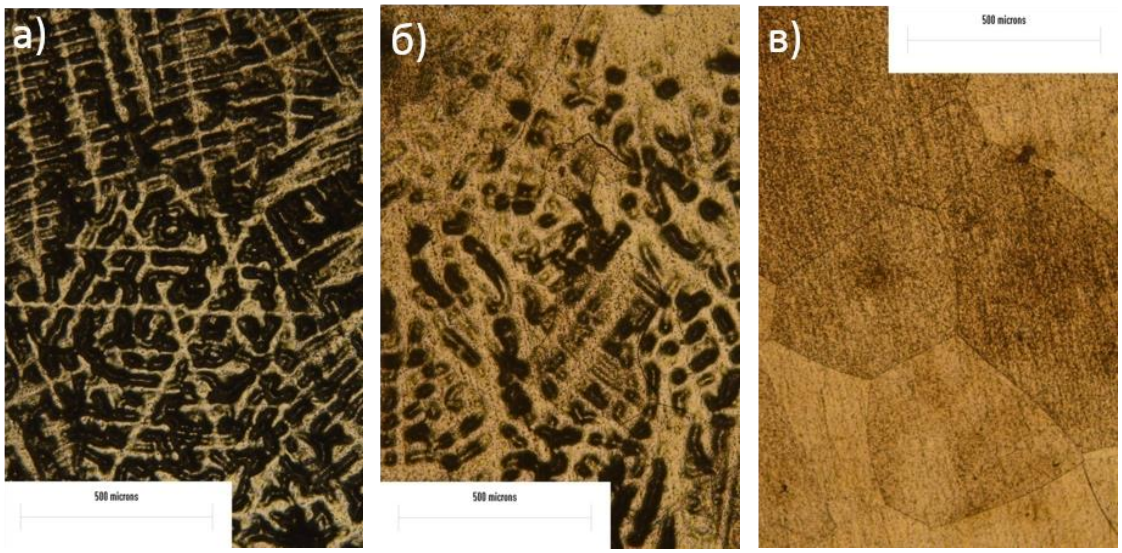


Рисунок 3.10 – Микроструктура сплава Ti-22Nb-6Zr №2: а) верхняя часть слитка; б) средняя часть слитка; в) нижняя часть слитка

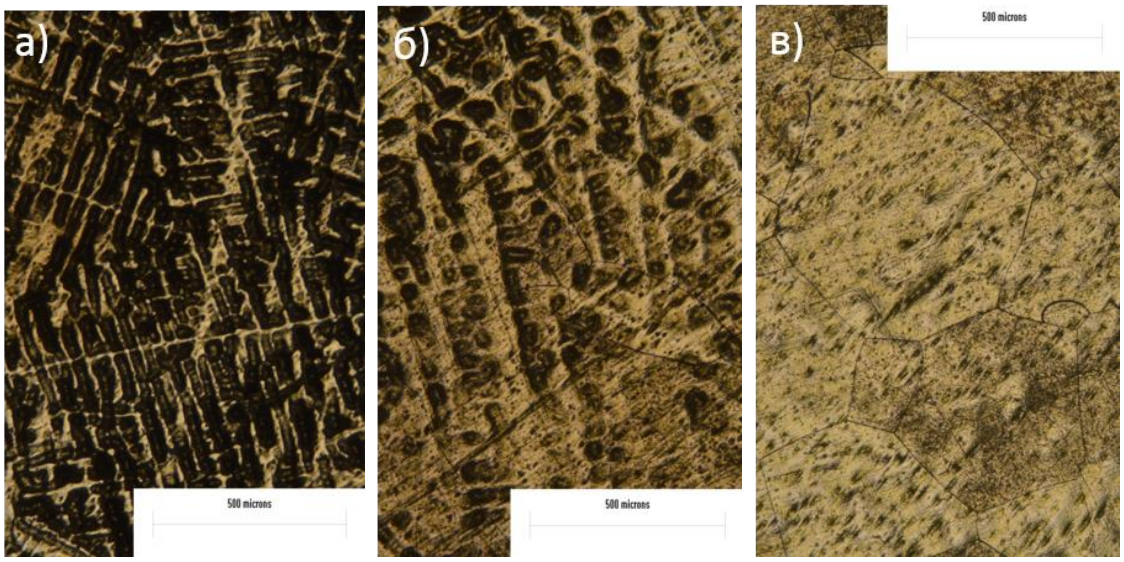


Рисунок 3.11 – Микроструктура сплава Ti-22Nb-3Ta-3Zr №2: а) верхняя часть слитка; б) средняя часть слитка; в) нижняя часть слитка

Как видно из рисунков 3.9-3.11, в сечении слитка визуально 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. Толщина дендритного слоя для всех образцов оказалась меньше толщины слоя с зеренной структурой. Толщина переходного слоя составляет приблизительно 1,5 мм.

Как видно из приведенных изображений, микроструктура сплавов Ti-22Nb-6Zr №2 и Ti-22Nb-3Ta-3Zr №1 не имеет принципиальных различий в морфологии и размерах ее элементов. Характерными чертами для всех сплавов являются развитая дендритная структура в верхней части слитка и крупнозернистая структура (средний размер около 300 мкм), очевидно, β-фазы, в нижней части слитка.

Более подробно микроструктура была исследована на образцах сплава Ti-22Nb-6Ta №2, полученного по той же методике, при помощи МРСА. Съемка образцов сплава Ti-22Nb-6Ta №2 также показала наличие ярко выраженной дендритной структуры в верхней части образца (рисунок 3.12); карты распределения элементов для выделенного на рисунке 3.12 участка приведены на рисунке 3.14.

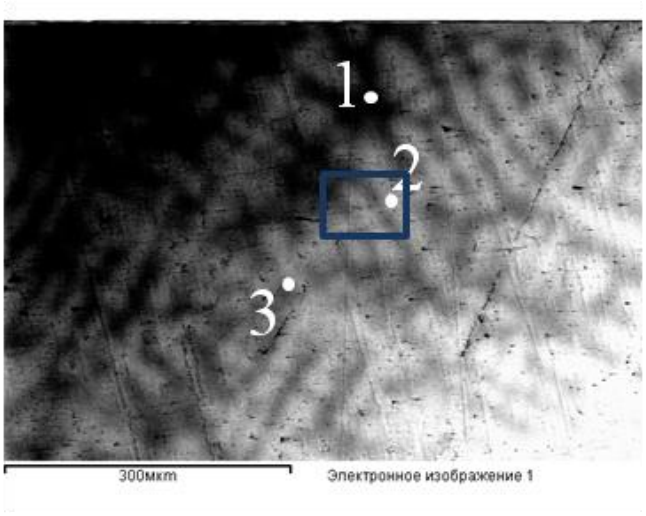


Рисунок 3.12 – Электронное изображение верхней части образца сплава Ti-22Nb-6Ta №2. Цифрами «1», «2» и «3» обозначены точки, в которых был проведен химический анализ. Прямоугольником обозначена область, для которой были построены детализированные карты распределения элементов, показанные на рисунке 3.14

На рисунке 3.13 приведены карты распределения элементов для области, соответствующей всей области на рисунке 3.12.

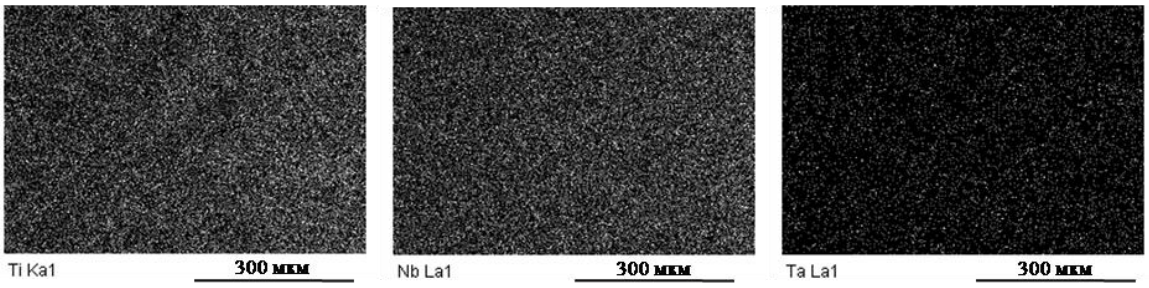


Рисунок 3.13 - Карты распределения основных компонентов сплава Ti-22Nb-6Ta №2.

Как видно из рисунка 3.13 построенные карты распределения элементов не отобразили разность концентрации между дендритами и матрицей. Показательность карты распределения элементов зависит от различий в химическом составе попавших на карту областей поверхности, структуры материала, а также от количества набранных импульсов (времени набора сигнала). При построении данных карт было набрано около 15000

импульсов, что достаточно для выявления существенной разницы в химическом составе между составляющими карту областями. При сравнении рисунков 3.12 и 3.13 видно отсутствие корреляции контраста на картах распределения элементов с контрастом на РЭМ-изображении, что указывает на малое различие в химическом составе дендритов и матрицы. С целью проверки данного предположения химический состав был измерен по всей площади изображения, а также на отдельных участках площадью порядка 5 мкм^2, отмеченных на рисунке 3.12 точками, соответствующие результаты приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Сравнение химического состава, полученного при анализе всей области, а также отдельных ее точек, ат. %.

Элемент	По всей обл.	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Номинальный
Ti	74,0	78,9	69,1	75,5	72
Nb	20,7	18,0	23,3	19,8	22
Ta	5,30	3,1	7,6	4,7	6

Как видно из таблицы 3.5, наибольшее абсолютное значение в разнице концентраций наблюдается для титана и составляет 10 ат. %. В то же время наибольшая относительная разница концентраций наблюдается для тантала и превышает 50 %. Эти данные потребовали построения более детализированных карт распределения элементов в дендритной области. Поэтому было выбрано большее увеличение (меньшая площадь анализа – 130 х 90 мкм^2, как показано на рисунке 3.12), а также увеличено время съемки (большее количество набранных импульсов – 40000). Полученные карты распределения представлены на рисунке 3.14.

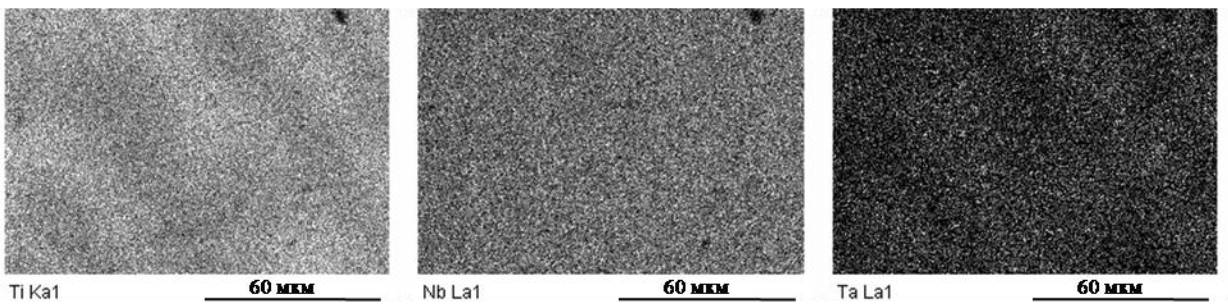


Рисунок 3.14 – Детализированные карты распределения элементов в дендритной области образца сплава Ti-22Nb-6Ta №2

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 удается выделить подобных областей, что связано с тем, что разница концентраций в дендритах и матрице для ниобия мала.

Усредненный химический состав области, представленной на рис. 3.14, хорошо совпадает с номинальным составом, несмотря на дендритную ликвацию (см. таблицу 3.6), при этом химический состав в точке может существенно отличаться от номинального, особенно по содержанию тантала.

Таблица 3.6 – 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

Следует отметить, что дендритная структура проявляется тем отчетливее, чем ближе рассматриваемая область находится к верхней части слитка. Данную особенность можно объяснить тем, что 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 можно наблюдать значительно более развитую дендритную структуру.

На рисунке 3.15 приведены электронные изображения, показывающие, что по мере приближения к нижней части слитка дендритная структура становится все менее развитой и более мелкой.

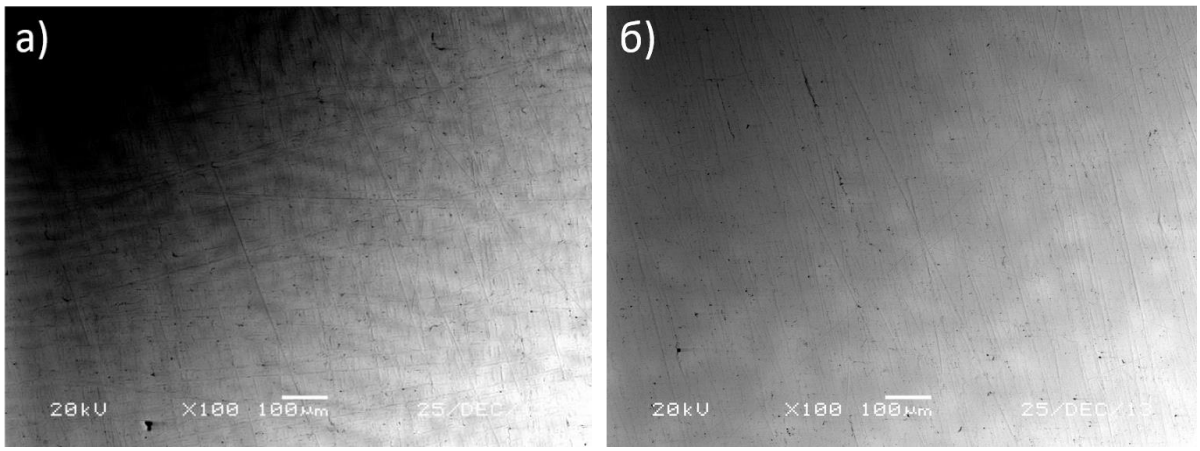


Рисунок 3.15 – Электронное изображение: средней (а) и нижней (б) частей образца сплава Ti-22Nb-6Ta №2

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

4 ПОИСК ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ, ДЕМОНСТРИРУЮЩИХ ПОВЫШЕННЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

4.1 Оценка кристаллографического ресурса обратимой деформации сверхупругих титановых сплавов с повышенным содержанием циркония

С целью поиска химического состава сплава, демонстрирующего наиболее совершенное сверхупругое поведение, были исследованы системы с высоким содержанием циркония: Ti-18Zr-14Nb, Ti-24Zr-12Nb, Ti-21Zr-13Nb ат. %.

Методом ВДП были получены слитки сплавов Ti-18Zr-14Nb №1, Ti-24Zr-12Nb №1, Ti-21Zr-13Nb №1.

Образцы всех сплавов прошли термомеханическую обработку, состоявшую в проведении холодной прокатки со степенью истинной деформации e равной 0,3 и последующем отжиге. Для проведения отжига был выбран ряд температур: 450, 600, 750, 900 °C. Время отжига составило 30 мин. По его истечении образцы прошли закалку в воде. В качестве образцов сравнения были выбраны образцы, обработка которых не включала в себя отжиг.

По итогам обработки поверхность всех образцов была подготовлена для измерения твердости методом Виккерса. Величина оптимальной нагрузки составила 3 кг.

В результате измерений были построены зависимости твердости от температуры последеформационного отжига для каждого образца, представленные на рисунке 4.1.

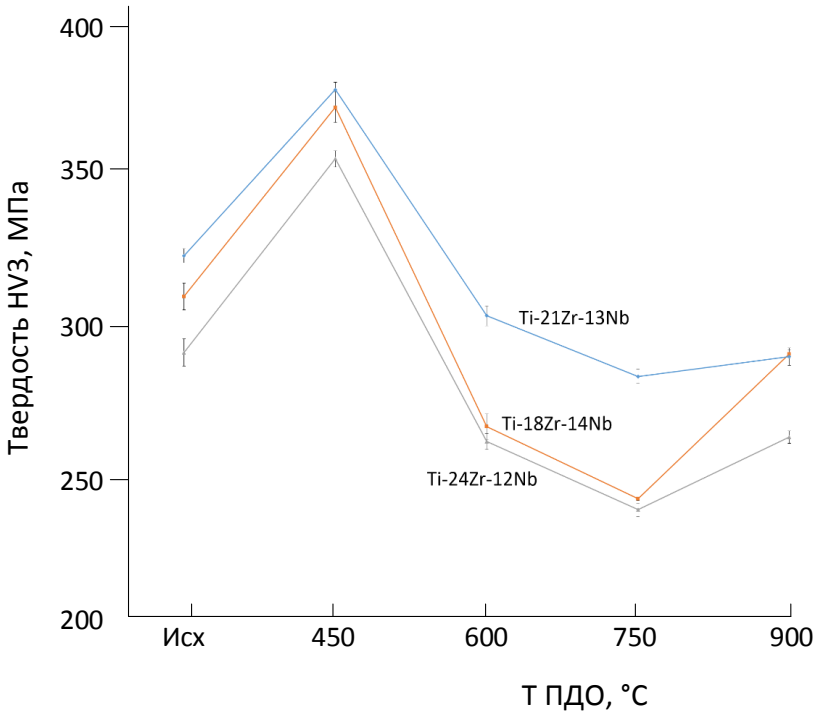


Рисунок 4.1 – Зависимость твердости от температуры последеформационного отжига, Ti-18Zr-14Nb №1, Ti-24Zr-12Nb №1, Ti-21Zr-13Nb №1

Первоначальный рост твердости в интервале до 450 °С связан с выделением упрочняющей ω-фазы. Последующий спад связан с растворением ω-фазы, процессами полигонизации и рекристаллизации. Характерный минимум в интервале температур 600-750 °С 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 №1, Ti-24Zr-12Nb №1.

В качестве термомеханической обработки была выбрана обработка, соответствующая минимуму твердости и состоящая в проведении: холодной прокатки со степенью истинной деформации *e* равной 0,3 и отжиге на воздухе при 600 °С в течение 30 мин с последующей закалкой в воде.

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 проведенных рентгенографических исследований показаны на рисунках 4.2 и 4.3.

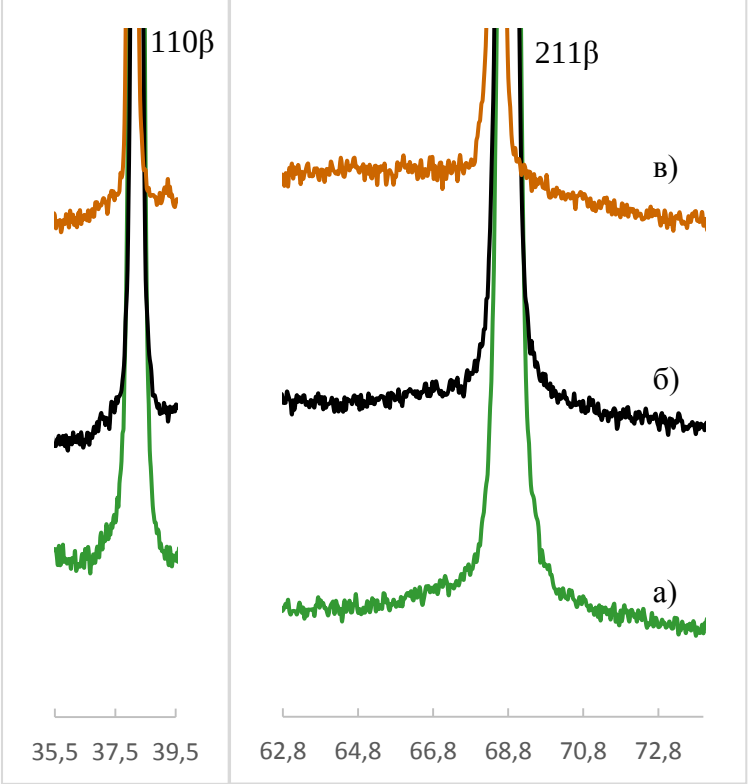


Рисунок 4.2 – Результаты проведенных рентгенографических исследований сплавов: а) Ti-18Zr-14Nb №1, б) Ti-21Zr-13Nb №1, в) Ti-24Zr-12Nb №1 при комнатной температуре

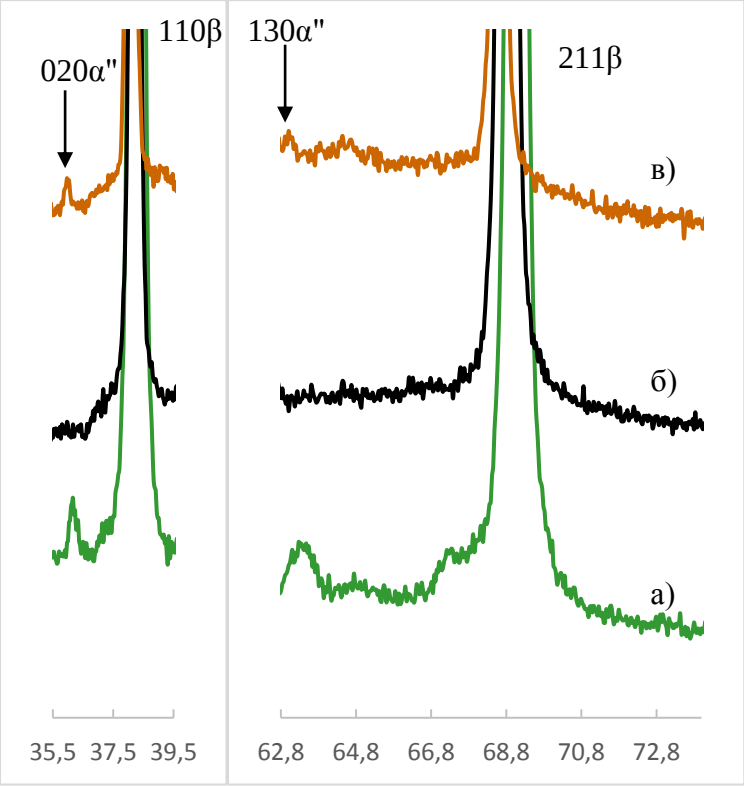


Рисунок 4.3 – Результаты проведенных рентгенографических исследований сплавов: а) Ti-18Zr-14Nb №1, б) Ti-21Zr-13Nb №1, в) Ti-24Zr-12Nb №1 при -160 °C

Результаты рентгенографических исследований показали, что проведенная ТМО приводит к стабилизации высокотемпературной β-фазы при комнатной температуре. При этом в результате глубокого охлаждения образуется мартенситная α”-фаза в случае всех сплавов, кроме Ti-21Zr-13Nb №1, 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 №1, Ti-24Zr-12Nb №1 в приближении модели монокристалла, для которых эта величина составила 5,7±0,2%.

4.2 Исследование механического поведения сплавов с повышенным содержанием циркония

Схема проведения циклических механических испытаний «растяжение-нагрузка» выбрана таким образом, чтобы предоставить наиболее полную информацию о сверхупругом поведении сплава. Исходная деформация составила 1%, увеличение степени деформации в каждом цикле составило 0,5%. Полученные результаты приведены на рисунке 4.4.

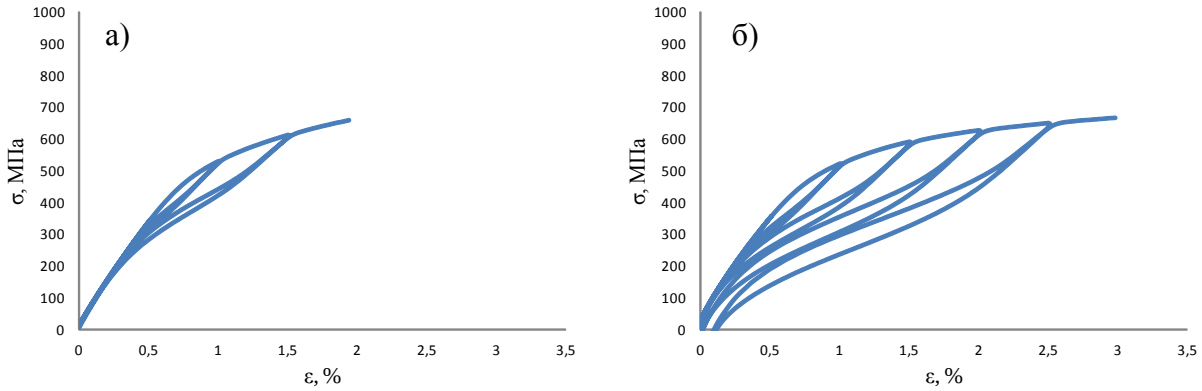


Рисунок 4.4 – Результаты механических испытаний сплавов: а) Ti-18Zr-14Nb №1, б) Ti-24Zr-12Nb №1 после ТМО

Из приведенных результатов видно, что в ходе первых циклов оба сплава демонстрируют сверхупругое поведение близкое к совершенному, характеризуемое малой величиной остаточной деформации в каждом из циклов. Однако само количество циклов до разрушения оказалось невелико, ввиду чего отсутствует возможность достоверно оценить наибольшую обратимую деформацию материала.

Хрупкий характер разрушения заставил предположить, что разрушение связано с повышенным содержанием примесей в сплавах, являющимся критичным для проведения такого рода испытаний. С целью проверки данного предположения был проведен анализ содержания основных примесей в образцах сплавов Ti-18Zr-14Nb №1 и Ti-24Zr-12Nb №1. Результаты анализа сведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Содержание примесей в сплавах Ti-18Zr-14Nb№1 и Ti-24Zr-12Nb№1

Сплав	O, масс. %	N, масс. %	C, масс. %	H, масс. %
Ti-18Zr-14Nb №1	0,09	0,11	0,005	0,011
Ti-24Zr-12Nb №1	0,085	0,067	0,0055	0,012

Согласно таблице в сплавах содержится повышенное содержание примесей, в особенности азота и водорода, что негативно сказалось на механических свойствах материала.

Повторно сплавы Ti-18Zr-14Nb и Ti-24Zr-12Nb были получены методом вакуумно-дугового переплава с нерасходуемым вольфрамовым электродом с проведением предварительного переплава геттера для снижения содержания газовых примесей в атмосфере рабочей камеры. Так были получены слитки Ti-18Zr-14Nb №2 и Ti-24Zr-12Nb №2. Как показано в таблице 4.2, содержание примесей в сплавах было снижен в 2-3 раза.

Таблица 4.2 – Содержание примесей в сплавах Ti-18Zr-14Nb№2 и Ti-24Zr-12Nb №2

Сплав	O, масс. %	N, масс. %	C, масс. %	H, масс. %
Ti-18Zr-14Nb №2	0,030	0,034	0,012	0,0037
Ti-24Zr-12Nb №2	0,036	0,030	0,016	0,0060

В качестве ТМО были выбраны режимы: холодная прокатка со степенью истинной деформации *e* равной 0,3, отжиг на воздухе при температурах 600, 700 °С в течение 30 мин, с закалкой в воде. Результаты повторных механических испытаний, проведенных на образцах Ti-18Zr-14Nb №2 и Ti-24Zr-12Nb №2 по аналогичной схеме, приведены на рисунке 4.5.

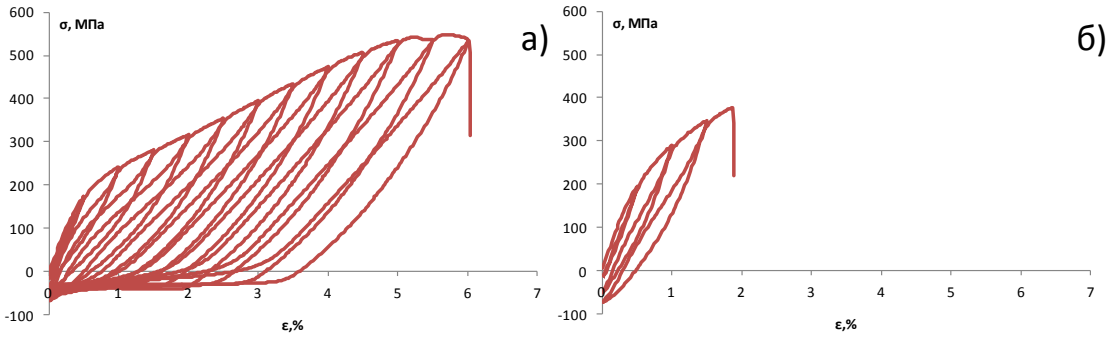


Рисунок 4.5 - Результаты механических испытаний сплавов (а) Ti-18Zr-14Nb №2 и (б) Ti-24Zr-12Nb №2 после ТМО, плавка с геттером

Проведенные механические испытания показали, что в сплавах наблюдается существенная остаточная деформация величиной около 3% при деформации материала на 5-6%. При этом в ходе последующего нагрева образца продолжается процесс восстановления его исходной формы. Это указывает на то, что в сплавах реализуется одновременно два эффекта – памяти формы и сверхупругости. Можно предположить, что разница в характере сверхупругого поведения образцов Ti-18Zr-14Nb №1, Ti-24Zr-12Nb №1 и Ti-18Zr-14Nb №2, Ti-24Zr-12Nb №2 связано с меньшим содержанием примесей в последних. В частности, помимо охрупчивания, кислород ведет к понижению температуры прямого мартенситного превращения таким образом, что при нагружении и разгружении образца при комнатной температуре реализуется только свойство сверхупругости. Напротив, меньше количество примесей привело, по всей видимости, к более высокому положению мартенситной точки, в связи с чем полное восстановление формы возможно при задействовании свойства сверхупругости, зависящем от прикладываемой нагрузки, и эффекта памяти формы, на который оказывает влияние изменение температуры образца. Также отмечено, что сплав Ti-18Zr-14Nb №2 оказался способен накопить гораздо большую деформацию до разрушения по сравнению со сплавом Ti-24Zr-12Nb №2.

С целью установления влияния атмосферы отжига на функциональные свойства материала образцы сплавов Ti-18Zr-14Nb №2 и Ti-24Zr-12Nb №2 были разделены на две группы: часть образцов прошла ТМО по оптимальной схеме на воздухе Ti-18Zr-14Nb №2 (отжиг на воздухе), Ti-24Zr-12Nb №2 (отжиг на воздухе), а часть – в защитной атмосфере аргона Ti-18Zr-14Nb №2 (отжиг в аргоне), Ti-24Zr-12Nb №2 (отжиг в аргоне). Полученные таким образом образцы прошли механические испытания по схеме, направленной на исследование усталостной долговечности сплавов: нагрузка до деформации равно 2%, разгрузка до нулевых значений напряжения. Соответствующие диаграммы – деформация-напряжение при ведены на рисунке 4.6.

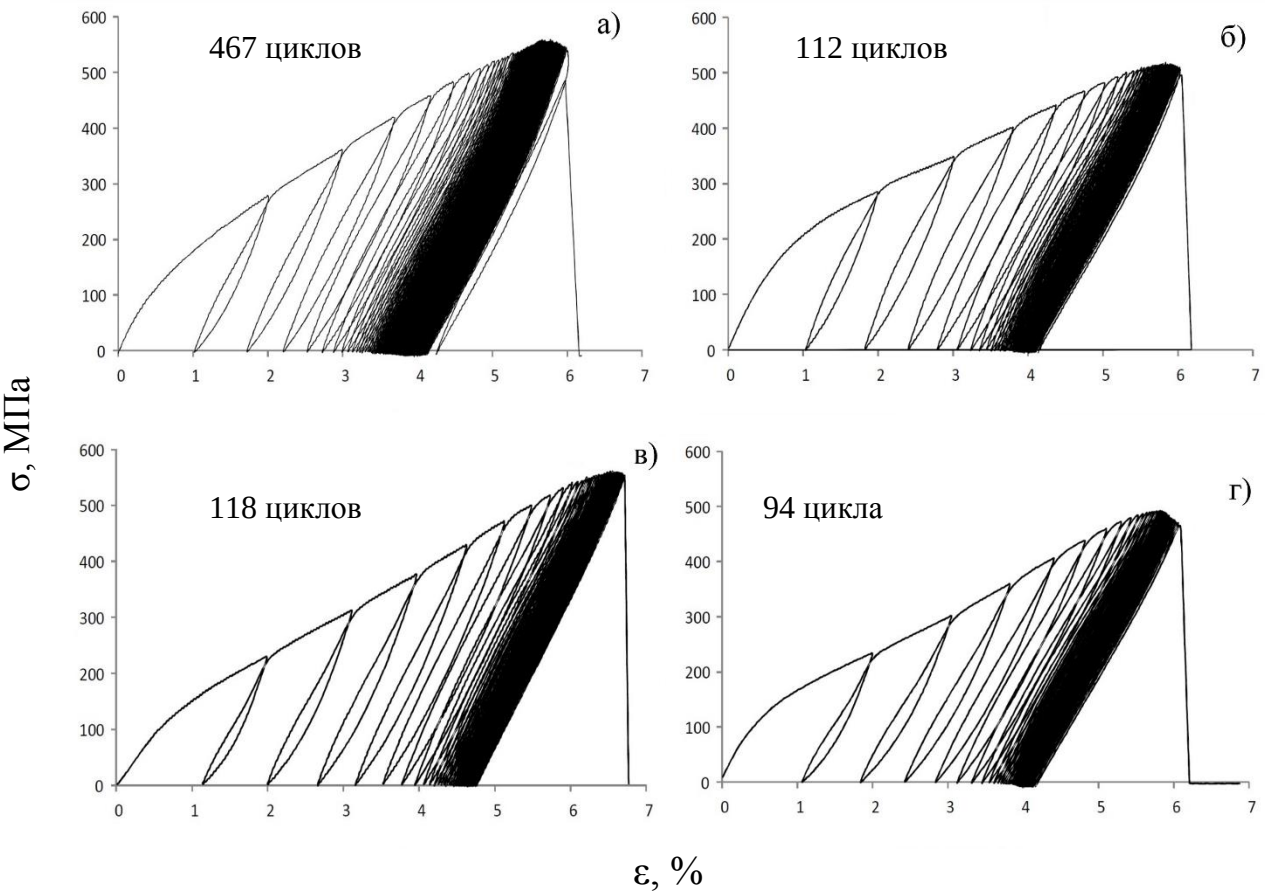


Рисунок 4.6 – Результаты механических испытаний образцов: а) Ti-18Zr-14Nb №2 отжиг в аргоне, б) Ti-18Zr-14Nb №2 отжиг на воздухе, в) Ti-24Zr-12Nb №2 отжиг в аргоне, г) Ti-24Zr-12Nb №2 отжиг на воздухе

Как видно из приведенных диаграмм сплав Ti-18Zr-14Nb №2 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 долговечной усталости сплавов, выраженному в практически пятикратном росте числа циклов до разрушения образца сплава Ti-18Zr-14Nb №2.

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

Сплав Ti-18Zr-14Nb показал себя как новый перспективный материал способный демонстрировать значительно большую величину возвращаемой деформации, чем исследованные ранее безникелевые сплавы медицинского назначения. В этой связи композиция Ti-18Zr-14Nb была использован в качестве основы для работы по оптимизации химического состава и поиска других композиций, обладающих более совершенными функциональными свойствами, где в качестве четвертого элемента предложено использовать тантал.

Для подбора наиболее оптимального режима выплавки сплава Ti-18Zr-14Nb было проведено систематическое исследование, состоящее в анализе содержания примесей и достигнутой степени однородности сплава Ti-18Zr-14Nb в ходе каждого из ВДП с нерасходуемым вольфрамовым электродом и предварительным переплавом геттера, с целью определения оптимального количества переплавов, обеспечивающих минимальное содержание примесей при достаточной степени однородности распределения компонентов сплава в слитке.

С целью решения поставленной задачи было выплавлено 5 слитков сплава Ti-18Zr-14Nb, причем первый слиток «Ti-Zr-Nb №1» был получен в ходе одного переплава, второй слиток «Ti-Zr-Nb №2» - в ходе двух переплавов и т.д. Для дальнейшего исследования из каждого из полученных слитков было подготовлено по два образца. Поверхность каждого из подготовленных образов была зачищена на наждачной бумаге зернистостью от 320 до 2500. Все образцы прошли ультразвуковую чистку в ацетоне. Половина подготовленных образцов была исследована методом высокотемпературной газовой экстракции с целью установления содержания примесей O, N, C, H. Другая половина образцов была исследована на сканирующем электронном микроскопе методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с целью установления однородности распределения компонентов сплава по образцу. Масса каждого из слитков составляла около 40 г.

Результаты анализа содержания примесей приведены в таблице 4.2.

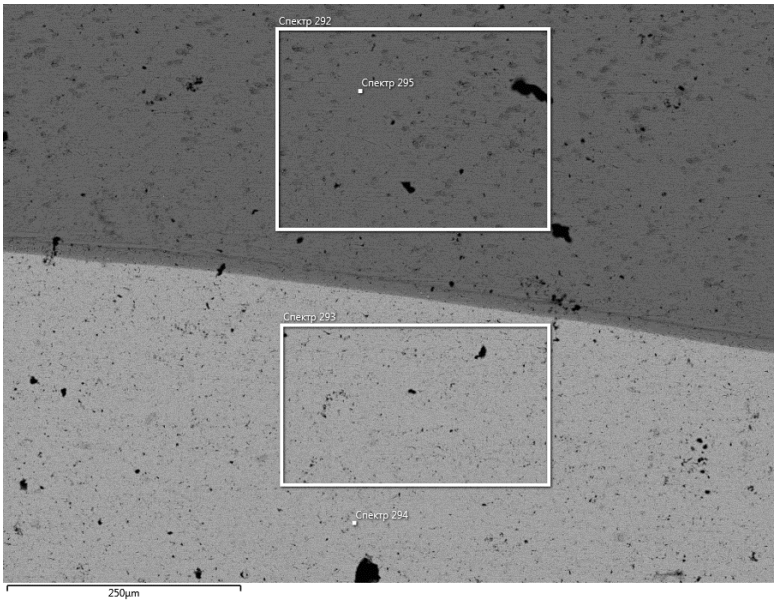
Таблица 4.2 – результаты анализа на содержание примесей O, N, C, H

Образец	Кол-во перепл.	O, масс. %	C, масс. %	N, масс. %	H, масс. %

Ti-Zr-Nb №1	1	0,04±0,01	0,01±0,01	0,0007±0,0005	0,010±0,005
Ti-Zr-Nb №2	2	0,03±0,01	0,01±0,01	0,0015±0,0005	0,0080±0,005
Ti-Zr-Nb №3	3	0,05±0,01	0,04±0,01	0,0013±0,0005	0,0080±0,005
Ti-Zr-Nb №4	4	0,05±0,01	0,05±0,01	0,0007±0,0005	0,010±0,005
Ti-Zr-Nb №5	5	0,06±0,01	0,04±0,01	0,0008±0,0005	0,010±0,005

Как видно из полученных данных точности метода не хватает для того, чтобы оценить влияние каждого из добавочных переплавов на содержание N и H. В то же время видно, что содержание O и C плавно возрастает с каждым последующим переплавом, причем O возрастает на ~0,015 масс. %, а C на 0,010 масс. %.

Соответствующие результаты МРСА приведены на рисунках 4.7-4.11.



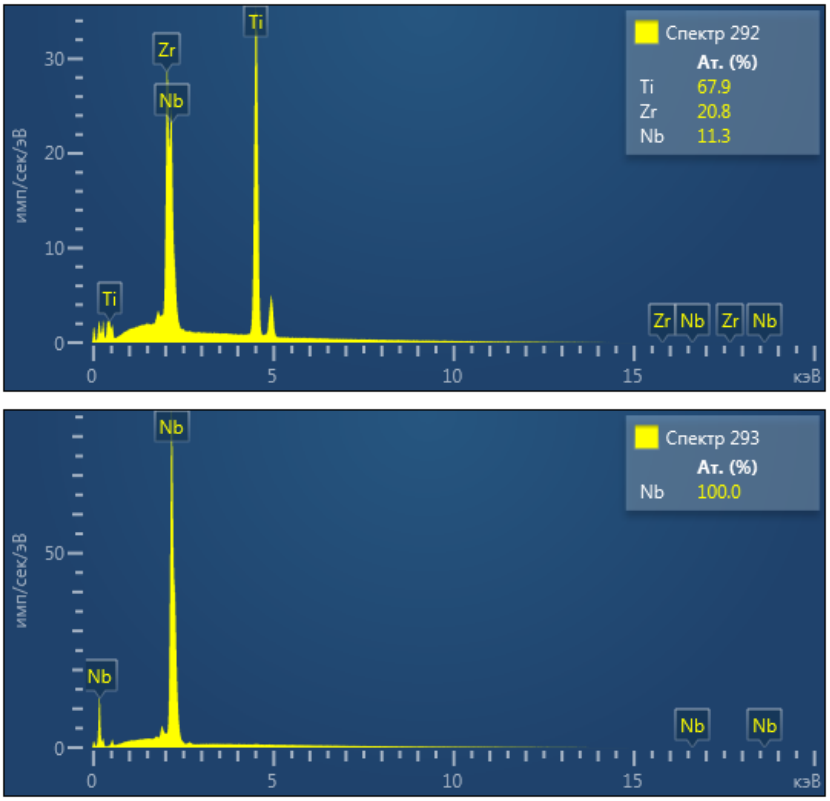


Рисунок 4.7 – Электронное изображение поверхности образца сплава Ti-Zr-Nb №1 (рамками выделены области анализа) и соответствующие суммарные спектры

Как видно из рисунка 4.7 после первого переплава в слитке содержится существенное количество непроплавов. Непроплав сохраняется также и после второго переплава, (рисунок 4.8).

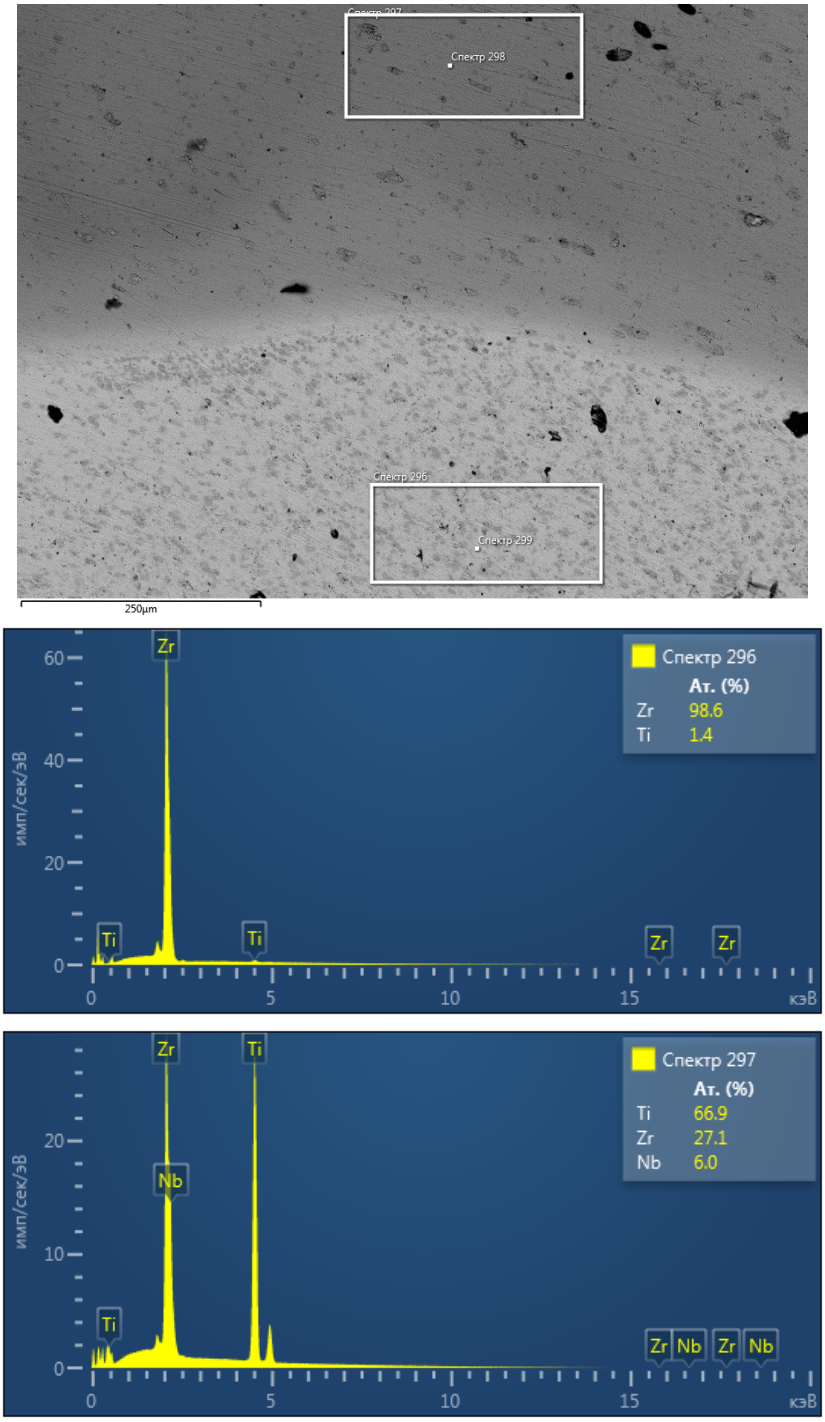


Рисунок 4.8 - Электронное изображение поверхности образца сплава Ti-Zr-Nb №2 (рамками выделены области анализа) и соответствующие суммарные спектры

После третьего переплава непроплав все еще наблюдается, однако по мере роста количества переплавов можно отметить рост содержания других компонентов сплава в области с непроплавом, (рисунок 4.9).

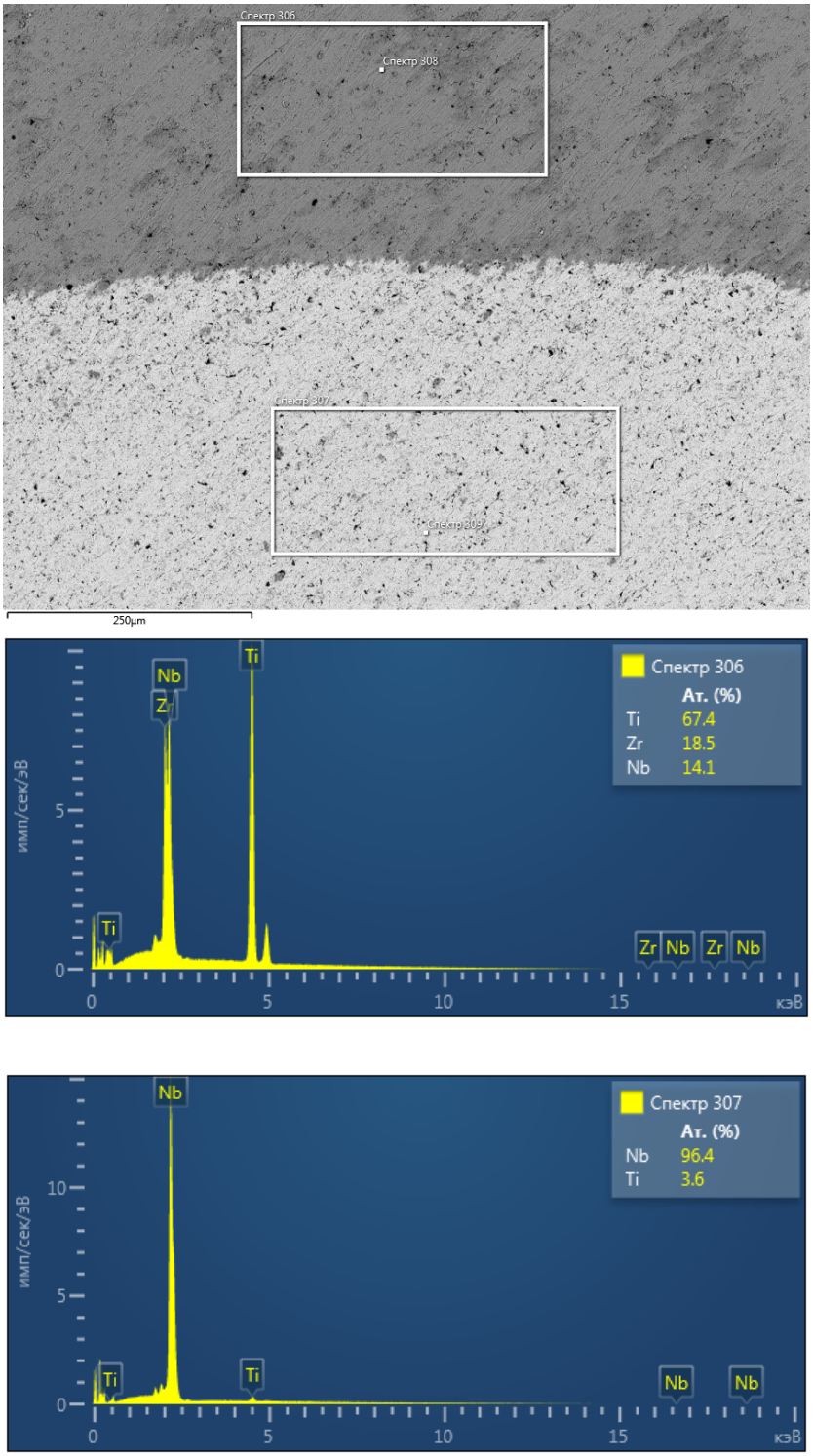
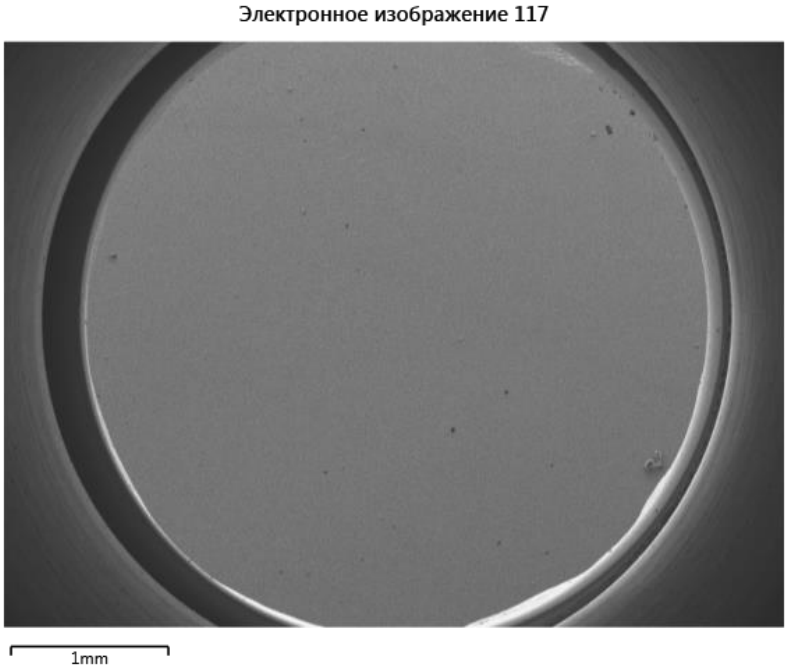


Рисунок 4.9 - Электронное изображение поверхности образца сплава Ti-Zr-Nb №3 (рамками выделены области анализа) и соответствующие суммарные спектры

Начиная с четвертого образца найти области непроплавов не представляется возможным, о чем свидетельствуют карты распределения элементов, полученные с достаточно большой площади поверхности, рис. 4.10, 4.11.



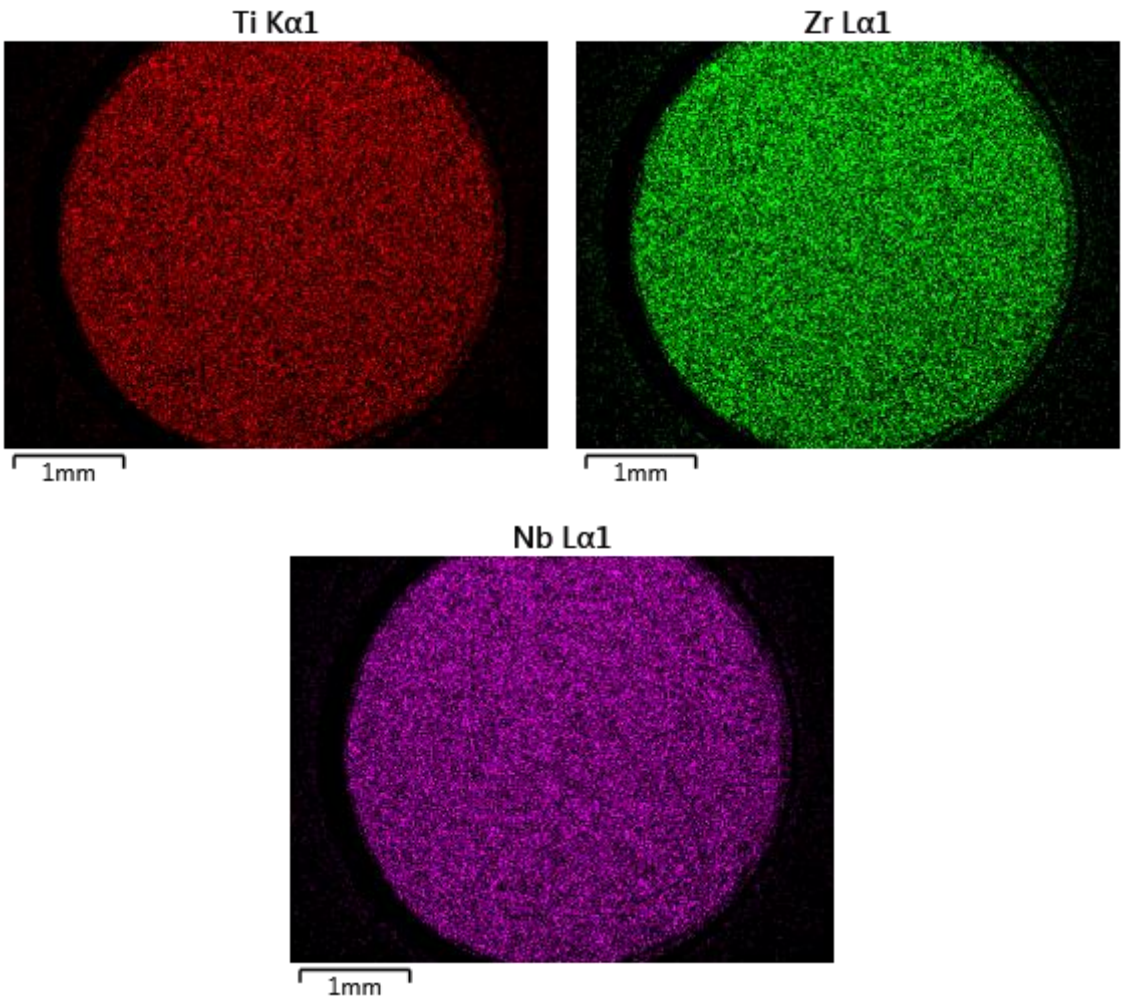


Рис. 4.10 - Электронное изображение поверхности образца сплава Ti-Zr-Nb №4 (рамками выделены области анализа) и соответствующие суммарные спектры

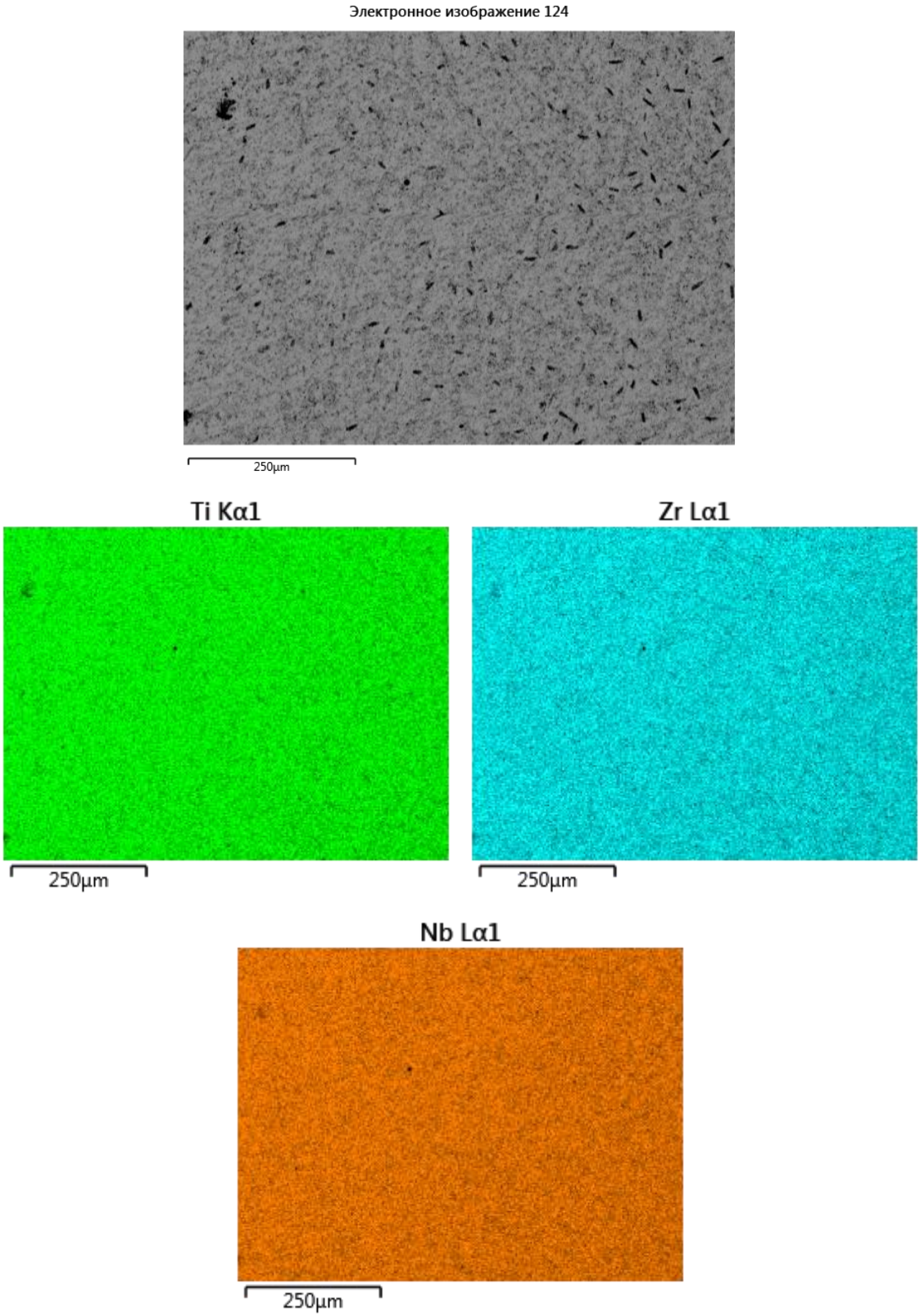


Рис. 4.11 - Электронное изображение поверхности образца сплава Ti-Zr-Nb №5 (рамками выделены области анализа) и соответствующие суммарные спектры

Таким образом было показано, что для получения слитков с требуемой степенью однородности и минимальным содержанием примесей выбранным методом требуется проведение не менее пяти последовательных переплавов.

5 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХУПУРГИХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦИРКОНИЯ

5.1 Определение оптимальной температуры отжига сплавов Ti-Nb-Zr-Ta

Как было показано в главе 4 сплав Ti-18Zr-14Nb демонстрирует сверхупругое поведение в области комнатной температуры, что делает его перспективным материалом применительно к медицинским целям. Повышенное содержание циоркния в сплаве оказало благотворное влияние на его ресурс обратимой деформации, в то же время цирконий недостаточно успешно справляется с решением другой важной задачи, а именно – с подавлением выделения охрупчивающей ω-фазы. Для решения данной задачи была проведена частичная замена ниобия в сплаве Ti-18Zr-14Nb на тантал, эффективно подавляющий выделение ω-фазы. Таким образом для дальнейшего исследования методом вакуумно-дугового переплава с нерасходуемым вольфрамовым электродом был получен ряд сплавов: Ti-18Zr-14Nb №3, Ti-18Zr-14Nb-1Ta №1, Ti-18Zr-13Nb-2Ta №1, Ti-18Zr-13Nb-1Ta №1, Ti-18Zr-12Nb-2Ta №1, Ti-18Zr-11Nb-3Ta №1, Ti-22Nb-6Zr №3 (Ti-22Nb-6Zr был выбран в качестве сплава сравнения).

Перед получением сплавов была проведена оценка их температур плавления [116]. В таблице 5.1 приведены результаты оценки.

Таблица 5.1 результаты оценки температур плавления новых сплавов

Сплав	Температура плавления, °C
Ti-18Zr-14Nb	1728 ± 50
Ti-18Zr-14Nb-1Ta	1741 ± 50
Ti-18Zr-13Nb-2Ta	1755 ± 50
Ti-18Zr-13Nb-1Ta	1741 ± 50

Ti-18Zr-12Nb-2Ta	1755 ± 50
Ti-18Zr-11Nb-3Ta	1768 ± 50

Как можно видеть из таблицы 5.1 технологичность сплава Ti-18Zr-11Nb-3Ta несколько ниже, чем у сплава Ti-18Zr-14Nb. Тем не менее в пределах погрешности температуры плавления всех сплавов совпадают, что позволяет использовать режим выплавки подобранный для Ti-18Zr-14Nb в главе 4 также и для остальных новых материалов.

Было предположено, что оптимальная температура последеформационного отжига будет равна таковой для сплава Ti-18Zr-14Nb. С целью подтверждения данного предположения были построены зависимости величины твердости от температуры отжига образцов Ti-18Zr-14Nb-1Ta №1, Ti-18Zr-13Nb-2Ta №1, Ti-18Zr-13Nb-1Ta №1, Ti-18Zr-12Nb-2Ta №1, Ti-18Zr-11Nb-3Ta №1, подвергнутых ТМО по следующей схеме: холодная прокатка со степенью истинной деформации e=0,3, отжиг на воздухе при температурах: 400, 500, 600, 700, 800, 900 °С, в течение 30 мин, с последующей закалкой в воде. Зависимости величины твердости от температуры последеформационного отжига приведены на рисунке 5.1.

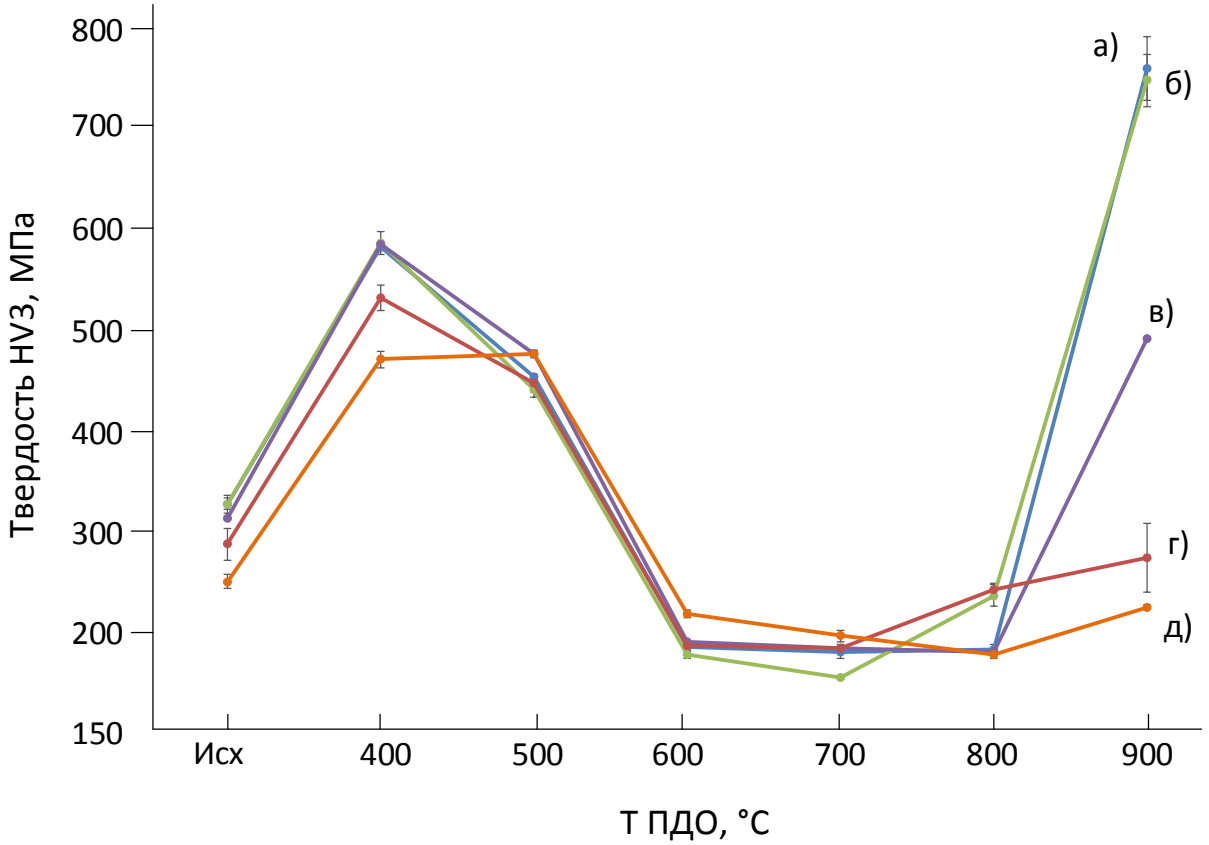


Рисунок 5.1 – Зависимость твердости от температуры последеформационного отжига образцов сплавов: а) Ti-18Zr-13Nb-1Ta №1, б) Ti-18Zr-14Nb-1Ta №1, в) Ti-18Zr-12Nb-2Ta №1, г) Ti-18Zr-13Nb-2Ta №1, д) Ti-18Zr-11Nb-3Ta №1

Полученные результаты подтвердили, что оптимальная температура ПДО новых сплавов составляет 600 °С.

5.2 Комплексные рентгеноструктурные исследования сверхупругих титановых сплавов с повышенным содержанием циркония

С целью исследования влияния химического состава на фазовый (β, α” и атермической ω_{ath} фаз), а также с целью оценки кристаллографического ресурса обратимой деформации новых сплавов были проведены комплексные рентгенографические исследования. Перед съемкой все образцы Ti-18Zr-14Nb №3 (18-14), Ti-18Zr-14Nb-1Ta №1 (18-14-1), Ti-18Zr-13Nb-2Ta №1 (18-13-2), Ti-18Zr-13Nb-1Ta №1 (18-13-1), Ti-18Zr-12Nb-2Ta №1 (18-12-2), Ti-18Zr-11Nb-3Ta №1 (18-11-3), Ti-22Nb-6Zr №3 (22-6) прошли ТМО по

схеме: e=0,3, 600 °C, 30 мин с последующей закалкой в воде (в скобках указаны сокращенные обозначения сплавов). Отжиг проходил в атмосфере аргона. Для сплава Ti-18Zr-14Nb, на основе которого были получены четырехкомпонентные сплавы, была выбрана дополнительная схема ТМО, состоящая в холодной прокатке с e=0,3 и отжиге при 700 °C, 30 мин с последующей закалкой в воде.

Основные съемки образцов проходили 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 α”-фазы при комнатной температуре.

С целью изучения влияния легирующих элементов на подавление изотермической ω_{iso}-фазы образцы сплавов были подвергнуты длительному старению (10 ч.) при температуре наиболее интенсивного выделения ω-фазы – 300 °C. Съемка таких образцов проходила только при комнатной температуре.

На рисунке 5.2 приведены наиболее показательные фрагменты рентгенограмм сплавов, полученных в ключевых условиях.

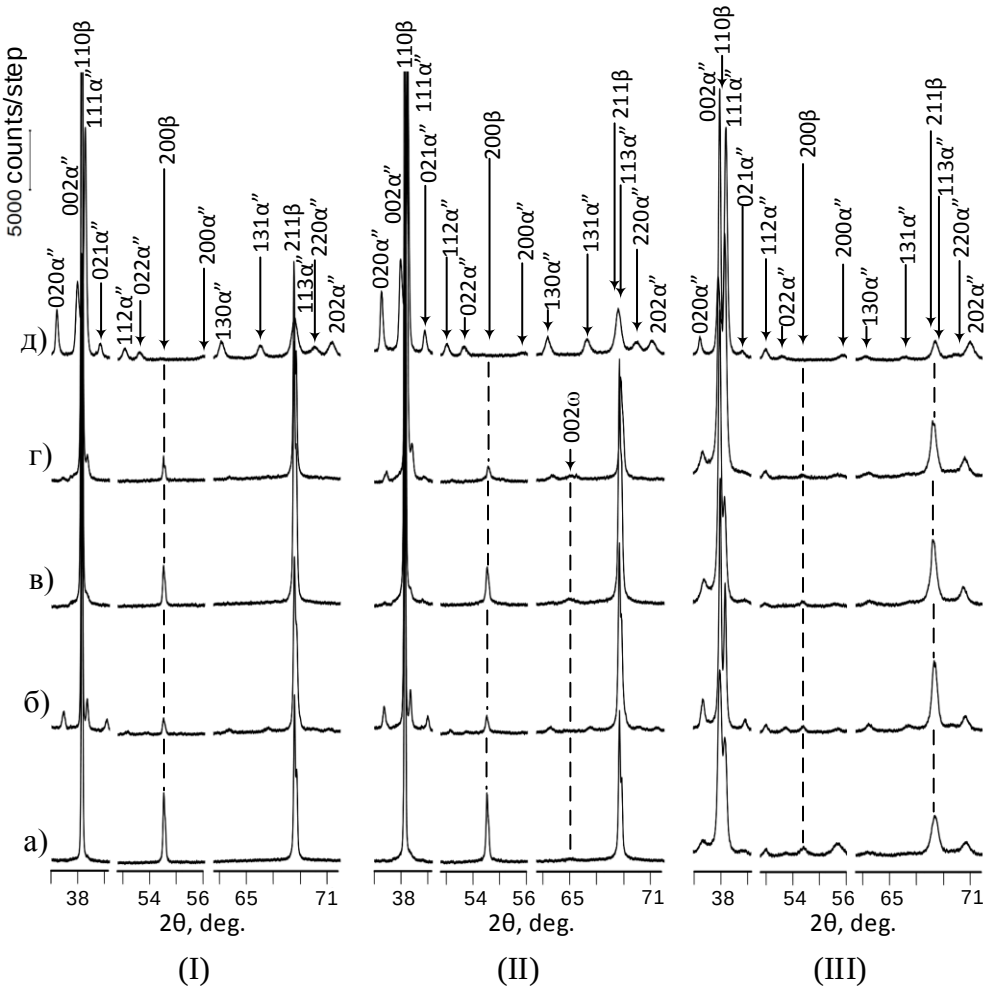


Рисунок 5.2 – Рентгенограммы сплавов с повышенным содержанием циркония, а также сплава сравнения, полученные при различных условиях: (I) при комнатной температуре после ПДО; (II) при -160°С после охлаждения от комнатной температуры; (III) при комнатной температуре после отогрева от -160°С и холодной прокатки с величиной остаточной деформации 5-7%: а) 18-14, б) 18-14, в) 18-14-1, г) 18-13-1, д) 18-11-3; а), в)-д) – ПДО 600°С, 30 мин, б) – ПДО 700°С, 30 мин.

Как можно видеть в исследованных сплавах после ПДО преобладает исходная *β*-фаза, за исключением сплава 18-11-3 (см. рис. 5.2 (I)), в котором основной является

мартенситная α”-фаза. При этом сплав 22-6 не содержит α”-фазы вовсе, в то время как некоторое количество данной фазы содержится в сплавах 18-14, 18-14-1, 18-13-1, 18-13-2. Причем ее количество заметно выше в сплаве 18-14 после ПДО (700°С, 30 мин.).

На основе полученных рентгенограмм была проведена оценка особенностей кристаллической решетки α”-фазы в зависимости от химического состава сплава, температуры съемки, температуры мартенситного превращения, условий мартенситного превращения (началось ли мартенситное превращения в результате охлаждения или напряжений, вызванных деформацией), структуры и субструктуры исходной β-фазы.

Сравнение рис. 5.2(I) и 5.2 (II) для образцов а), б), в) показывает, что мартенситное превращение в условиях глубокого охлаждения протекает довольно вяло у сплавов, чья температура прямого мартенситного превращения M_s лежит вблизи комнатной температуры, в то время как мартенситное превращение под напряжением протекает достаточно интенсивно. Та же закономерность характерна и для сплава сравнения.

Сравнивая рис. 5.2(II) и 5.2 (III) можно видеть, что атермическая ω-фаза образуется в условиях глубокого охлаждения, но не образуется при деформации образцов при комнатной температуре. В сплаве 18-11-3 атермическая ω-фаза не образуется ни при каких условиях.

Расчет параметров решеток исследованных фаз был проведен на основе угловых координат пиков β, α” и ω фаз. Максимальная деформация решетки при обратимом мартенситном β↔α” превращении, ε_{max}, представляющая собой кристаллографический ресурс обратимой деформации, была рассчитана по параметрам решеток α” и β фаз в приближении модели монокристалла. Методика расчета основана на методе наименьших квадратов. Помимо этого расчет был проведен напрямую по двум близким линиям $(020)_{\alpha”}$ и $(110)_{\beta}$, при этом было использовано следующее выражение:

$$\varepsilon_{max} = \frac{b_{\alpha"} - \sqrt{2}a_{\beta}}{\sqrt{2}a_{\beta}} \quad (5.1)$$

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

a_{β} – параметр решетки β-фазы

Результаты, полученные двумя методами совпали в пределах погрешности.

Параметры c, a, также их соотношение c/a атермической ω_{ath}-phase были рассчитаны напрямую из величины межплоскостных расстояний $\frac{d_{001}+d_{002}}{2}$, d_{111} и d_{112}.

В таблице 5.2 приведены параметры решеток исходной β и α”-фаз, ресурс обратимой деформации решетки исходной фазы при обратимом мартенситном превращении β↔α”, ε_{max} и значения критерия Фишера. На основе параметров решетки α”-фазы был посчитан ее объем $\omega_{\alpha''}=a \cdot b \cdot c$. Также на основе параметра решетки β-фазы a_β посчитан ее объем $\omega_\beta=2a_\beta^3$.

Согласно полученным результатам рентгенографического анализа концентрация ниобия в твердом растворе в большей степени влияет на стабилизацию исходной β-фазы, чем концентрация тантала. Доля α''-мартенсита существенно возрастает по мере снижения концентрации ниобия и роста концентрации тантала на ту же величину. Качественное отличие наблюдается на сплаве Ti-18Zr-11Nb-3Ta, содержащего значительно большее количество α''-фазы. Прочие новые сплавы содержат малое количество мартенсита, а сплав сравнения не содержит его вовсе (рис. 5.2(I) a-e). Плохо различимые пики мартенсита и тем более его полное отсутствие затрудняют оценку параметров решетки α''-фазы. Также при оценке кристаллографического ресурса обратимой деформации необходимо иметь ввиду температурную зависимость параметров решетки, привносящую систематическую ошибку в результаты расчета. В этой связи с целью получения наиболее адекватных результатов расчета были предприняты следующие шаги. Образцы сплавов после ТМО были деформированы на величину, превышающую их кристаллографический ресурс обратимой деформации, что позволило стабилизировать α''-мартенсит при комнатной температуре.

Согласно приведенным результатам рентгенографического анализа (рис. 5.2 (III)) дополнительная пластическая деформация сплавов с величиной остаточной деформации равной 5-7% привела к образованию значительного количества мартенситной фазы, стабилизированной при комнатной температуре, в новых сплавах и некоторого количества данной фазы в сплаве сравнения. Сравнение параметров решетки α''-фазы и величины обратимой деформации, рассчитанных для мартенсита охлаждения и мартенсита деформации, стабилизированного при комнатной температуре, показывает, что в пределах погрешности они не отличаются друг от друга (таблица 5.2 №1 и 3, 9 и 10, 12 и 13). Полученный таким образом результат позволяет проводить оценку величины ресурса обратимой деформации сплавов, не проводя рентгенографического исследования в условиях глубокого охлаждения. Вместо этого достаточно провести стабилизацию

мартенсита напряжения при комнатной температуре путем пластической деформации и последующую съемку.

По результатам, приведенным в таблице 5.2, можно выделить следующие закономерности влияния различных факторов на параметры решетки мартенсита.

Во-первых необходимо отметить, что максимальная величина деформации решетки исходной фазы при прямом мартенситном $\beta \rightarrow \alpha''$ превращении наблюдается вдоль направления <100>β исходной фазы и достигает 6% для сплава 18-11-3 и 5-5,5% для сплавов 18-14, 18-14-1, 18-13-2 и 18-13-1, что в два раза больше, чем для сплава сравнения 22-6 (см. таблица 1 №1-15 и 16). Во-вторых разница в параметрах решеток, рассчитанных по данным полученным при комнатной температуре и в условиях глубокого охлаждения, подтверждает наличие температурной зависимости ресурса обратимой деформации сплавов. Изменение параметров решетки мартенсита при глубоком охлаждение таково, что величина ресурса обратимой деформации ε_{max} при -160°С примерно на 0,5-1% больше, чем при комнатной температуре (см. таблица 1 № 2 и 1, 3; 4 и 5; 8 и 9, 10; 11 и 12, 13). Эта закономерность отражает тенденцию параметров решетки мартенсита стремиться к параметрам решетки исходной фазы по мере роста температуры.

Оценка ε_{max} в приближении модели монокристалла основана на превращении ОЦК решетки β-фазы в орторомбическую решетку α''-фазы. Орторомбическая решетка принадлежит к низкой категории сингонии, которой характерна низкая анизотропия физических свойств. В то время как ОЦК решетка принадлежит к высшей категории сингонии с низкой анизотропией физических свойств. По этой причине температурное расширение/сжатие оказывает неодинаковое воздействие на β и α'' фазы, так что максимальная деформация решетки увеличивается при охлаждении и уменьшается при нагреве. Также стоит отметить, что температура образования мартенсита деформации не оказывает влияния на величину ε_{max} при заданной температуре, что следует из равенства ε_{max} при комнатной температуре, измеренного для мартенсита, образовавшегося и стабилизированного как в условиях глубокого охлаждения, так и при комнатной температуре (см. таблица 5.2 № 6 и 7).

Повышение концентрации β-стабилизатора в титановых сплавах ведет к уменьшению ресурса обратимой деформации материала. Сравнение данных, приведенных в таблице 5.2 для сплавов 18-14 и 18-11-3 показывает, что ниобий в большей степени, чем

тантал снижает величину ε_{max}, которая у сплава 18-11-3 на 1% больше, чем у 18-14, при снижении концентрации ниобия и соответственном увеличении концентрации тантала на 3%.

Величины ε_{max} сплавов, мартенсит в которых был сформирован из рекристаллизованной (ПДО 700°С, 30 мин.) или полигонизованной (ПДО 600°С, 30 мин.) β-фазы не отличаются друг от друга в пределах ошибки (см. таблица 5.2 № 1-3 и 4-5).

Согласно рентгенограммам, полученным при -160°С глубокое охлаждение ведет к формированию атермической ω_{ath}-фазы, которая растворяется при отогреве до комнатной температуры, как это показано на рис. 5.3 (I), (II).

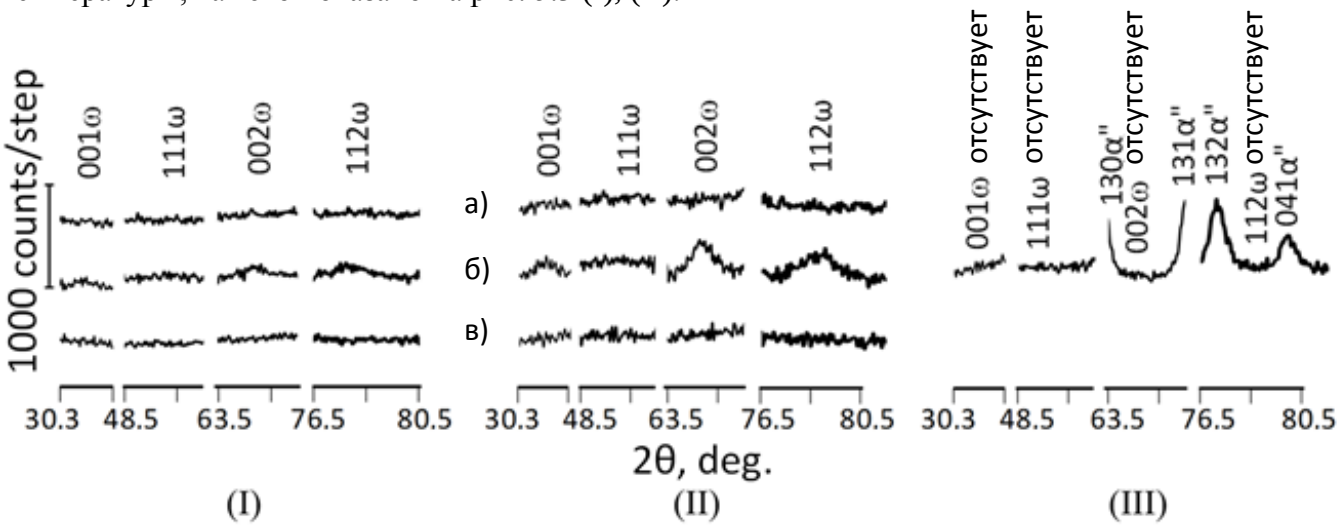


Рисунок 5.3 - Фрагменты рентгенограмм, демонстрирующих образование атермической ω_{ath}-фазы в условиях глубокого охлаждения и ее растворение при нагреве до комнатной температуры. (I) – 18-14, (II) – 18-14-1, (III) – 18-11-3

а) при комнатной температуре, б) при -160°С, в) при комнатной температуре после отогрева от -160°С.

Согласно рис. 5.3, на котором представлены фрагменты рентгенограмм, полученных при -160°С, повышение концентрации тантала ведет к снижению склонности сплавов к выделению атермической ω_{ath}-фазы, причем в сплаве 18-11-3 она не образуется вовсе.

Старение при 300°С (10 часов) приводит к образованию изотермической ω_{iso}-фазы (рис. 5.4)

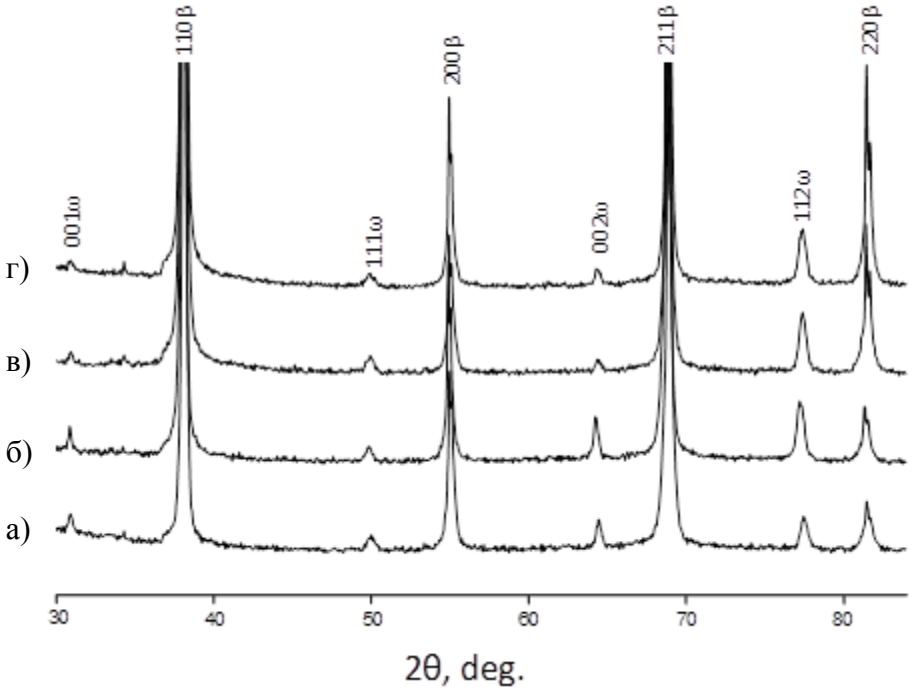


Рисунок 5.4 – Рентгенограммы образцов, подвергнутых старению при 300°С (10 часов). а) 18-14, б) 18-13-1, в) 18-12-2, г) 18-11-3.

Была построена зависимость отношения суммарной интегральной интенсивности ω_{iso} и β-фаз от концентрации тантала в различных сплавах (рис. 5.5).

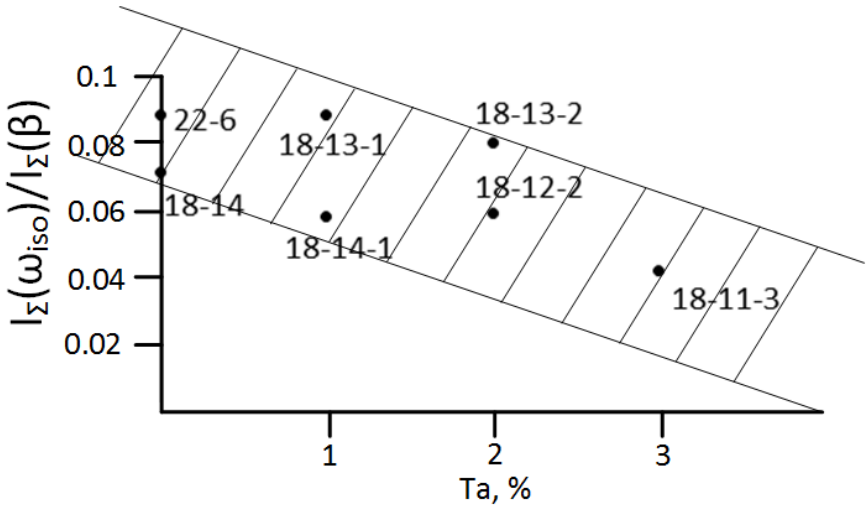


Рисунок - 5.5. Зависимость отношения относительной суммарной интенсивности ω_{iso}- и β -фаз Iσ(ω_{iso}) Iσ(β) соответственно от концентрации Та в сплавах

Из приведенной зависимости видно, что образование изотермической ω_{iso}-фазы заметно подавляется с ростом содержания в сплавах тантала. Таким образом добавки тантала приводят к подавлению образования ω-фазы как по изотермическому так и по атермическому механизму. Данный эффект может являться прямым следствием того, что тантал замедляет процессы диффузии в титановых сплавах, снижая подвижность атомов и препятствуя релаксации микронапряжений. Однако данное предположение неприменимо к вопросу образования атермической ω_{ath}, образующейся в условиях глубокого охлаждения, когда в целом диффузией можно пренебречь. Таким образом механизм влияния тантала на подавление атермической ω_{ath} требует дополнительного исследования.

Расчет параметров решетки гексагональной ω_{ath}- и ω_{iso} фаз подтвердил, что в пределах ошибки они обладают одинаковым характеристическим параметром c/a = 0.613 ±0.003 (рисунок 5.6).

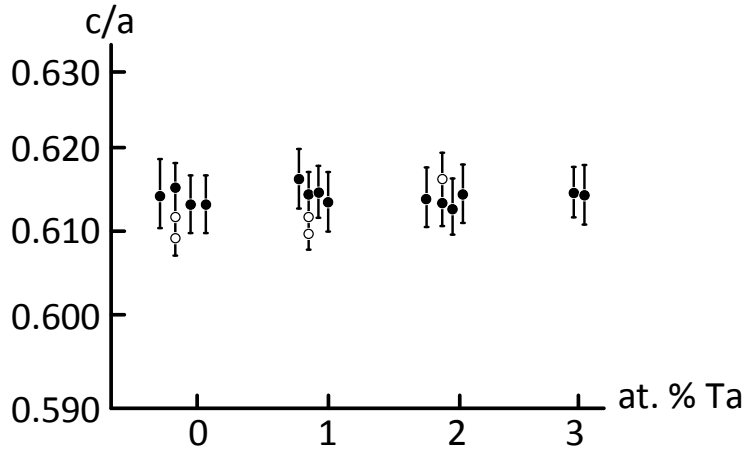


Рисунок 5.6 – Зависимость величины характеристического параметра c/a ω-фазы (ω_{iso} • and ω_{ath} ○) от содержания тантала в сплавах.

Полученные результаты подтверждают, что ω_{ath} и ω_{iso} представляют собой одну и ту же фазу, имеющую различную кинетику процессов релаксации.

На рисунке 5.7 приведены фрагменты рентгенограмм образцов после длительного старения.

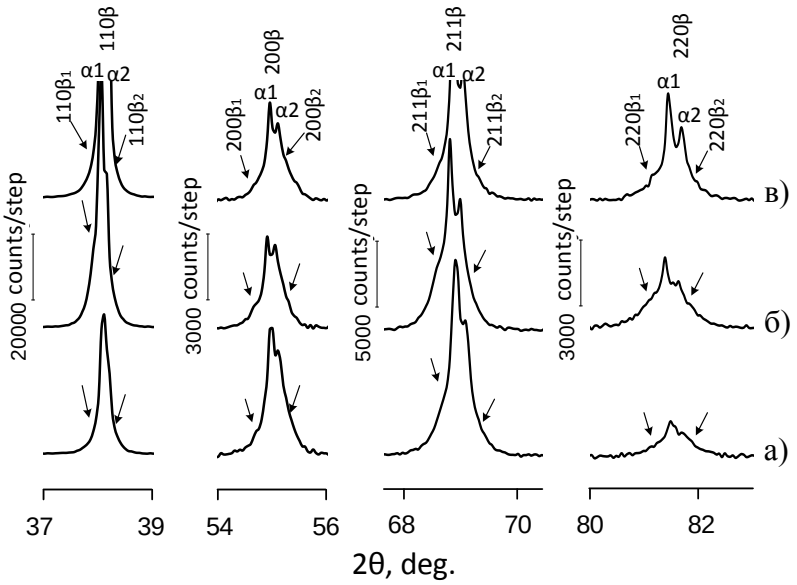


Рисунок 5.7 – Фрагменты рентгенограмм, демонстрирующие расслоение твердого раствора β-фазы после старения при 300°С в течение 10 часов.
а) 18-14, б) 18-13-2, в) 18-12-2.

Как видно из рисунка 5.7 профили линий *β*-фазы меняют свою форму после старения при 300°С (10 часов): у центрального дублета α_1-α_2 появляются два «плеча». Как правило плечи со стороны меньших углов являются более выраженными, чем со стороны больших углов. Данная зависимость указывает на частичное расслоение исходного твердого раствора на два раствора: с большими и меньшими параметрами решетки соответственно. Данное расслоение менее выражено в сплавах 18-11-3 и 22-6.

Таблица 5.2 Параметры решеток α"- и β-фаз, максимальная обратимая деформация решетки и критерии Фишера, рассчитанные из рентгенограмм, полученных в различных условиях.

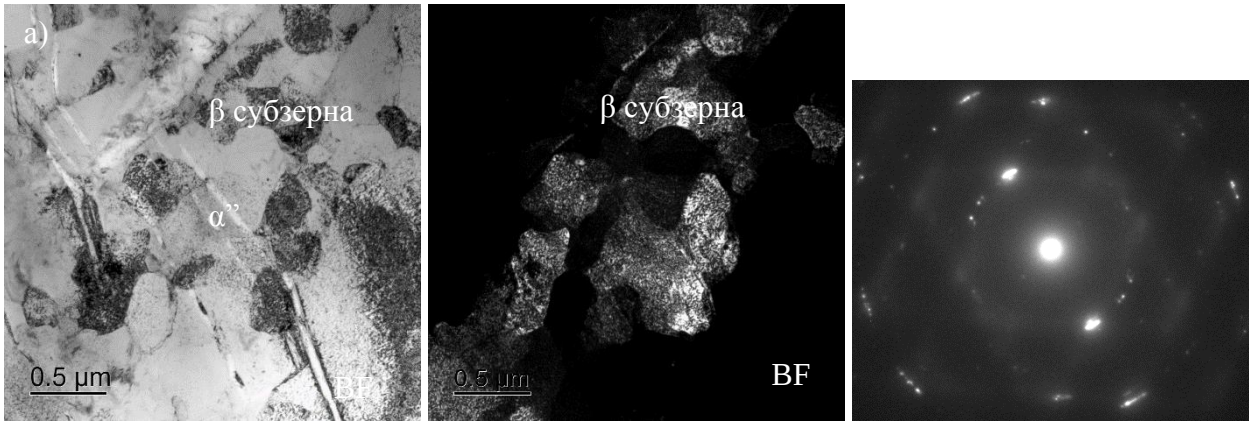
Сплав	№	ТМО	Т съемки, °C	Параметры решеток						ε_{max}, %		F
				$a_{\alpha''}$	$b_{\alpha''}$	$c_{\alpha''}$	$\omega_{\alpha''}$	a_{β}	$2\omega_{\beta}$	LSM	$020_{\alpha''}$-110_{β}	
18-14	1	700°C	RT	3.172 ±0.004	4.984 ±0.005	4.726 ±0.013	74.72 ±0.24	3.338 ±0.004	74.38 ±0.23	5.59 ±0.21	5.27 ±0.25	1.29
	2	700°C	-160	3.143 ±0.004	5.012 ±0.008	4.715 ±0.011	74.42 ±0.22	3.333 ±0.001	74.07 ±0.01	6.32 ±0.16	6.14 ±0.25	1.34
	3	700°C + CR at RT	RT	3.169 ±0.004	4.984 ±0.008	4.732 ±0.009	74.75 ±0.21	3.340 ±0.001	74.51 ±0.02	5.53 ±0.16	5.26 ±0.25	1.13
	4	600°C	-160	3.153 ±0.009	5.021 ±0.039	4.709 ±0.020	74.54 ±0.69	3.3356 ±0.006	74.23 ±0.02	6.43 ±0.83	6.47 ±0.25	37.28
	5	600°C + CR at RT	RT	3.169 ±0.005	4.990 ±0.011	4.737 ±0.012	74.93 ±0.27	3.341 ±0.001	74.59 ±0.05	5.61 ±0.24	5.06 ±0.25	3.33
	6	700°C + CR at RT	RT	3.161 ±0.005	4.993 ±0.020	4.734 ±0.015	74.71 ±0.40	3.335 ±0.003	74.18 ±0.14	5.87 ±0.24	5.37 ±0.25	4.59
	7	700°C + CR at -196°C	RT	3.176 ±0.009	4.971 ±0.006	4.741 ±0.024	74.85 ±0.45	3.338 ±0.006	74.38 ±0.23	5.31 ±0.23	5.10 ±0.25	0.01
18-13-1	8	600°C	-160	3.148 ±0.007	5.027 ±0.026	4.745 ±0.036	75.08 ±0.71	3.340 ±0.001	74.53± 0.05	6.41 ±0.54	6.04 ±0.25	16.93

	9	600°C	RT	3.163 ±0.005	4.999 ±0.008	4.744 ±0.012	75.00 ±0.25	3.344 ±0.001	74.83 ±0.01	5.67 ±0.18	5.66 ±0.25	0.87
	10	600°C + CR at RT		3.166 ±0.005	4.988 ±0.013	4.766 ±0.026	75.27 ±0.47	3.343 ±0.001	74.77 ±0.03	5.49 ±0.27	5.21 ±0.25	4.55
18-13-2	11	600°C	RT	3.146 ±0.015	5.009 ±0.009	4.735 ±0.021	74.61 ±0.51	3.339 ±0.001	74.47 ±0.01	6.07 ±0.20	5.90 ±0.25	4.11
	12	600°C	RT	3.185 ±0.016	4.972 ±0.007	4.757 ±0.009	75.32 ±0.41	3.346 ±0.001	74.91 ±0.02	5.07 ±0.14	5.07 ±0.25	1.25
	13	600°C + CR at RT		3.177 ±0.004	4.982 ±0.011	4.750 ±0.015	75.18 ±0.030	3.344 ±0.002	74.80 ±0.06	5.33 ±0.24	4.97 ±0.25	3.22
18-11-3	14	600°C	-160	3.131 ±0.008	5.044 ±0.010	4.753 ±0.015	75.06 ±0.33	3.343 ±0.004	74.69 ±0.15	6.89 ±0.24	6.86 ±0.25	4.4
	15	600°C	RT	3.150 ±0.006	5.015 ±0.007	4.744 ±0.009	74.96 ±0.22	3.344 ±0.003	74.79 ±0.13	6.04 ±0.19	6.16 ±0.25	1.51
22-6	16	600°C + CR at RT		3.209 ±0.003	4.816 ±0.013	4.662 ±0.013	72.06 ±0.28	3.300 ±0.001	71.87 ±0.03	3.20 ±0.27	3.2 ±0.5	2.37

Расчет максимальной деформации решетки ε_{max} при мартенситном превращении $\beta \rightarrow \alpha$" показал, что кристаллографический ресурс обратимой деформации для большинства новых сплавов достигает значений 5-5,5% при комнатной температуре, 6-6,5 при -160°С. Причем наибольшие значения демонстрирует сплав 18-11-3: 6% при комнатной температуре и 6,5-7% при -160°С, что связано с тем, что уменьшение концентрации ниобия ведет к увеличению ε_{max}. Для 22-6 эта величина составила 3% при комнатной температуре. Расчет ε_{max} проводили двумя методами – по параметрам решетки мартенсита и β-фазы, определенным методом наименьших квадратов, и по двум близким линиям мартенсита (020) и β-фазы (110) – дает (в пределах погрешности) одинаковые результаты.

5.3 Исследование структуры сплавов с повышенным содержанием циркония методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Исследование структуры и субструктуры исходной β-фазы было проведено на образцах сплавов 18-14 и 18-13-1, подвергнутых ПДО по следующим режимам: 600°С, 30 мин и 700°С, 30 мин. Соответствующие светлопольные и темнопольные изображения, а также дифракционные картины приведены на рисунке 5.8.



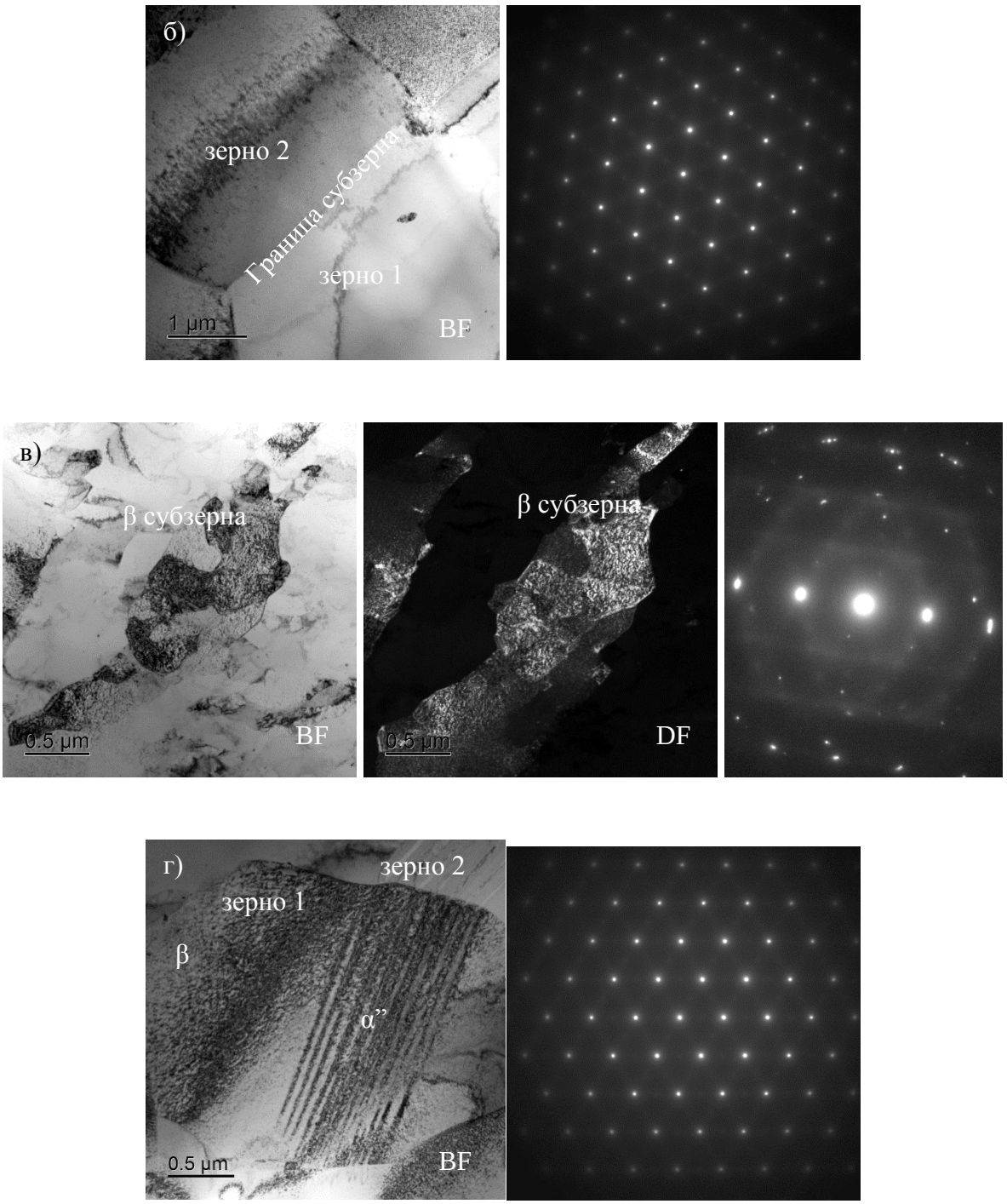


Рисунок 5.8 – Просвечивающая электронная микроскопия сплавов 18-14 после ПДО 600°С, 30 мин (а) и 700°С (б), 30 мин и 18-13-1 после ПДО 600°С, 30 мин (в) и 700°С мин (г)

Из рисунка 5.8 видно, что структура обоих сплавов после ПДО 600°С, 30 мин состоит из практически равноосных зерноподобных структурных элементов β-фазы и

отдельных кристаллов α”-мартенсита. Размер равноосных элементов находится в субмикронном диапазоне и составляет около 200-300 нм. Из приведенных темнопольных изображений видно, что наблюдаемые элементы структуры являются субзернами, окружёнными малоугловыми границами (т.е. субграницами). Данная субструктура была сформирована в результате процессов полигонизации высокодефектной структуры, возникшей в результате пластической деформации. Малоугловое азимутальное уширение и фрагментация рефлексов на дифракционных картинах также указывают на формирование полигонизованной субструктуры.

На рисунке 5.8 (б, г) представлена структура тех же сплавов, но после ПДО при 700°С, 30 мин. Данная структура состоит из рекристаллизованных зерен исходной β-фазы и отдельных кристаллов α”-мартенсита. Размер зерна составляет несколько мкм. Четкие рефлексы представленные на дифракционных картинах также указывают на сформировавшуюся рекристаллизованную структуру.

5.4 Исследование температурного интервала обратимого мартенситного превращения сверхупругих титановых сплавов с повышенным содержанием циркония

С целью исследования температурного интервала обратимого мартенситного превращения было проведено температурное сканирование образцов сплавов 18-14, 18-13-1, 22-6. Диаграммы напряжение-температура были получены в ходе отогрева образцов, находящихся под нагрузкой и деформированных на заданную величину, от -160°С до 250°С. При этом температуры начала и конца обратного мартенситного превращения A_s и A_f соответственно немного завышены, что связано с протеканием превращения под нагрузкой. Тем не менее данные могут быть использованы для сравнительного анализа.

На рисунке 5.9 приведена схема типичной диаграммы напряжение-температура.

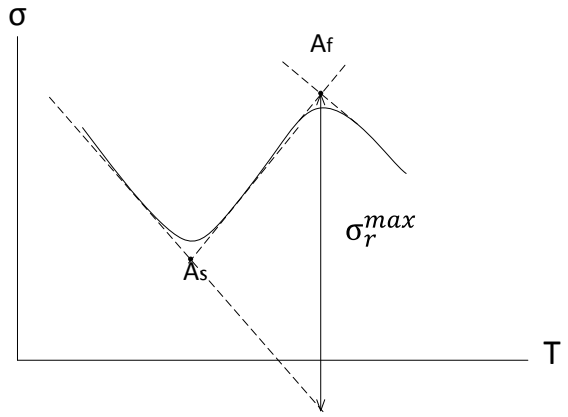


Рисунок 5.9 – Схематическое изображение диаграммы напряжение-деформация, где A_s – температура начала обратного мартенситного превращения, A_f – температура конца обратного мартенситного превращения, σ_r^{max} – максимальное генерируемое напряжение при обратном мартенситном превращении

В качестве величин наводимой деформации для сплава 18-14 были выбраны следующие значения: 2%, 3%, 4%, 5%.

Схема ТМО образцов: холодная прокатка со степенью истинной деформации *e*=0,3, отжиг на воздухе при температуре 600 °С, в течение 30 мин, с последующей закалкой в воде.

В результате были получены зависимости величины генерируемых образцом реактивных напряжений от температуры. Типичные диаграммы приведены на рисунке 5.10. Количество кривых на диаграмме соответствует количеству исследованных при данной величине деформации образцов.

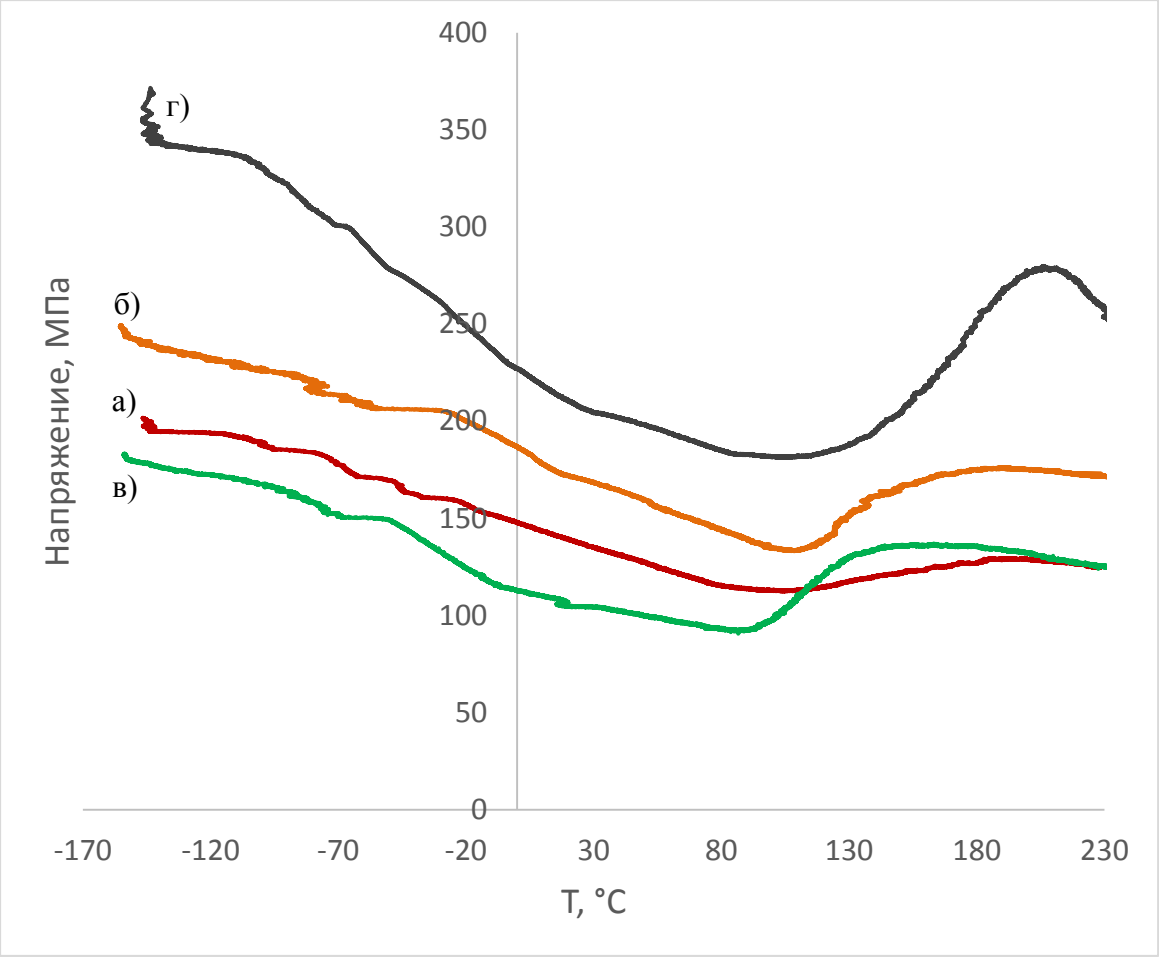


Рисунок 5.10 – Типичные диаграммы, полученные в результате температурного сканирования сплава 18-14 с величиной исходной деформации: а) 2%, б) 3%, в) 4%, г) 5%

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 α”-фазы образуется высокотемпературная β-фаза, что приводит к генерации напряжений ввиду неодинаковости объемов исходной и конечной фаз. В ходе дальнейшего роста температуры все большая часть α”-фазы претерпевает превращение и данный эффект ослабевает. Последующее падение напряжения связано с термическим расширением образовавшейся β-фазы. В результате на графике можно видеть характерный минимум, указывающий на положение температуры обратного мартенситного превращения.

На рисунке 5.11 представлена зависимость положения точки A_s от величины наводимой деформации.

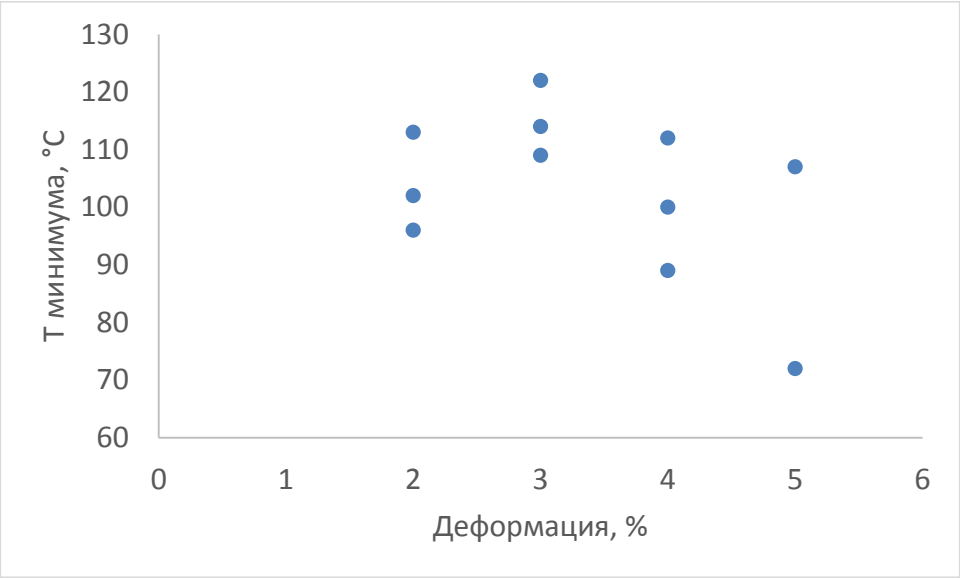


Рисунок 5.11 – Зависимость положения точки A_s от величины наводимой деформации

Известно, что сплаву Ti-22Nb-6Zr характерно понижение температуры A_s по мере роста величины наводимой деформации [117]. В то же время согласно полученным результатам аналогичной зависимости для сплава 18-14 не прослеживается.

С целью более детального исследования температурного интервала обратимого мартенситного превращения и сравнения его с таковым для сплава 22-6 для сплавов с повышенным содержанием циркония была добавлена еще одна обработка, состоявшая в предварительном кратковременном механоциклировании образца сплава 18-14 по схеме: нагрузка до 2% деформации, разгрузка до нулевых значений напряжений (10 циклов). Величина наведенной деформации составила 3%. На рисунке 5.12 приведены полученные результаты.

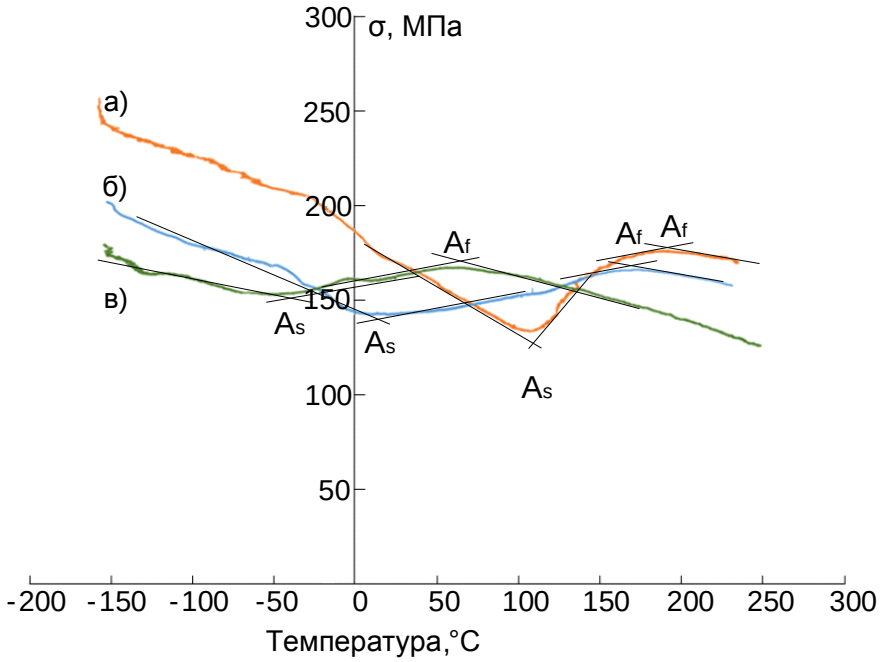


Рисунок 5.12 – Результаты температурного сканирования образцов: а) – 18-14 без механоциклирования; б) – 18-14 после механоциклирования (10 циклов); в) – 22-6 без механоциклирования

Из рисунка 5.12 видно, что температура A_s сплава 22-6 лежит значительно ниже комнатной, в то время как A_s сплава 18-14, не прошедшего механоциклирование, лежит вблизи 100°С.

В таблице 5.3 приведены величины максимального генерируемого напряжения при обратном мартенситном превращении σ_r^{max} и температуры A_s в зависимости от состава сплава и его предварительной обработки.

Таблица 5.3 - Зависимость величины максимального генерируемого напряжения и температуры обратного мартенситного превращении от состава сплава и его предварительной обработки

Сплав	Обработка	σ_r^{max}, МПа	A_s, °С
Ti-22Nb-6Zr	e=0.3+600 °С, 30 мин	55	-56
Ti-18Zr-14Nb	e=0.3+600 °С, 30 мин	100	108
Ti-18Zr-14Nb	e=0,3+600 °С, 30 мин + 10 циклов	140	2
Ti-18Zr-14Nb	e=0.3+600 °С, 30 мин + 12 циклов	210	6

Ti-18Zr-13Nb-1Ta	e=0.3+600 °C, 30 мин + 17 циклов	165	5

Из рисунка 5.12 и таблицы 5.3 видно, что на первый взгляд сплавы с повышенным содержанием циркония находятся в менее благоприятном положении относительно сверхупругого поведения при комнатной температуре по сравнению со сплавом 22-6, ввиду того, что их температура обратного мартенситного превращения A_s расположена значительно выше. 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. Однако упрочнение, вызванное мартенситным превращением и деформацией, понижает характеристические температуры обратимого мартенситного превращения и позволяет создать более благоприятные условия для реализации сверхупругости.

Таким образом, как это видно из таблицы 5.3 и рисунка 5.12, проведенное механоциклирование позволило эффективно понизить температуру обратного мартенситного превращения сплавов с повышенным содержанием циркония до 5-8°С, что заметно улучшает условия реализации сверхупругого поведения.

Результаты определения величины максимальных генерируемых напряжений σ_r^{max}, определенные по диаграммам для деформации величиной 3% представлены в таблице 5.3, из которой видно, что в сплавах с повышенным содержанием циркония генерируются значительно более высокие напряжения, чем в сплаве 22-6, при одной и той же деформации, несмотря на то, что у них реализуется гораздо меньшая доля ресурса обратимой деформации. Дополнительно величину σ_r^{max} повышает упрочнение, вызванное мартенситным превращением и деформацией.

5.5 Статические механические испытания сверхупругих титановых сплавов с повышенным содержанием циркония

В результате статических механических испытаний сплавов до разрушения были получены диаграммы напряжение-деформация, представленные на рисунке 5.13.

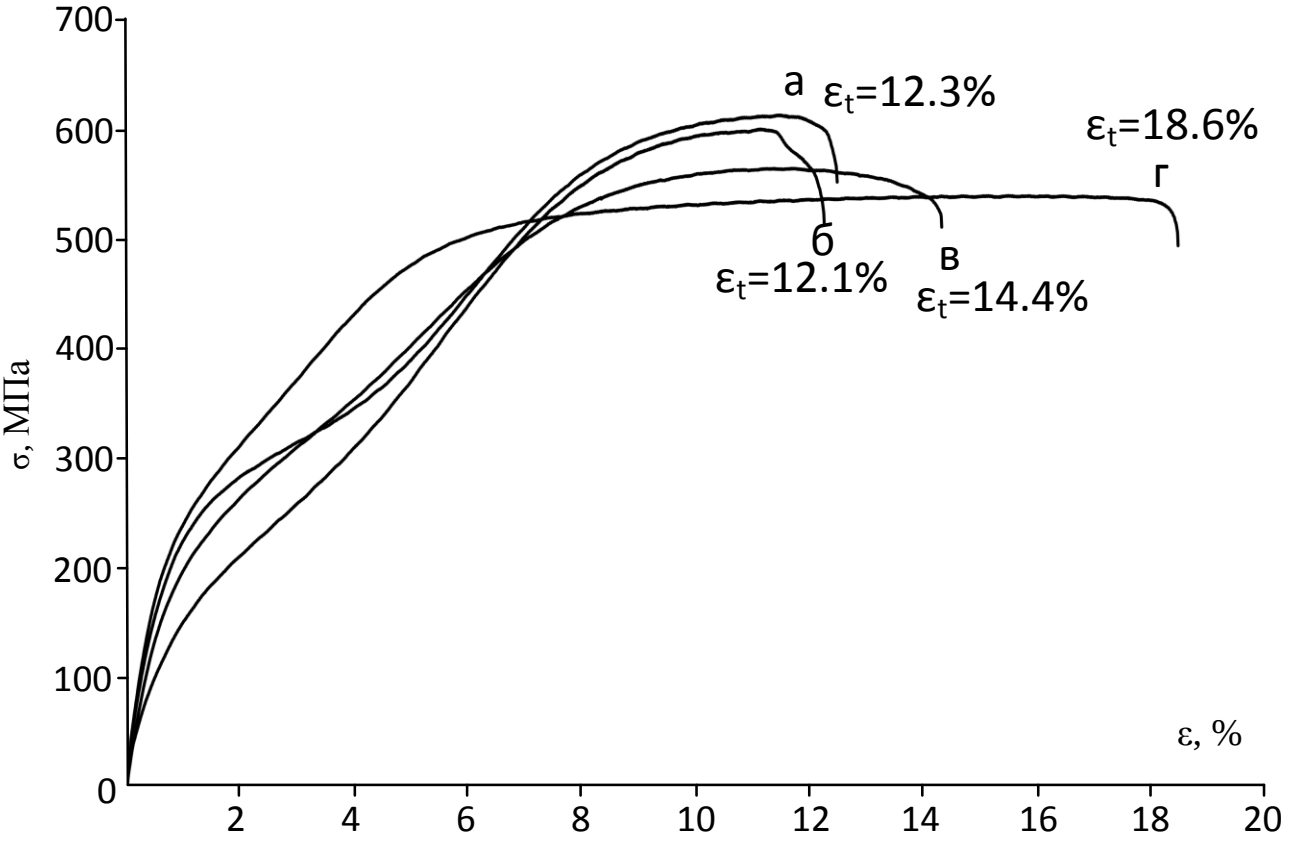


Рисунок 5.13 – Диаграммы напряжение-деформация исследованных сплавов после ТМО (холодная прокатка e=0.3 + ПДО при 600°С, 30 мин). Сплавы: а – 18-14, б – 18-14-1, в – 18-13-2, г – 22-6

Из рисунка 5.13 видно, что одна и та же ТМО приводит к большему запасу пластичности сплава 22-6, но в то же время длина плато, соответствующего мартенситному превращению ощутимо больше у сплавов с повышенным содержанием циркония.

В таблице 5.4 сведены результаты обсчета диаграмм, представленных на рисунке 5.16 и полученных в ходе статических механических испытаний, где ε_{pl} – протяженность плато, соответствующего мартенситному превращению, Е – модуль Юнга, ε_{tot} – суммарная деформация, $\sigma_{0.2}$ – условный предел текучести, ε_{B} – предел прочности.

Таблица 5.4 Параметры диаграмм напряжение-деформация, полученных в ходе статических механических испытаний

Сплав	ε_{pl}, %	Е, ГПа	ε_{tot}, %	$\sigma_{0.2}$, МПа	ε_{B}, МПа

22-6	1.8	37	18.3	220	550
18-14	3.5	35	12.3	210	620
18-14-1	3.1	31	12.0	160	610
18-13-2	3.6	36	14.3	180	580

ε_{pl} является приблизительной, хотя и несколько заниженной характеристикой сверхупругого поведения. Поэтому согласно таблице 5.4 реализованные ресурсы обратимой деформации сплавов соотносится соотносятся между собой также как их кристаллографические ресурсы. Модуль упругости сплавов с повышенным содержанием циркония довольно низкий, причем наименьшее его значение достигается на четырехкомпонентном сплаве 18-14-1, что благоприятно влияет на биомеханическую совместимость материала с костной тканью.

5.6 Исследование функциональной долговечности сверхупругих титановых сплавов с повышенным содержанием циркония

Проведенные механические испытания сплавов были направлены на исследование их функциональной долговечности. В связи с этим была выбрана следующая схема испытаний: образец нагружали до 2% деформации, после чего разгружали до нулевых значений напряжений. Циклирование повторяли до разрушения образца.

Форма сверхупругой петли и ее изменение в ходе механоциклирования предоставляют довольно полную информацию о сверхупругом поведении сплавов.

Типичные диаграммы напряжение-деформация, полученные в ходе продолжительного механоциклирования приведены на рисунке 5.14. Линией выделено изменение положение кажущегося предела текучести сплавов σ_y^{app}.

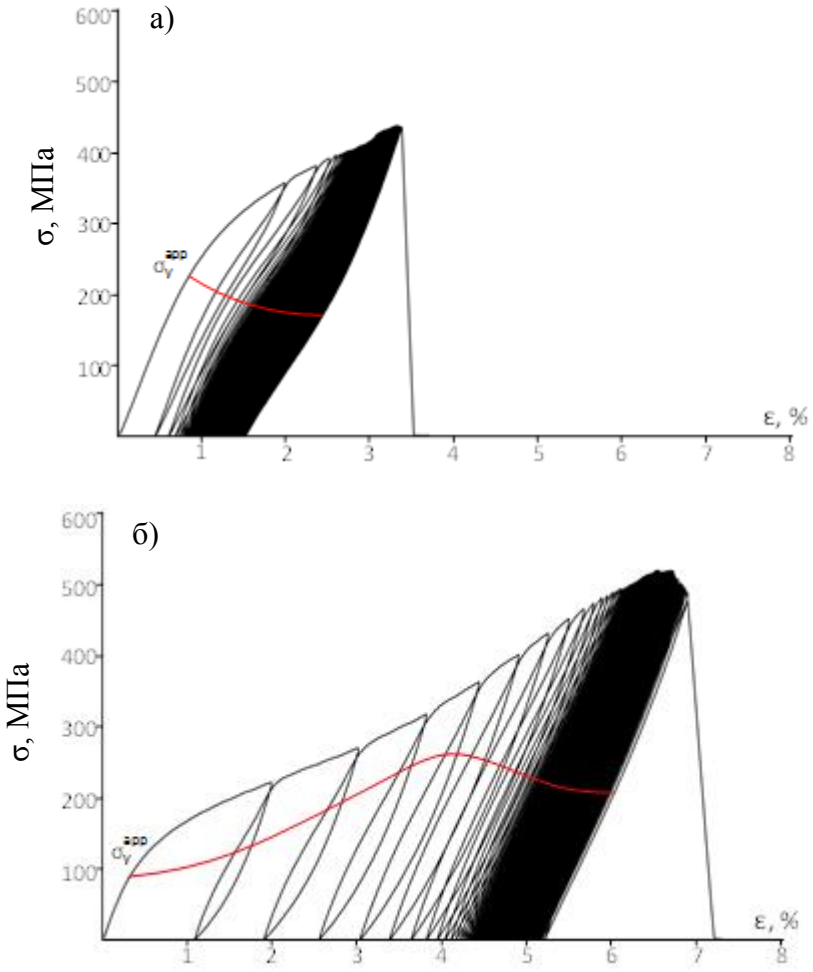


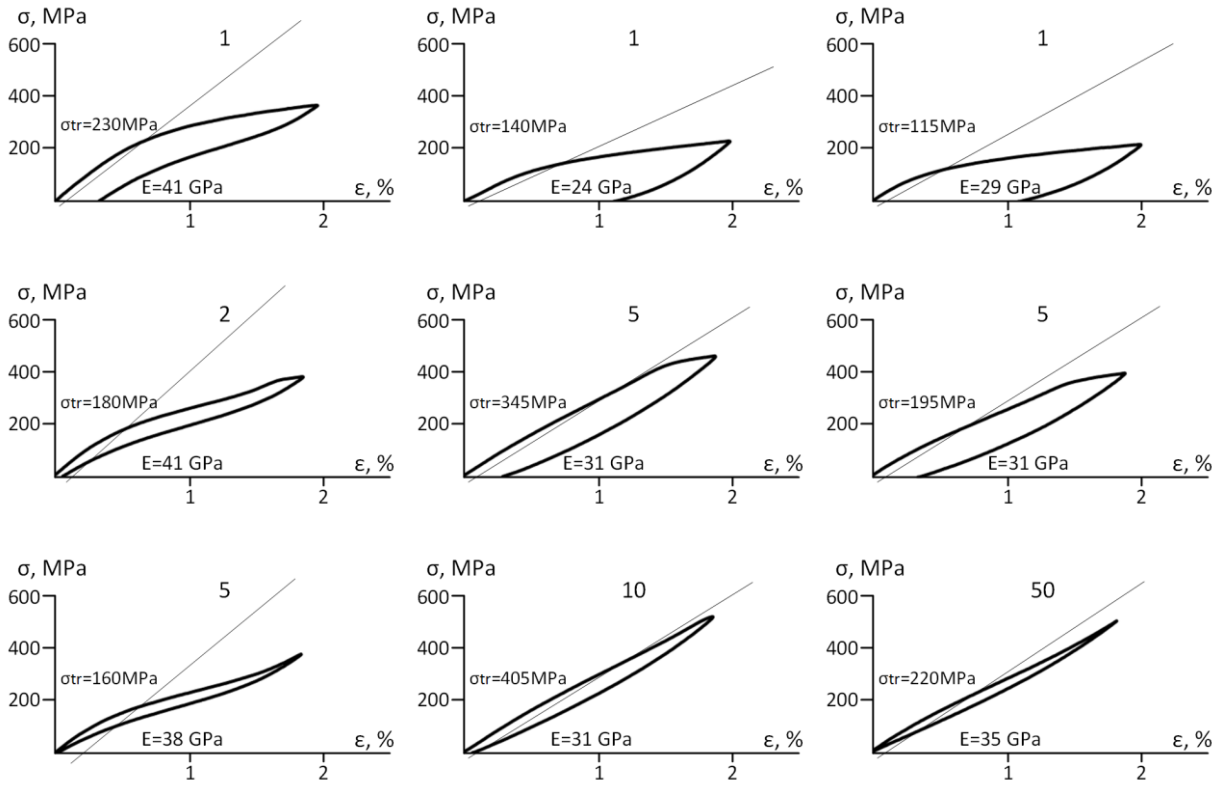
Рисунок 5.14 – Типичные диаграммы деформация-напряжение, полученные в ходе механоциклирования образцов сплавов 22-6 (а) и 18-13-1 (б)

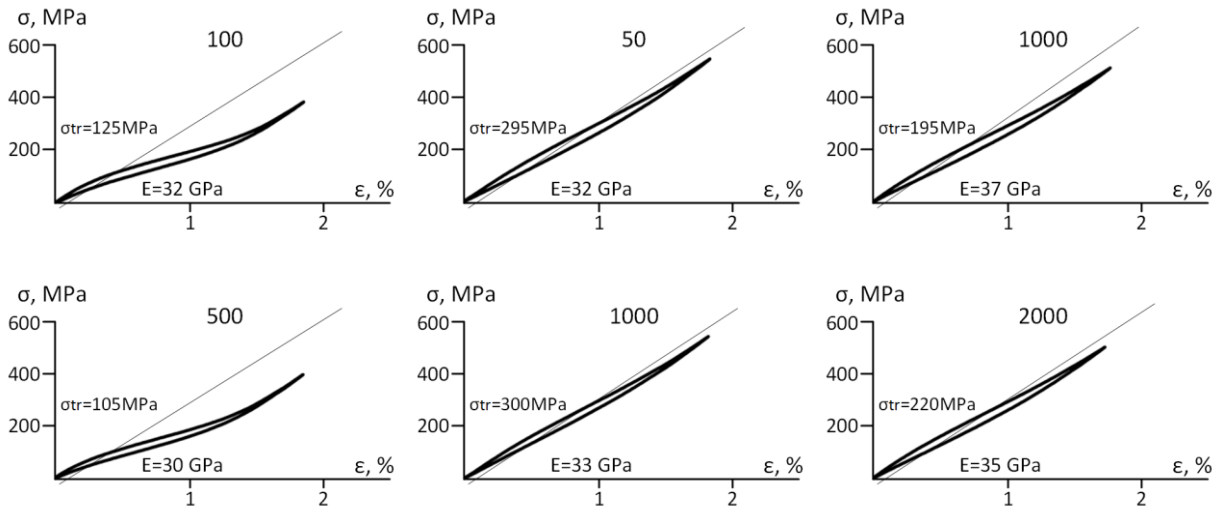
Как видно из рисунка 5.14 поведение новых сплавов отличается от поведения сплава сравнения. Эти отличия хорошо заметны как в ходе первых циклов, так и в ходе эволюции сверхупругой петли в последующих циклах, по изменению кажущегося предела текучести, модуля Юнга и величины остаточной деформации в цикле. Сплаву 22-6 характерно сверхупругое поведение с первых циклов. Однако количество циклов до разрушения новых сплавов, определяющих функциональную долговечность материала значительно выше, чем у сплава сравнения.

Перед испытаниями все образцы прошли ТМО по следующей схеме: холодная прокатка со степенью истинной деформации *e*=0,3, отжиг на воздухе при температуре 600 °С, в течение 30 мин, с последующей закалкой в воде.

Как видно из рисунка 5.14 в первых циклах сплавы с повышенным содержанием циркония демонстрируют сверхупругое поведение далекое от совершенного, что находится в согласии с результатами температурного сканирования образцов сплава 18-14 без предварительного механоциклирования. Величина остаточной деформации новых сплавов превышает 1%, что значительно выше значений характерных сплаву сравнения 22-6. Однако уже после нескольких циклов сверхупругое поведение новых сплавов совершенствуется и величина остаточной деформации не превышает 0,002% в сравнении с 0,05% у сплава 22-6.

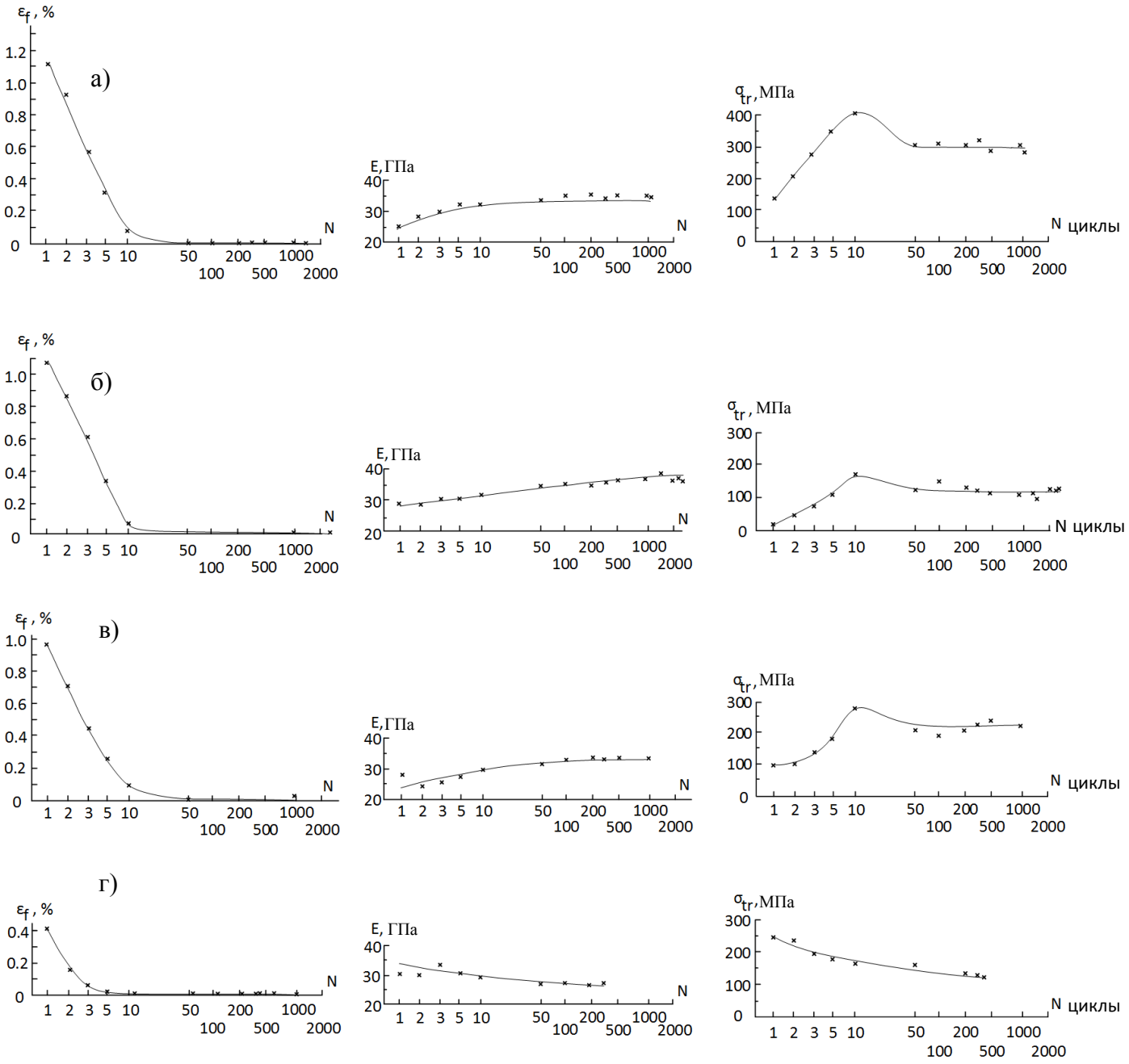
С целью более детального анализа механического поведения сплавов были рассмотрены закономерности изменения отдельных петель сверхупругости по мере роста числа циклов. Номер цикла указан над петлей. Полученные результаты приведены на рисунках 5.15 и 5.16.





а) б) в)

Рисунок 5.15 - Изменение петли сверхупругости в ходе механоциклирования: а) – сплав 22-6, б) – сплав 18-14, в) – сплав 18-13-1.



(I) (II) (III)

Рисунок 5.16 – Изменение параметров диаграмм напряжение-деформация в ходе механоциклирования: (I) остаточная деформация в цикле - ε_f; (II) – модуль Юнга, E; (III) – кажущийся фазовый предел текучести, σ_{tr}.

а) – 18-14, б) – 18-13-1, в) – 18-14-1, г) – 22-6

Два случая реализации сверхупругого поведения можно выделить по результатам усталостных испытаний:

1. Преимущественное сверхупругое поведение с первого цикла характерное сплаву 22-6. В данном случае можно выделить следующие особенности:

   - Форме сверхупругой петли на диаграммах напряжение-деформация характерен выраженный изгиб в сторону оси напряжений при разгрузке (рис. 5.15 а). В последующих циклах петля становится более плоской.

   - Начиная со второго цикла как при нагрузке, так и при разгрузке хорошо выделяется плато, соответствующее мартенситному превращению (рис. 5.15 а).

   - Фазовый предел текучести σ_{tr} максимален в первом цикле, быстро падает к десятому циклу, выходя на стабильно значение или продолжая падать с меньшей скоростью (рис. 5.16 (I)г).

   - Кажущийся модуль упругости Е максимален в первых трех циклах быстро падает к десятому циклу, выходя на стабильно значение или продолжая падать с меньшей скоростью (рис. (рис. 5.15 а).

   - Остаточная деформация в цикле ε_f не превышает 0,4% и максимальна в первом цикле, быстро падает до нуля к пятому циклу и остается таковой до разрушения образца ((рис. 5.15 а и 5.16 (I)г). Стоит отметить, что остаточная деформация является следствием как пластической деформации, так и стабилизации остаточного мартенсита.

Данные особенности типичные для сверхупругих сплавов с выраженным сверхупругим поведением можно объяснить следующим образом:

- Снижение фазового предела текучести связано с накоплением остаточных напряжений в ходе сверхупругого механоциклирования. Подобные накопленные напряжения облегчают образование мартенсита напряжений.

- Кажущийся модуль Юнга падает ввиду падения σ_{tr} и более раннего подключения мартенситного превращения в механизм деформации.

- Остаточная деформация в цикле падает роста дислокационного предела текучести σ_y и снижения характеристических температур обратного мартенситного превращения в ходе первых циклов.

2. Преобладающая пластическая деформация с первого цикла и переход к преимущественно сверхупругому поведению с определенного цикла характерны как трехкомпонентным, так и четырехкомпонентным сплавам с повышенным содержанием циркония. В данном случае можно выделить следующие особенности:

- На диаграммах напряжение-деформация заметен слабый сверхупругий изгиб при разгрузке и значительная остаточная деформация в первом цикле. После чего петля становится более плоской, изгиб практически исчезает, в результате чего реализуется линейная сверхупругость.

- Плато характерное мартенситному превращению отчетливо проявляется примерно к пятидесятому циклу.

- Кажущийся предел текучести минимален в первом цикле, несколько возрастая к десятому циклу снижается к пятидесятому циклу и выходит на постоянное значение.

- Кажущийся модуль Юнга минимален в первом цикле, несколько возрастает к пятидесятому циклу и выходит на постоянное значение.

- Остаточная деформация ε_f максимальная в первом цикле и превышает 1%, быстро падает к десятому циклу и становится равна 0 к пятидесятому циклу.

Подобные особенности указывают на то, что закономерности сверхупругого поведения вступают в силу примерно с десятого цикла; в ходе первых же циклов преобладают пластическая деформация и сохранение остаточного мартенсита. Данные особенности объясняются следующим образом:

- Изначально в ходе сверхупругого механоциклирования кажущийся фазовый предел текучести σ_{tr} возрастает ввиду снижения температур мартенситного превращения; дислокационное упрочнение исходной фазы и мартенсита также ведет к росту σ_{tr}. С другой стороны, снижение температур мартенситного превращения приводит к тому, что комнатная температура оказывается в диапазоне температур, в котором реализуется сверхупругое поведение, потому σ_{tr} начинает падать в ходе дальнейшего циклирования.

- Изначальный рост кажущегося модуля упругости E вызван начальным ростом σ_y, σ_{tr}.

- Значительное деформационное упрочнение подтверждается высокой остаточной деформацией в первом цикле. Это приводит к падению температур мартенситного превращения (что находится в согласии с результатами температурного сканирования) и

формированию более благоприятных условий для сверхупругого поведения с десятого цикла.

На рисунке 5.17 приведены результаты статистического анализа результатов исследования функциональной долговечности сплавов.

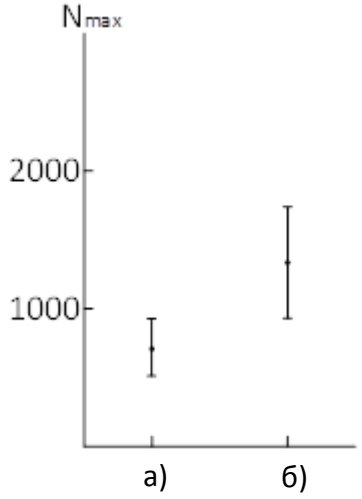


Рисунок 5.17 - Сравнение числа циклов до разрушения образцов в ходе усталостных испытаний: а) 22-6, б) сплавы с повышенным содержанием циркония.

Из приведенных результатов видно, что новые сплавы с повышенным содержанием циркония склонны демонстрировать гораздо большее количество циклов до разрушения. Число циклов до разрушения новых сплавов в два раза превосходит таковое для сплава сравнения, несмотря на менее благоприятные условия для реализации сверхупругого поведения. При этом наилучшие результаты показали четырехкомпонентные сплавы.

6. ОЦЕНКА БИОХИМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ

6.1 Электрохимические исследования

С целью изучения характера изменения потенциала свободной коррозии $E_{св}$ образцов сплавов с повышенным содержанием циркония: Ti-18Zr-14Nb (18-14), T-18Zr-13Nb-1Ta (18-13-1), Ti-18Zr-11Nb-3Ta (18-11-3), а также сплавов сравнения Ti-22Nb-6Zr (22-6),

технически чистого титана Ti и никелида титана TNi в ходе выдержки в модельных биологических растворах были проведены исследования методами хронопотенциометрии и электрохимической вольтамперметрии. Хронопотенциограммы приведены на рисунке 6.1.

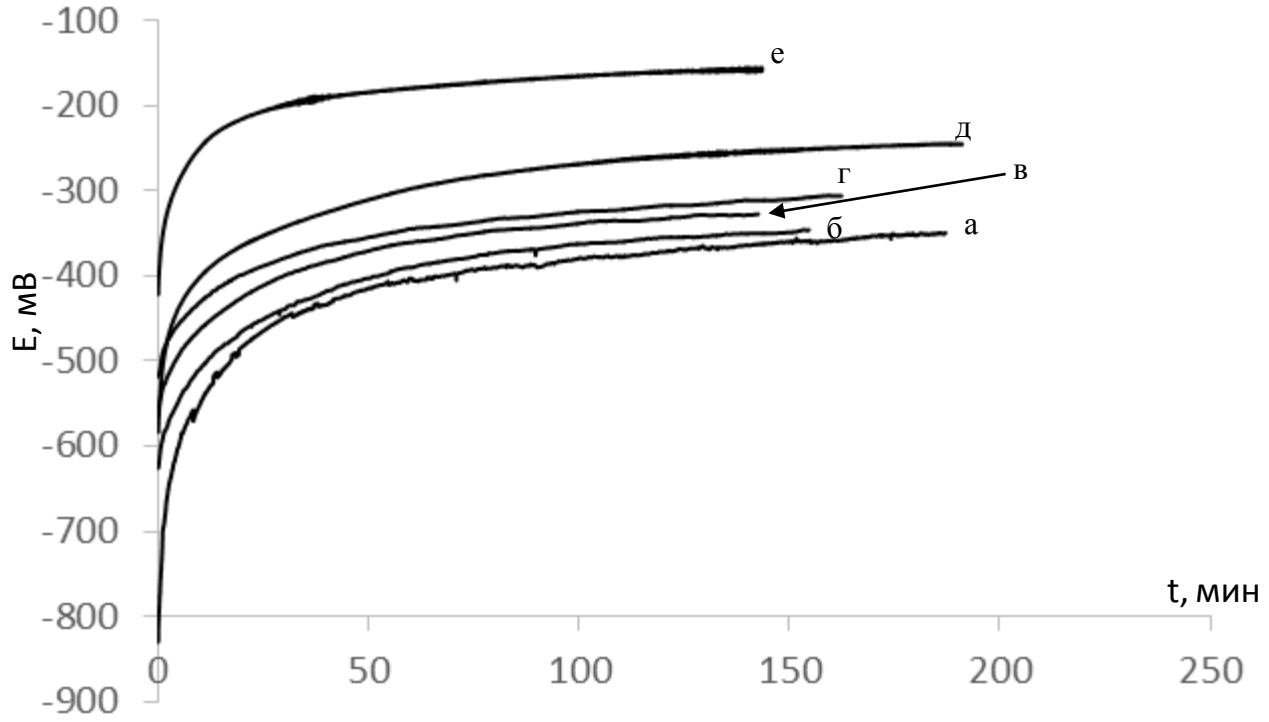


Рисунок 6.1 – Хронопотенциограммы сплавов а) 18-14, б) 18-11-3, в) 22-6, г) 18-13-1, д) Ti, е) TiNi

Согласно приведенным хронопотенциограммам потенциалы свободной коррозии сплавов значительно смещаются в положительную сторону, что свидетельствует о склонности материала к пассивации и соответственно формированию на поверхности сплавов защитных оксидных пленок.

Путем построения нормированных хромотенциограмм для каждого из сплавов были установлены механизмы роста пассивирующих пленок. Типичный вид зависимости нормированного потенциала свободной коррозии e_t от времени приведен на рисунке 6.2. e_t определяли как отношение разницы потенциала свободной коррозии в момент времени t и начального значения потенциала к разнице стационарного и начального значений потенциалов:

$$e_t = \frac{\Delta E_t}{\Delta E} = \frac{E_t - E_0}{E_\infty - E_0} \qquad (6.1)$$

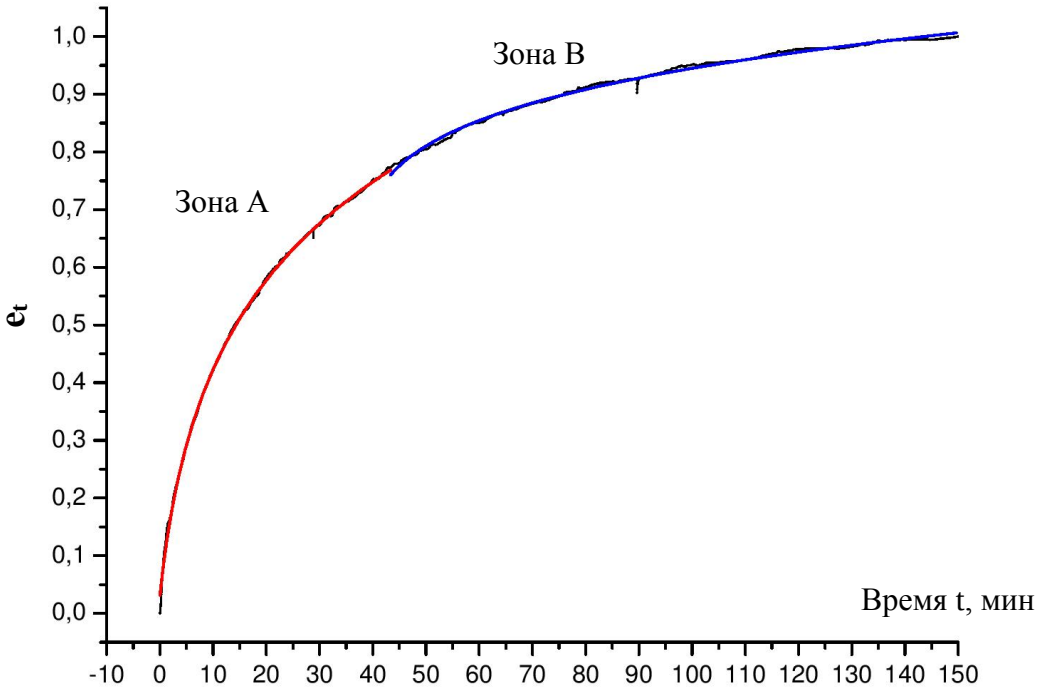


Рисунок 6.2 – Типичная нормированная хронопотенциограмма для сплава Ti-18Zr-11Nb-3Ta

Полученные хронопотенциограммы с высокой степенью достоверности (R^2) [118] аппроксимируются следующими логарифмическими зависимостями:

$$e = a + k\ln(t + c), \qquad (6.2)$$

$$e = \frac{1}{a - k\ln(t + c)}, \qquad (6.3)$$

где a, k, c – константы

t – время, мин.

Описание роста оксидных пленок толщиной не более 5 нм прямым (уравнение 6.2) и обратным (уравнение 6.3) логарифмическими законами было предложено Кабрера и

Моттом [119] и Хауффе и Ильшнером [120] для низких температур. При этом рост пленки описывается двумя механизмами, сменяющими один другой по мере увеличения ее толщины. Так в первый период времени роста оксида доминирующим механизмом является перемещение электронов посредством туннельного эффекта. Образование катионов на внутренней поверхности раздела металл-оксид, а анионов (кислорода) – на внешней приводит к возникновению значительного электрического поля внутри оксидной пленки, что в свою очередь обеспечивает проникновение ионов через пленку и соответственно переход ко второму механизму ее роста. Таким образом константа k в приведенных уравнениях является константой скорости роста пленки на том или ином участке.

В таблице 6.1 приведены константы a, k, c для уравнений 6.2 и 6.3, которыми были аппроксимированы нормированные хронопотенциограммы.

Таблица 6.1 - Результаты аппроксимации нормированных хронопотенциограмм сплавов Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-11Nb-3Ta, Ti-22Nb-6Zr, Ti и Ti-Ni в модельном биологическом растворе при 37°С

Материал	Зона	a	k	c	R^2
Ti-18Zr-14Nb	*A*	0,19	0,18	0,30	0,998
	B	1,43	0,088	1,43	0,995
Ti-18Zr-13Nb-1Ta	*A*	-0,23	0,26	2,77	0,999
	B	1,72	0,15	-30,56	0,998
Ti-18Zr-11Nb-3Ta	*A*	-0,28	0,28	3,1	0,999
	B	1,52	0,11	-37,17	0,996
Ti-22Nb-6Zr	*A*	-0,35	0,29	3,65	0,999
	B	1,54	0,12	-34,92	0,997
Ti	*A*	0,15	0,17	0,40	0,999
	B	1,41	0,08	–44,61	0,997
Ti-Ni	*A*	0,15	0,21	0,55	0,999
	B	1,44	0,09	–14,46	0,998

Как видно из таблицы 6.1 наибольшей скоростью роста защитной оксидной пленки обладают сплавы Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-11Nb-3Ta и Ti-22Nb-6Zr.

На рисунке 6.3 представлены полученные поляризационные диаграммы.

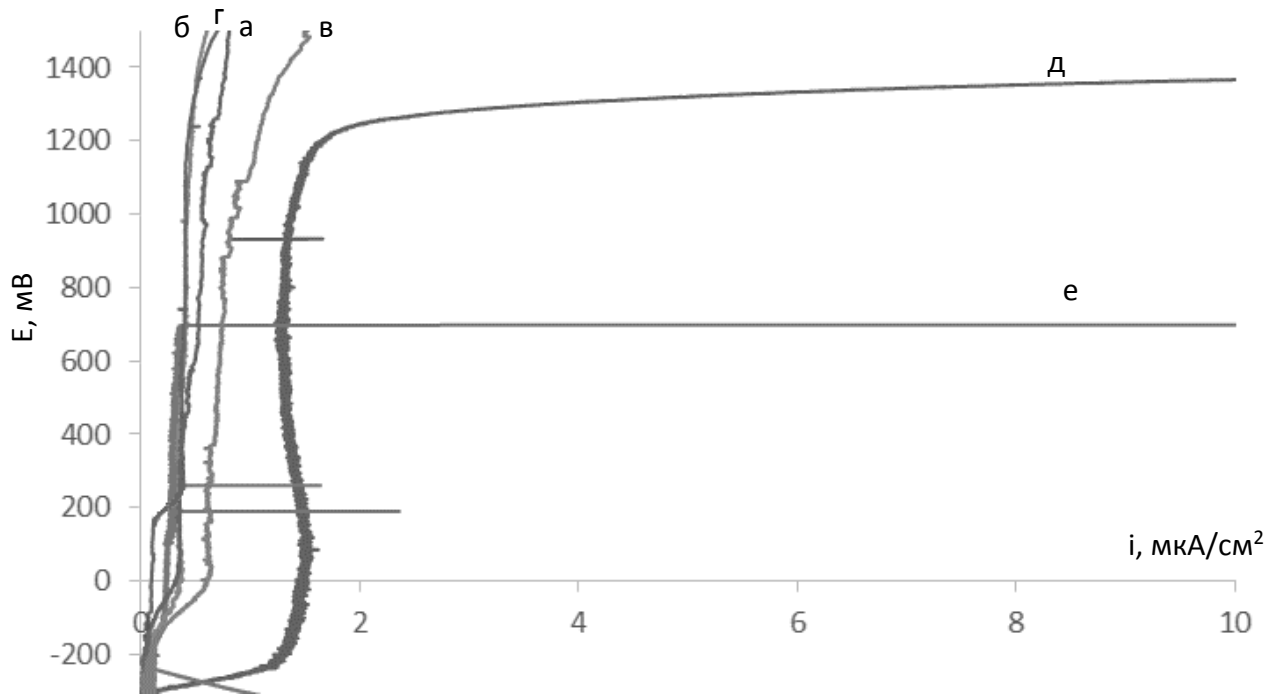


Рисунок 6.3 – Поляризационные диаграммы сплавов: а) 18-14, б) 18-11-3, в) 22-6, г) 18-13-1, д) Ti, е) TiNi

Из приведенных поляризационных диаграмм видно, что пассивное состояние сплавов сохраняется в широкой области потенциалов и характеризуется низкими значениями плотности токов анодного растворения. Стоит отметить, что образцы сплавов TiNi оказались склонны к питтинговой коррозии, характеризующейся скачком плотности тока анодного растворения по достижении потенциала питтингообразования.

Из рисунка 6.2 видно, что в наиболее выигрышном положении находятся четырехкомпонентные сплавы, демонстрируя наименьшую скорость анодного растворения. Полученные результаты свидетельствуют о высокой коррозионной стойкости материала в модельном биологическом растворе.

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 e=0,3, отжиг при 600 °C в течение 30 мин с последующей закалкой в воде), обеспечивающая новым сплавам необходимый комплекс функциональных свойств.
3) По результатам комплексных рентегнографических исследований было установлено, что повышение содержания тантала в сплавах приводит к подавлению образования как атермической, так и изотермической охрупчивающей ω-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 ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с. 119 с.

[2] Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. О термоупругом равновесии при мартенситных превращениях // ДАН СССР. – 1949. – Т. 66. – № 2. – С. 211–214.

[3] Masaaki Sugiyama, Shuji Harada, Ryuichiro Oshima Scripta Metallurgica 19 (1985) 315-317.

[4] H.C. Ling, W.S. Owen: Scripta Metallurgica 15 (1981) 1115-1120.

[5] К. Ооцука, К. Симидзу, С. Судзуки и др. Сплавы с эффектом памяти формы. – Под ред. Фунакубо Х. – Пер. с японск. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с. с. 5.

[6] Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. Монография. – М.: Наука, 1980. – 208 с.

[7] Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. – М.: Наука, 1977. – 236 с.

[8] Белов С. П., Брун М.Я., Глазунов С. Г., Калачев Б. А. Металловедение титана и его сплавов. – Под ред. Калачева Б. А. м М.: Металлургия, 1992. – 352 с.

[9] Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – Учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСиС, 1999. – 416 с.

[10] C. Baker, Mater. Sci. J. 5 (1971) 92–100.

[11] R. Davis, H. M. Flower and D. R. F. West: Acta Metall. 27 (1979) 1041–1052.

[12] Рускол Ю.С. Титановые конструкционные сплавы в химических производствах. – Справочное издание. – М.: Химия – 288 с. стр. 187.

[13] Арзамасов Б. Н., Сидорин И. И., Косолапов Г. Ф. и др. Материаловедение. – Под общ. Ред. Арзамасова Б. Н. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.

[14] Андреев Н. Х., Малахов А. И., Фуфаев Л. С. Новые материалы в технике стр. – М.: Высш. Шк., 1968. – 368 с. 66.

[15] Горохов В.А. Чистовая обработка титановых сплавов. – М.: Машиностроение, 1975. – 109 с.

[16] Чечулин Б. Б., Хесин Ю. Д. Циклическая и коррозионная прочность титановых сплавов. – М.: Металлургия, 1987. – 228 с.

[17] H. Yilmazer, M. Niinomi, M. Nakai, et al. Heterogeneous structure and mechanical hardness of biomedical β-type Ti‑29Nb‑13Ta‑4.6Zr subjected to high-pressure torsion // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2012. – V. 10. – P. 235–245.

[18] Nayan N., Govind, Saikrishna C. N. Vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys in graphite crucible // Materials Science and Engineering A. – 2007. – V. 465. – P. 44-48.

[19] C. J. de Araujo, A. A. C. Gomes, J. A. Silva Fabrication of shape memory alloys using the plasma skull push–pull process // Journal of Materials Processing Technology. – 2009. – V. 209. – P. 3657–3664.

[20] Morita A., Fukui H., Tadano H, et al. Alloying titanium and tantalum by cold crucible levitation melting furnace // Materials Science and Engineering. – 2000. – V. A280. – P. 208–213.

[21] Hafid El Mir, Alain Jardy, Jean-Pierre Bellot et al. Thermal behaviour of the consumable electrode in the VAR process // Journal of Materials Processing Technology. – 2010. – V. 210. – P. 564–572.

[22] James A. Van Den Avyle, John A. Brooks and Adam C. Powell Reducing defects in remelting processes for high-performance alloys // Overview Melting Technologies. – 1998. – V. 50. – Issue 3. – P. 22–25.

[23] A. Mitchell Melting, casting and forging problems in titanium alloys // Materials Science and Engineering: A. – 1998. – V. 243. – Issues 1-2. – P. 257–262.

[24] Учебник для вузов / И.П. Евтюкова, Л.С. Кацевич, Н.М. Некрасова, А.Д. Свенчанский; Под ред. А.Д. Свенчанского. — М.: Энергоиздат, 1982. — 400 с.

[25] Hee Young Kim, Hashimoto Satoru, Jae Il Kim, Hideki Hosoda and Shuichi Miyazaki Mechanical properties of a Ti-Nb-Al shape memory alloy Materials Transactions – 2004. – V. 45. – Issue 7. – P. 2443–2448.

[26] Tsong-I Chai, BDS, MScD and Robert S. Stein, DMD Porosity and accuracy of multiple-unit titanium castings // The Journal of Prosthetic Dentistry – 1995. – V. 73. – Issue 6. – P. 534–541.

[27] Liqiang Wang, Weijie Lu, Jining Qin, Fan Zhang, Di Zhang Influence of cold deformation on martensite transformation and mechanical properties of Ti–Nb–Ta–Zr alloy // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – Issue 469. – P. 512–518.

[28] Xiaojian Li, Haifeng Chen, Jianbo Sha, Hu Zhang The effects of melting technologies on the microstructures and properties of Nb–16Si–22Ti–2Al–2Hf–17Cr alloy // Materials Science and Engineering A – 2010. – Issue 469. – P. 6140–6152.

[29] Е. А. Казачков, А. В. Чепурной Вакуумно-дуговой переплав – Мариуполь, ММИ. – 1992. – 28 с.

[30] Хворинов Н.И. Кристаллизация и неоднородность стали (пер. с чешского). М: Машгиз. – 1958. – 392 с.

[31] A. Mitchell Solidification in remelting processes // Materials Science and Engineering A – 2005. – Issue 413–414. – P. 10–18.

[32] Zanner F.J., R.L.Williamson, and R.Erdmann On the origin of defects in VAR ingots // Proc. 2005 Symposium on Liquid Metal Processing, publ. ASM New York: 2005. – P. 13–20.

[33] A. Mitchell The electron beam melting and refining of titanium alloys // Materials Science and Engineering A – 1999. – Issue 263. – P. 217–223.

[34] F. Gomes, J. Barbosa, S. Ribeiro Induction Melting of gamma-TiAl in CaO crucibles // Intermetallics – 2008. – V. 16. – Issues 11–12. – P. 1292–1297.

[35] K. Pericleous, V. Bojarevics, G. Djambavoz, R. A. Harding, M. Wickins Experimental and numerical study of the cold crucible melting process // Applied Mathematical Modeling – 2006. – V. 30. – P. 1262–1280.

[36] Fumio Watari, Atsuro Yokoyama, Mamoru Omori, Toshio Hirari, Hideomi Kondo, Motohiro Uo, Takao Kawasaki Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application // Functional Biocomposite Materials – 2004. – V. 64. – Issue 6. – P. 893–908.

[37] Pedro Balbinotti, Enori Gemelli, Gabriel Buerger, Sarah Amin de Lima, Jailson de Jesus, Nelson Heriberto Almeida Camargo, Vinicius Andre Rodrigues Henriques, Gloria Dulce de Almeida Soares Microstructure Development on Sintered Ti/HA Biocomposites Produced by Powder Metallurgy // Materials Research – 2011. – V. 14. – Issue 3. – P. 384–393.

[38] W. H. Lee, C. Y. Hyun Fabrication of fully porous and porous-surfaced Ti-6Al-4V implants by electro-discharge-sintering of spherical Ti-6Al-4V powders in an one-step process // Journal of Materials Processing Technology – 2007. – Issue. 189 – P. 219–223.

[39] J. I. Kim, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8)Zr(at.%) biomedical alloys // Materials Science and Engineering A – 2005. – Issue. 403. – P. 334–339.

[40] Rajarshi Banerjee, Soumya Nag, John Stechschulte, Hamish L. Fraser Strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta and Ti–Mo–Zr–Fe orthopaedic alloys // Biomaterials – 2004. – Issue. 25. – P. 3413–3419.

[41] K. Masumoto, Y. Horiuchi, T. Inamura, H. Sosoda, K. Wakashima, H. Y. Kim, S. Miyazaki Effects of Si addition on superelastic properties of Ti–Nb–Al biomedical shape memory alloys // Materials Science and Engineering A – 2006. – Issues 438–440. – P. 835–838.

[42] Jinyong Zhang, Fan Sun, Yulin Hao, Nicolas Gozdecki, Emilie Lebrun, Philippe Vermaut, Richard Portier, Thierry Gloriant, Pascal Laheurte, Frederic Prima Influence ofequiatomicZr/Nbsubstitutiononsuperelasticbehavior of Ti–Nb–Zr alloy // Materials Science and Engineering A – 2013. – Issue 563. – P. 78–85.

[43] H. Y. Kim, Y. Ohmatsu, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki “Effect of Nb addition on shape memory behavior of Ti-Mo-Ga alloys” // Materials Transactions – 2006. – 47. – p. 518-522.

[44] Ying Long Zhou, Mitsuo Niinomi, Toshikazu Akahori Effect of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – V 371. – p. 283–290.

[45] Ю. С. Жукова, М. И. Петржик, С. Д. Прокошкин Оценка Кристаллографического ресурса деформации при обратимом мартенситном превращении в титановых сплавах с эффектом памяти формы // Металлы – 2010. – №6. – с. 77–84.

[46] H. Hosoda, N. Hosoda, S. Miyazaki Mechanical Properties of Ti-Mo-Al Biomedical Shape Memory Alloys // Transactions of the Materials Research Society of Japan. – 2001. – V. 26. – p. 243–246.

[47] Takashi Maeshima and Minoru Nishida Shape Memory and Mechanical Properties of Biomedical Ti-Sc-Mo Alloys // Materials Transactions. – 2004. – V. 45. – p. 1101-1105.

[48] Hideki Hosoda, Yoshinori Ohmatsu and Shuichi Miyazaki Mechanical Properties of Ti-Mo-Ga Biomedical Shape Memory Alloys // Transactions of Materials Research Society of Japan. – 2001. – V. 26. – p. 235-238.

[49] Hee Young Kim, Naomi Oshika, Jae Il Kim, Tomonari Inamura, Hideki Hosoda and Shuichi Miyazaki Martensitic Transformation and Superelasticity of Ti-Nb-Ta Alloys // Materials Transactions. – 2007. – V. 48. – p. 400-406.

[50] Ying-Long Zhoua, Mitsuo Niinomi, Toshikazu Akahori Changes in Mechanical Properties of Ti Alloys in Realtion to Alloying Additions of Ta and Hf // Materiald Science and Engineering: A. – 2008. – V. 483–484. – p. 153–156.

[51] C.J. Boehlert, C.J. Cowen, C.R. Jaeger, M. Niinomi, T. Akahori Biocompatibility Evaluation of Ti-15Al-33Nb (at%) and Ti-21Al-29Nb (at%) // Materials Science and Engineering: C. – 2005. – V. 25 – p. 263–275.

[52] S.J. Lia, M. Niinomi, T. Akahori, T. Kasuga, R. Yang, Y.L. Hao Fatigue Characteristics of Bioactive Glass-Ceramic-Coated Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for Biomedical Application // Biomaterials. – 2004. – V. 25. – p. 3369–3378.

[53] E.G. Obbard, Y.L. Hao, T. Akahori, R.J. Talling, M. Niinomi, D. Dye, R. Yang Mechanics of Superelasticity in Ti-30Nb-(8-10)Ta-5Zr Alloy // Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – p. 3557–3567.

[54] Hee Young Kim, Hashimoto Satoru, Jae Il Kim, Hideki Hosoda and Shuichi Miyazaki Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Ti-Nb Alloys // Materials Transactions – 2004 – V. 45. – Issue 7. – P. 2443–2448.

[55] H.Y. Kim, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti–(26–28) at.% Nb alloys // Materials Science and Engineering A – 2006. – Issues 438–440. – P. 839–843.

[56] F. Sun, Y.L. Hao, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, F. Prima A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti–26Nb and Ti–20Nb–6Zr (at.%) alloys // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials – 2011. – Issue 4. – P. 1864–1872.

[57] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys // Acta Materialia – 2006. – Issue 54. – P. 2419–2429.

[58] J. Sun, Q. Yao, H. Xing and W. Y. Guo Elastic properties of β , α and ω metastable phases in Ti–Nb alloy from first-principles // Journal of Physics: Condensed Matter – 2007. – V. 19. – Issue 48. – P. 62–70.

[59] A. Devaraja, S. Nag, R. Srinivasan, R.E.A. Williams, S. Banerjee, R. Banerjee, H.L. Fraser Experimental evidence of concurrent compositional and structural instabilities leading to ω precipitation in titanium–molybdenum alloys // Acta Materialia – 2012. – V. 60. – Issue 2. – P. 596–609.

[60] G. K. Dey, R. Tewari, S. Banerjee, G. Jyoti, S. C. Gupta, K. D. Joshi, S. K. Sikka Formation of a shock deformation induced ω phase in Zr 20 Nb alloy // Acta Materialia – 2004. – V. 52. – P. 5235–5434.

[61] G. K. Dey, R. Tewari, S. Banerjee, G. Jyoti, S. C. Gupta, K. D. Joshi, S. K. Sikka A new high-pressure phase transition in a zirconium–niobium alloy // Philosophical Magazine Letters – 2002. – V. 82. – Issue 60. – P. 333–340.

[62] M. J. Lai, C.C. Tasan, J. Zhang, B. Grabowski, L.F. Huang and D. Raabe Origin of shear induced beta to omega transition in Ti–Nb-based alloys // Acta Materialia – 2015. – V. 92. – P. 55–63.

[63] Williams J. C. In Proceedings of the second international conference on titanium // New York, NY: Plenum Press – 1973. – P. 1433.

[64] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys // Acta Materialia – 2006. – V. 54. – P. 2419–2429.

[65] Luis Lo´pez Pavo´n, Hee Young Kim, Hideki Hosoda and Shuichi Miyazaki Effect of Nb content and heat treatment temperature on superelastic properties of Ti–24Zr–(8–12)Nb–2Sn alloys // Scripta Materialia – 2015. – V. 95. – P. 46–49.

[66] M. Geetha, A.K. Singh, A.K. Gogia, R. Asokamani Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti–Nb–Zr alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Issue 384. – P. 131–144.

[67] S. M. Dubinskiy, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, Karine Inaekyan, A. V. Korotitskiy, M. R. Filonov, Mikhail I. Petrzhik Structure Formation During Thermomechanical Processing of Ti-Nb-(Zr, Ta) Alloys and the Manifestation of the Shape-Memory Effect // The Physics of Metals and Metallography. – 2011. – V. 112(5). – p. 529–542 .

[68] S. Dubinskiy, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, Karine Inaekyan, A. V. Korotitskiy In Situ X-Ray Diffraction Strain-Controlled Study of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta Shape Memory Alloys Crystal Lattice and Transformation Features // Materials Characterization. – 2013. – V. 88. – p. 127–142.

[69] V. A. Sheremet'ev, S. I. Dubinskii, Y. S. Zhukova, V. Brailovski, Mikhail I. Petrzhik, S.D. Prokoshkin, Yu. A. Pustov, M. R. Filonov: Metal Science and Heat Treatment 55(1–2) (2013) 43–52.

[70] S. Dubinskiy, V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, V. G. Pushin, Karine Inaekyan, Vadim Sheremetyev, Mikhail I. Petrzhik, M. Filonov: Journal of Materials Engineering and Performance 22(9) (2013) 2656–2664

[71] Vadim Sheremetyev, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, S. M. Dubinskiy, A. V. Korotitskiy, M. R. Filonov, Mikhail I. Petrzhik: The Physics of Metals and Metallography 116(4) (2015) 413–422.

[72] Y.W. Chaia, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazakia Self-accommodation in Ti–Nb shape memory alloys // Acta Materialia – 2009. – V. 57. – Issue 14. – P. 4054–4064.

[73] Yichun Zhou, Li Yang, Yongli Huang Micro- and Macromechanical Properties of Materials – 2013. – P. 578.

[74] Mitsuo Niinomi Recent Metallic Materials for Biomedical Applications // Metallurgical and Materials Transactions A – 2002. – V. 33A. – P. 477–486.

[75] Y. L. Hao, S. J. Li, S. Y. Sun, R. Yang Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti–Nb-based alloys // Materials Science and Engineering A – 2006. – Issue 441. – P. 112–118.

[76] M. González, J. Peña, F.J. Gil, J.M. Manero Low modulus Ti–Nb–Hf alloy for biomedical applications // Materials Science and Engineering C – 2014. V. 42. – P. 691–695.

[77] Колачев Б. А., Ливанов В. А., Буханова А. А. Механические свойства титана и его сплавов. – М.: Металлургия. – 1974. – 544 с.

[78] Jie Fu, Akiko Yamamoto, Hee Young Kim, Hideki Hosoda, Shuichi Miyazaki Novel Ti-base superelastic alloys with large recovery strain and excellent biocompatibility // Acta Biomaterialia – 2015. – V. 17. – P. 56–67.

[79] S. Abdi, M. Samadi Khoshkhoo, O. Shuleshova, M. Bönisch, M. Calin, L. Schultz J. Eckert, M.D. Baró, J. Sort, A. Gebert Effect of Nb addition on microstructure evolution and nanomechanical properties of a glass-forming TieZreSi alloy // Intermetallics – 2014. – V. 46. – P. 156–163.

[80] E. Bertrand, T. Gloriant , D.M. Gordin, E. Vasilescu, P. Drob, C. Vasilescu, S.I. Drob Synthesis and characterisation of a new superelastic Ti–25Ta–25Nb biomedical alloy // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials – 2010. – V. 3. – Issue 8. – P. 559–564.

[81] Muhammad Farzik Ijaz, Hee Young Kima, Hideki Hosoda, Shuichi Miyazaki Superelastic properties of biomedical (Ti–Zr)–Mo–Sn alloys // Materials Science and Engineering C – 2015. – V. 48. – P. 11–20.

[82] Nobuhito Sakaguchi, Mitsuo Niinomi, Toshikazu Akahori, Junji Takeda, Hiroyuki Toda Effect of Ta content on mechanical properties of Ti–30Nb–XTa–5Zr // Materials Science and Engineering C – 2005. – V. 25 – P. 370–376.

[83] L. Le Gu´ehennec, A. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amouriq Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration // Dental Materials – 2007. – V. 23. – P. 844–854.

[84] A. Fukuda, M. Takemoto, T. Saito, S. Fujibayashi, M. Neo, S. Yamaguchi, T. Kizuki, T. Matsushita, M. Niinomi, T. Kokubo, T. Nakamura Bone bonding bioactivity of Ti metal and Ti–Zr–Nb–Ta alloys with Ca ions incorporated on their surfaces by simple chemical and heat treatments // Acta Biomaterialia. – 2011. – V. 7. – p. 1379–1386.

[85] S.J. Li, R. Yang, M. Niinomi, Y.L. Hao, Y.Y. Cui Formation and Growth of Calcium Phosphate on the Surface of Oxidized Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy // Biomaterials. – 2004. – V. 25. – p. 2525–2532.

[86] Zi Fei Yin, Long Wu, Hua Gui Yang and Yong Hua Su Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide // Physical Chemistry Chemical Physics – 2013. – V. 15. – P. 4844–4858.

[87] Laís T. Duarte, Sonia R.Biaggio, Romeu C.Rocha-Filho, Nerilso Bocchi Surface characterization of oxides grown on the Ti–13Nb–13Zralloy and their corrosion protection // Corrosion Science – 2013. – V. 72. – P. 35–40.

[88] Elvira De Giglio, Stefania Cometa, Cosima-Damiana Calvano, Luigia Sabbatini, Pier Giorgio Zambonin, Silvia Colucci, Adriana Di Benedetto, Graziana Colaianni A new titanium biofunctionalized interface based on poly (pyrrole-3-acetic acid) coating: proliferation of osteoblast-like cells and future perspectives // J Mater Sci: Mater Med. – 2007. – V. 18. – P. 1781–1789.

[89] Tadashi Kokubo, Hyun-Min Kim, Masakazu Kawashita Novel bioactive materials with different mechanical properties // Biomaterials – 2003. – V. 24. – P. 2161–2175.

[90] Salih Durdu, Ömer Faruk Deniz, Isıl Kutbay, Metin Usta Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation // Journal of Alloys and Compounds – 2013. – Issue. 551. – P. 422–429.

[91] Sergey V. Dorozhkin and Matthias Epple Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates // Angew. Chem. Int. Ed – 2002. – V. 41 – P. 3130–3146.

[92] M. Browne, P.J. Gregson Effect of mechanical surface pretreatment on metal ion release // Biomaterials – 2000. – V. 21. – P. 385–392.

[93] Marco Antonio Lopez-Heredia, P. Weiss, P. Layrolle An electrodeposition method of calcium phosphate coatings on titanium alloy // J Mater Sci: Mater Med – 2007. – V. 18. – P. 381–390.

[94] Zijian Li, Xunan Gu, Siquan Lou, Yufeng Zheng The development of binary MgCa alloys for use as biodegradable materials within bone // Biomaterials – 2008. – V. 29. – P. 1329–1344.

[95] Mark P. Staiger, Alexis M. Pietak, Jerawala Huadmai, George Dias Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review // Biomaterials – 2006. – V. 27 – P. 1728–1734.

[96] S. González, E. Pellicer, J. Fornell, A. Blanquer, L. Barrios, E. Ibáñez, P. Solsona, S. Suriñach, M.D. Baró, C. Nogués, J. Sort Improved mechanical performance and delayed corrosion phenomena in biodegradable Mg–Zn–Ca alloys through Pd-alloying // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials – 2012. – V. 6. – P. 53–62.

[97] T. Li, H. Zhang, Y. He and X. Wang Comparison of corrosion behavior of Mg–1.5Zn–0.6Zr and AZ91D alloys in a NaCl solution // Materials and Corrosion – 2015. – V. 66. – Issue 1. – P. 7–15.

[98] Barbara D. Bovan, Thomas W. Hummert, David D. Dean and Zvi Schwartz Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response // Biomaterials –1996. – V. 17 – P. 137–146.

[99] Mukta Kulkarni, Anca Mazare, Patrik Schmuki, Aleš Iglič Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications // Nanomedicine – 2014. –P. 111–136.

[100] Rickard Brånemark, Lena Emanuelsson, Anders Palmquist, Peter Thomsen Bone response to laser-induced micro- and nano-size titanium surface features // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine – 2011. –V. 7. – P. 220–227.

[101] Gaggl A, Schultes G, Muller WD, Karcher H. Scanning electron microscopical analysis of laser-treated titanium implant surfaces A comparative study // Biomaterials –2000. – V. 21. – Issue 10. – P. 1067–1073.

[102] A. R. Ebrahimi, F. Zarei, R. A. Khosroshahi Effect of thermal oxidation process on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy // Surface & Coatings Technology – 2008. – V. 203. – P. 199–203.

[103] M.V. Diamanti, M.P. Pedeferri Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation // Corrosion Science – 2007. – V. 49. – P. 939–948.

[104] Young-Taeg Sul, Carina B. Johansson, Yongsoo Jeong, Tomas Albrektsson The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes // Medical Engineering & Physics – 2001. – V. 23. – P. 329–346.

[105] 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 – 2014. – V. 23 – P. 2677–2681.

[106] Y. S. Zhukova, Y. 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 – 2014. – Issue 586 – P.535–538.

[107] I. Gurappa Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions // Materials Characterization – 2002. – V. 49. – P. 73–79.

[108] D. Raducanu, E. Vasilescu, V. D. Cojocaru, I. Cinca, P. Drob, C. Vasilescu, S.I. Drob Mechanical and corrosion resistance of a new nanostructured Ti–Zr–Ta–Nb alloy // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials – 2011. – V. 4. – P. 1421–1430.

[109] Brett Russell Levinea, Scott Sporer, Robert A. Poggie, Craig J. Della Valle, Joshua J. Jacobs Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery // Biomaterials – 2006. – V. 27. – P. 4671–4681.

[110] Prof. Dr. Donald M. Brunette, Prof. Dr. Pentti Tengvall, Dr. Marcus Textor, Prof. Dr. Peter Thomsen Titanium in Medicine – 2001. – P. 1019.

[111] J. D. Bobyn, G. J. Stackpool, S. A. Hacking, M. Tanzer, J. J. Krygier Characteristics of bone ingrowth and interface mechanics of a new porous tantalum biomaterial // The Journal of Bone & Joint Surgery – 1999. – V. 81-B – P. 907–914.

[112] B. Vamsi Krishna, Susmita Bose, Amit Bandyopadhyay Low stiffness porous Ti structures for load-bearing implants // Acta Biomaterialia – 2007. – V. 3 – P. 997–1006.

[113] R. Nicula, F. Luthen, M. Stir, B. Nebe, E. Burkel Spark plasma sintering synthesis of porous nanocrystalline titanium alloys for biomedical applications // Biomolecular Engineering – 2007. – V. 24. – P. 564–567.

[114] Masaaki Nakaia, Mitsuo Niinomi, Toshikazu Akahori, Harumi Tsutsumi, Shinichi Itsuno, Naoki Haraguchi, Yoshinori Itoh, Tadashi Ogasawara, Takashi Onishi, Taku Shindoh Development of biomedical porous titanium filled with medical polymer by in-situ polymerization of monomer solution infiltrated into pores // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials – 2010. – V. 3. – Issue 1. – P. 41–50.

[115] David C. Dunand Processing of Titanium Foams // Advanced Engineering Materials – 2004. – V. 6. – Issue 6. – P. 369–376.

[116] Manufacturing, Structure Control, and Functional Testing of Ti–Nb-Based SMA for Medical Application S. Prokoshkin1 • V. Brailovski2 • S. Dubinskiy1 • Y. Zhukova1 • V. Sheremetyev1 • A. Konopatsky1 • K. Inaekyan.

[117] V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, Maxime Gauthier, Karine Inaekyan, S. Dubinskiy, Mikhail I. Petrzhik, M. Filonov: Mat. Sci. and Eng. C 31(3) (2011) 643–657.

[118] Шпаков П. С., Попов В. Н. Математическая обработка результатов измерений.–М.:Недра. 2003.– 268 с.

[119] Cabrera N., Mott N.F. // Reports on Progress in Physics. – 1949. – V. 5. – p. 163.

[120] Hauffe K., Ilschner B. // Ber. Bunsenges. phys. Chem.– 1954. – V. 58. – p. 382.